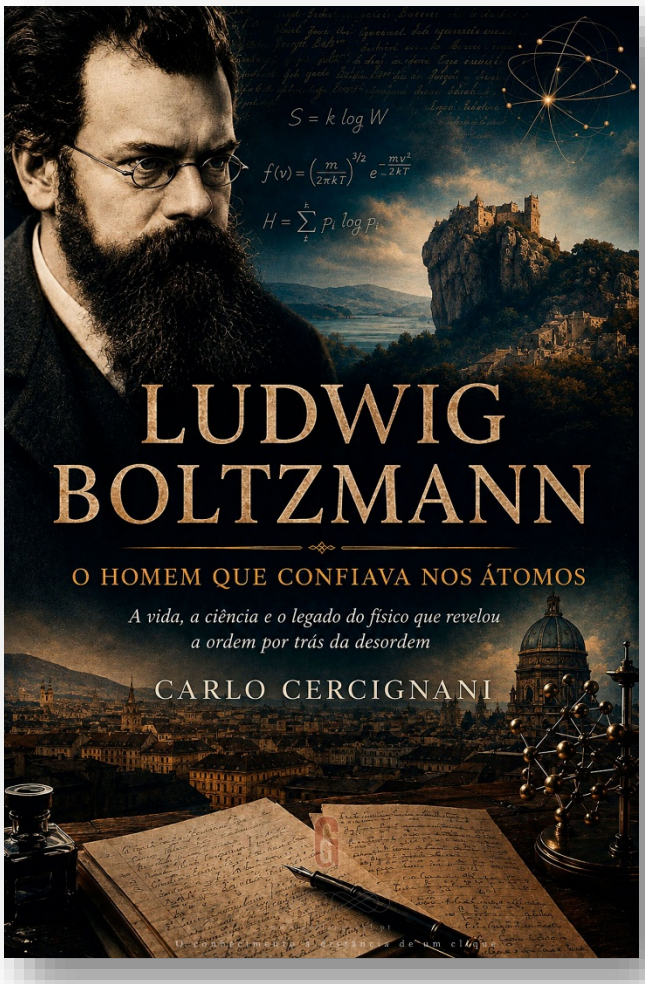
LUDWIG BOLTZMANN

O Homem Que Confiava Nos Átomos



Autor: Carlo Cercignani

Edição e Preparação Digital: Gullan Greyl

Edição original: Ludwig Boltzmann, The Man Who Trusted Atoms, 1998.

Edição portuguesa concluída em 28-09-2026

Livroteca Gullan Greyl

Sinopse

No final do século XIX, quando a existência dos átomos ainda era contestada por alguns dos maiores nomes da ciência europeia, Ludwig Boltzmann escolheu confiar no invisível. A partir do movimento incessante de partículas que ninguém podia observar diretamente, construiu uma nova ponte entre o mundo microscópico e a realidade quotidiana — e mostrou que calor, equilíbrio, entropia e irreversibilidade podiam ser compreendidos através das leis da probabilidade.

Carlo Cercignani acompanha esse percurso desde a juventude de Boltzmann e os seus anos de formação até às grandes batalhas científicas que marcaram a sua vida. Entre Maxwell, Mach, Ostwald, Planck, Gibbs e Einstein, emerge um físico que ajudou a transformar a mecânica clássica e a preparar o terreno para a física do século XX, ao mesmo tempo que defendia uma conceção profundamente original da ciência, das teorias e do próprio conhecimento.

Mas este é também o retrato de um homem extraordinariamente sensível, inquieto e contraditório: professor brilhante, amante da música, da literatura e da natureza, viajante incansável e polemista apaixonado, alternando períodos de entusiasmo criativo com crises profundas. A luta para fazer compreender as suas ideias atravessa o livro lado a lado com a luta interior de um homem cuja vida terminaria tragicamente pouco antes de muitas das suas convicções receberem confirmação decisiva.

Ludwig Boltzmann — O Homem Que Confiava nos Átomos é, assim, mais do que a biografia de um grande físico. É a história de uma mudança de visão: do universo regido apenas por certezas mecânicas para um mundo onde probabilidade, estatística, entropia e tempo revelam uma ordem mais subtil — e onde a desordem aparente se torna uma das chaves para compreender a própria natureza.

Esta tradução foi depurada segundo o princípio:
“Afinar o Instrumento sem Alterar a Melodia”
com apoio de Inteligência Artificial enquanto sistema de amplificação,
organização e clarificação cognitiva.
O objetivo não foi apenas traduzir, mas tornar o texto mais claro, coerente,
imersivo e diretamente experienciável, sem alterar a sua essência.

Gullan Greyl

Não se trata de saber mais,
mas de ver melhor



Ludwig Boltzmann aos 58 anos, quando era professor em Viena.

À minha filha Ana,
que me ajudou a decifrar o denso alemão de Boltzmann.

Índice

Prefácio — Roger Penrose 1
Prefácio 4
Agradecimentos das Figuras 7
Introdução 9
CAPÍTULO 1 15
Uma breve biografia de Ludwig Boltzmann 15
1. Juventude e Anos Felizes 15
2. A Crise 47
3. Inquietação 52
4. Debates Científicos e Viagens 63
5. O Destino Trágico de Um Grande Cientista 77
6. Boltzmann Como Professor 83
7. Boltzmann e as Invenções 85
8. Ludwig Boltzmann e o Seu Tempo 89
9. Um Poema de Ludwig Boltzmann 106
10. A Personalidade de Boltzmann 110
CAPÍTULO 2 114
A Física Antes de Boltzmann 114
1. De Galileu e Newton às Primeiras Teorias Atómicas 114
2. As Primeiras Ligações Entre Calor e Energia Mecânica 128
3. A Primavera da Termodinâmica 136
4. Eletricidade e Magnetismo 151
CAPÍTULO 3 167
A Teoria Cinética Antes de Boltzmann 167
1. As Primeiras Teorias Cinéticas 167
2. Os Primórdios da Teoria Cinética Moderna e o Problema da Justificação da Segunda Lei 192
CAPÍTULO 4 207
A Equação de Boltzmann 207
1. Irreversibilidade e Teoria Cinética 207
2. O Grande Artigo de 1872 213
3. Uma Crítica à Abordagem de Boltzmann 230
CAPÍTULO 5 238

Irreversibilidade Temporal e o Teorema H 238
1. Introdução 238
2. O Paradoxo de Loschmidt 241
3. Recorrência de Poincaré e Paradoxo de Zermelo 248
4. A Resolução Física e Matemática dos Paradoxos 255
5. A Seta do Tempo e o Universo em Expansão 273
6. A Irreversibilidade é Objetiva ou Subjetiva? 283
7. Observações Finais 300
CAPÍTULO 6 305
A Relação de Boltzmann e a Interpretação Estatística da Entropia 305
1. A Interpretação Probabilística da Termodinâmica 305
2. Utilização Explícita da Probabilidade Num Gás com Energias Discretas 308
3. A Energia é Contínua 322
4. A Chamada Curva H 330
CAPÍTULO 7 346
Boltzmann, Gibbs e a Mecânica Estatística de Equilíbrio 346
1. Introdução 346
2. Um Grande Cientista Americano do Século XIX: Josiah Willard Gibbs 349
3. Por Que Razão a Mecânica Estatística é Habitualmente Atribuída a Gibbs e Não a Boltzmann? 366
4. O Tratado de Gibbs 371
5. Cientistas Franceses sobre Mecânica Estatística 381
6. O Problema da Tendência para o Equilíbrio e a Teoria Ergódica 385
7. Planck e a Mecânica Estatística 395
CAPÍTULO 8 401
O Problema das Moléculas Poliatómicas 401
1. O Problema dos Calores Específicos 401
2. O Teorema H para Moléculas Poliatómicas 403
3. Novamente os Calores Específicos 407
4. As Ideias de Boltzmann sobre os Calores Específicos e os Contributos do Século XX . 411
CAPÍTULO 9 418
As Contribuições de Boltzmann para Outros Ramos da Física 418
1. A Verificação Experimental da Teoria Eletromagnética de Maxwell por Boltzmann 418
2. Boltzmann Lança as Bases da Mecânica Hereditária 420
3. Regresso ao Eletromagnetismo 424

4. Uma Verdadeira Pérola da Física Teórica 426
5. Matemática e Fundamentos da Mecânica 430
CAPÍTULO 10 445
Boltzmann como Filósofo 445
1. Um Realista, mas Não Ingénuo 445
2. Leis do Pensamento e Conceitos Científicos 466
3. Ética, Estética, Religião 475
4. Filosofia da Ciência 483
5. As Conceções de Boltzmann Acerca das Revoluções Científicas 497
6. A Formação Filosófica de Boltzmann 502
7. Terá Boltzmann Abandonado o Realismo? 507
CAPÍTULO 11 523
Boltzmann e os Seus Contemporâneos 523
1. Os Contatos entre Boltzmann e os Seus Colegas 523
2. Maxwell 524
3. Lorentz 531
4. Boltzmann e os Energetistas 537
5. Planck 557
6. Estudantes e Colegas Mais Jovens 560
CAPÍTULO 12 568
A Influência das Ideias de Boltzmann na Ciência e na Tecnologia do Século XX 568
1. Movimento Browniano 568
2. Entra Einstein 572
3. Radiação de Corpo Negro 576
4. Einstein Novamente 586
5. O Papel das Ideias de Boltzmann durante o Século XX 594
Epílogo 603
LUDWIG BOLTZMANN 605
«A Viagem de um Professor Alemão ao Eldorado» 605
— por Ludwig Boltzmann 605
APÊNDICES 679
Apêndice 3.1 680
Cálculo da Pressão num Gás Rarefeito 680
Apêndice 4.1 689
A Equação de Liouville 689

Apêndice 4.2 700
Cálculo do Efeito das Colisões de Uma Partícula com Outra 700
Apêndice 4.3 707
A Hierarquia BBGKY 707
Apêndice 4.4 717
A Hierarquia de Boltzmann e a Sua Relação com a Equação de Boltzmann 717
Apêndice 4.5 724
A Equação de Boltzmann no Caso Homogéneo Isotrópico 724
Apêndice 5.1 728
Invariantes de Colisão 728
Apêndice 5.2 743
A Desigualdade de Boltzmann e a Distribuição Maxwelliana 743
Apêndice 5.3 749
O Teorema H 749
Apêndice 5.4 762
O Modelo da Ampulheta 762
Apêndice 6.1 772
Verosimilhança de uma Distribuição 772
Apêndice 7.1 786
A Distribuição Canónica para Estados de Equilíbrio 786
Apêndice 8.1 802
O Teorema H para Moléculas Poliatómicas Clássicas 802
Apêndice 8.2 814
O Problema da Equipartição 814
Apêndice 9.1 827
A Lei de Stefan–Boltzmann 827
Apêndice 9.2 831
A Lei de Wien 831
Notas de Referência 836

LUDWIG BOLTZMANN

O Homem Que Confiava Nos Átomos

Carlo Cercignani

Prefácio — Roger Penrose

A imagem hoje corrente da matéria, tal como nos é apresentada pela física contemporânea, diz-nos que os materiais macroscópicos comuns são constituídos por átomos. Embora os elementos essenciais desta imagem remontem aos primeiros tempos da Grécia antiga, a sua aceitação generalizada é surpreendentemente recente. A partir de meados do século XIX, um número gradualmente crescente de físicos começou, de facto, a aceitar a realidade dos átomos, mas continuavam a existir muitos que encaravam esta «hipótese atómica» apenas como uma ficção conveniente, sem correspondência com qualquer realidade genuína a nível submicroscópico.

Ainda assim, esta «hipótese» permitia deduzir certas propriedades macroscópicas — não evidentes — das substâncias. Em princípio, conhecer as leis que regem os átomos individuais fornece um meio de deduzir as propriedades globais dos materiais. Contudo, não existe qualquer procedimento minimamente exequível que permita calcular o comportamento de um corpo macroscópico a partir de um cálculo detalhado dos movimentos de todos os átomos que o constituem. O número de átomos que compõem qualquer sistema macroscópico comum é demasiado elevado. Um centímetro cúbico de ar, por exemplo, contém cerca de 10^{19} átomos. Assim, para deduzir como deve comportar-se um material macroscópico, de acordo com a nossa imagem corrente, torna-se necessário recorrer a argumentos estatísticos. As leis que regem o comportamento macroscópico são obtidas através da formação de médias estatísticas adequadas dos parâmetros físicos dos átomos individuais. Estes procedimentos começavam a ser desenvolvidos por vários físicos na segunda metade do século XIX, mas a figura de maior destaque entre eles foi Ludwig Boltzmann.

Boltzmann constitui uma ligação entre dois outros grandes físicos teóricos: James Clerk Maxwell, no século XIX, e Albert Einstein, no século XX. Maxwell, mais conhecido pela descoberta das leis que regem os campos elétrico e magnético e a luz, foi o primeiro a encontrar a fórmula para a distribuição de probabilidades das velocidades das partículas num gás em equilíbrio; mas foi Boltzmann quem derivou a equação que rege a evolução dinâmica dessa distribuição de probabilidades, segundo a qual o estado de um gás, não necessariamente em equilíbrio, efetivamente se transforma. As ideias de Boltzmann foram centrais para a análise posterior de Max Planck sobre a radiação de corpo negro, na viragem

do século, na qual este introduziu o quantum de ação, disparando assim o tiro de partida da revolução quântica. Em 1905, Einstein não só retomou esta ideia e a desenvolveu — mostrando, na prática, que a «hipótese atómica» se aplicava até à própria luz — como foi também influenciado pelos conceitos de Boltzmann em dois dos seus outros célebres artigos desse ano: num deles apresentou um método para determinar dimensões moleculares; no outro explicou a natureza do movimento browniano, pelo qual pequenas partículas suspensas num fluido se movem irregularmente devido ao impacto das moléculas que constituem o próprio fluido. Ambos os artigos forneceram enorme apoio à «hipótese atómica», conduzindo à confiança que hoje depositamos nesta imagem da realidade.

A equação de Boltzmann foi também matematicamente importante por ter sido a primeira equação a descrever a evolução temporal de uma probabilidade. Mas foi igualmente fundamental noutros aspetos. Abriu questões profundas de significado físico — e até de profundo interesse filosófico — algumas das quais continuam apenas parcialmente resolvidas ainda hoje. Com efeito, ao contrário das equações dinâmicas subjacentes que regem as próprias partículas constituintes, a equação de Boltzmann não permanece inalterada quando se inverte a direção do tempo. A assimetria temporal da equação de Boltzmann surge como um aspeto da segunda lei da termodinâmica, segundo a qual a entropia de um sistema fora do equilíbrio aumenta com o tempo. Num sentido aproximado, «entropia» significa «desordem»; assim, a segunda lei diz-nos, grosso modo, que a ordem de um sistema está continuamente a diminuir. Mas outra contribuição fundamental de Boltzmann consistiu precisamente em conferir rigor à própria noção de entropia, identificando-a com um múltiplo específico do logaritmo do volume no espaço de fases definido pelos parâmetros macroscópicos que especificam o estado do sistema. Deste modo, Boltzmann mostrou como a segunda lei podia tornar-se suscetível de tratamento matemático preciso.

Como pode surgir uma equação dinâmica assimétrica no tempo, descrevendo o comportamento global de um sistema macroscópico, quando todas as partículas que o constituem obedecem a leis simétricas no tempo? Boltzmann refletiu profundamente sobre estas questões, enfrentando numerosas críticas dos seus contemporâneos, e percebeu — corretamente — que a origem da assimetria tinha de ser procurada num estado extremamente especial do passado remoto e, em última análise, nas suas raízes cosmológicas. Contudo, praticamente nada se sabia sobre cosmologia no tempo de Boltzmann, pelo que ele não estava em posição de levar essa parte do argumento muito mais longe, salvo pela introdução

de algumas ideias intrigantes, embora especulativas. Estas questões permanecem muito vivas hoje, quando já se conhece bastante sobre a natureza espacial e temporal global do universo real; com efeito, dizem-nos algo de muito significativo sobre a natureza da origem do universo no «Big Bang» e sobre os princípios físicos, ainda desconhecidos, que terão desempenhado um papel importante nesse momento crucial.

Qual é, atualmente, o estatuto da «hipótese atómica» à qual Boltzmann se dedicou com tanta convicção? Embora esta seja, de facto, a imagem hoje aceite da natureza submicroscópica da matéria comum, existe agora uma complicação adicional, introduzida precisamente pela teoria quântica para cujo nascimento as ideias de Boltzmann funcionaram como uma espécie de parteira involuntária. As partículas quânticas não são semelhantes às partículas clássicas em vários aspetos. A estatística a que obedecem é subtilmente diferente da de Boltzmann, aplicável à situação clássica em que se permite que cada partícula possua a sua própria identidade. Além disso, as partículas quânticas não têm posições ou velocidades definidas de forma única, e os conjuntos de partículas têm, rigorosamente falando, de ser tratados como um todo holístico — «entrelaçado» — e não como uma coleção de indivíduos, cada um com um estado próprio. Do mesmo modo, a distinção entre um campo contínuo e uma coleção de partículas individuais está longe de ser tão nítida como era na imagem clássica, tal como os tratamentos de Planck e Einstein da radiação de corpo negro começavam já a revelar. À luz destas características, é notável que a imagem atómica «clássica» de Boltzmann funcione tão extraordinariamente bem em condições normais. Parece-me que continuam a existir, a este respeito, questões importantes por resolver.

Ainda assim, o próprio Boltzmann não era dogmático ao ponto de se agarrar a uma única imagem das coisas em detrimento de todas as outras. É difícil imaginar que o pudesse ter sido, tendo em conta as incertezas e a inquietação do seu caráter, particularmente manifestas nos últimos anos da sua vida, e a profundidade daquela sensibilidade que o conduziu ao seu trágico fim.

Carlo Cercignani oferece-nos aqui um relato extremamente fascinante e autorizado da vida de Boltzmann e da sua influência científica, bem como dos efeitos que os seus contemporâneos tiveram sobre ele e dos que ele exerceu sobre eles. Trata-se de um testemunho de enorme valor sobre uma época importante da história da ciência.

Roger Penrose

Prefácio

Neste livro procurei apresentar a vida e a personalidade de Ludwig Boltzmann, a sua obra científica e filosófica, bem como o meio em que viveu e os contactos que manteve com outros grandes cientistas do seu tempo. Esta tarefa, que parece ultrapassar as capacidades de uma só pessoa — sobretudo quando esta não se dedica profissionalmente à história da ciência — , tornou-se possível graças ao facto de o tema ter atraído numerosos cientistas e historiadores da ciência. Consultei os seus estudos, que serão citados sempre que necessário, para aqueles que desejem aprofundar o assunto e estabelecer as devidas comparações. A responsabilidade pela forma como o material é aqui apresentado é, naturalmente, minha.

Boltzmann surge como uma figura singular na história da ciência. Foi reconhecido pelos seus contemporâneos como um grande cientista, mas teve de lutar pelas suas ideias, que foram alvo de críticas severas. Muitas vezes, isso deveu-se à sua falta de precisão na explicitação dos pressupostos de que partia e até ao facto de um cientista verdadeiramente inovador nem sempre se aperceber de quanto se está a afastar das teorias aceites. As revoluções científicas realizam-se frequentemente de modo bastante conservador. Só a posteridade as reconhece como revoluções.

É notável que, salvo algumas exceções, os artigos científicos de Boltzmann não tenham sido traduzidos para inglês, ao passo que esse trabalho foi realizado para outros cientistas de importância igual ou menor. Por essa razão, grande parte da obra de Boltzmann é conhecida através da apresentação de terceiros, nem sempre fiel. No entanto, foi ele quem mais contribuiu para estabelecer o facto de que existe uma estrutura microscópica, atómica, subjacente aos corpos macroscópicos. O seu trabalho influenciou profundamente a física moderna, em particular através dos trabalhos de Planck sobre os quanta de luz e de Einstein sobre o movimento browniano. Assim, não parece exagerado considerar Boltzmann como a ligação entre a física dos séculos XIX e XX.

Hoje, esta circunstância é reconhecida. Boltzmann esteve no centro de uma revolução científica e tinha razão em muitas questões cruciais. Ainda assim, quando o seu nome é mencionado, surge frequentemente acompanhado pelo eco das críticas dos seus contemporâneos. As respostas que deu a essas críticas eram cristalinas do ponto de vista da física do seu tempo e permanecem, no essencial, corretas. Os seus resultados fundamentais,

quando devidamente compreendidos, podem também ser formulados sob a forma de teoremas matemáticos. Alguns já foram demonstrados; outros permanecem ainda ao nível de conjeturas plausíveis, mas não demonstradas.

Com o passar do tempo, naturalmente, a visão cultural do mundo modifica-se. Aquilo que uma geração considera um problema ou uma solução não é interpretado da mesma maneira pela geração seguinte. O mesmo poderá aplicar-se às ideias de Boltzmann; certamente, Boltzmann não previu a mecânica quântica nem a relatividade geral, mas tinha plena consciência de que havia problemas por compreender melhor tanto na teoria atómica como na mecânica clássica. Algumas passagens dos seus tratados parecem verdadeiras profecias de desenvolvimentos futuros.

As descobertas de Boltzmann têm importância tanto conceptual como prática. Apesar disso, por vezes fala-se delas como se fossem problemas de filosofia. É verdade que Boltzmann também foi filósofo, como veremos no Capítulo 10 deste livro, mas não filosofava acerca da sua própria obra científica. Preferia discutir os problemas fundamentais da teoria geral do conhecimento e da filosofia da ciência. Em particular, antecipou a teoria das revoluções científicas de Kuhn e propôs uma teoria do conhecimento baseada na teoria da evolução de Darwin.

Parece, contudo, que os ensinamentos fundamentais de Boltzmann estão hoje esquecidos. A maioria das pessoas — incluindo cientistas — conhece o seu trabalho científico apenas através de fontes secundárias e chega mesmo a escrever livros nos quais os seus resultados mais claros surgem envoltos numa aura de mistério. Segundo uma visão bastante difundida, para alguns filósofos nada é melhor do que certas ideias obscuras, mas misteriosas, que na realidade não interessam a ninguém e que certamente não podem ser testadas, pois deixam assim amplo espaço para argumentações engenhosas. Isso, porém, não deveria acontecer entre cientistas e filósofos seriamente interessados em conceitos e teorias científicas.

Quanto ao estilo, este livro possui um caráter duplo: o texto principal praticamente não contém equações e foi escrito para leitores que não são especialistas em mecânica estatística. Alguns capítulos, contudo, incluem apêndices que aprofundam determinados aspetos técnicos do tema, em particular os relacionados com a equação de Boltzmann. Este material, colocado no final do volume, poderá tornar o livro útil como manual para um curso

— ou parte de um curso — de mecânica estatística abordada de uma perspetiva histórica, mas rigorosa; naturalmente, nesse caso alguns capítulos poderão ser omitidos.

Ao longo de todo o livro procurei evitar ambiguidades, como infelizmente acontece por vezes em muitas apresentações destinadas ao grande público. Por outras palavras, procurei evitar aquelas frases que parecem muito profundas, mas que, quando submetidas a uma análise mais séria, revelam possuir um duplo significado: um deles é correto, mas trivial; o outro parece profundo, mas infelizmente não é verdadeiro. Esta opção poderá tornar a leitura mais exigente, mas espero que o esforço do leitor seja recompensado pela possibilidade de compreender as perspetivas de um dos grandes cientistas que moldaram a nossa compreensão da natureza.

Quero agradecer à neta de Ludwig Boltzmann, Senhora Ilse Fasol-Boltzmann, e ao seu neto, Professor Dieter Flamm, pela autorização para reproduzir fotografias e caricaturas provenientes dos livros que editaram, citados, respetivamente, como referências 1 e 2 do Capítulo 1.

Quero igualmente agradecer aos colaboradores do escritório de Colónia da Oxford University Press e, em particular, a Sönke Adlung, pela ajuda e pelo incentivo constantes durante a preparação deste volume.

Milão
Setembro de 1997
Carlo Cercignani

Agradecimentos das Figuras

FIG. 1.1. Ludwig Boltzmann aos 24 anos, quando era docente em Viena.
(Cortesia do Professor Dieter Flamm.)

FIG. 1.2. Ludwig Boltzmann aos 31 anos, quando era Professor em Viena e se dedicava à explicação do paradoxo de Loschmidt.
(Cortesia do Professor Dieter Flamm.)

FIG. 1.3. Ludwig Boltzmann e a sua família em 1886. As crianças são, da esquerda para a direita, Henriette, Ida, Ludwig e Arthur.
(Cortesia da Dra. Ilse Fasol-Boltzmann.)

FIG. 1.4. A quinta de Oberkroisbach, onde Boltzmann e a sua família viveram enquanto ele era Professor em Graz.
(Cortesia da Dra. Ilse Fasol-Boltzmann.)

FIG. 1.5. A lápide de Ludwig Boltzmann, com a fórmula que relaciona a entropia e a probabilidade, designada por Einstein como **princípio de Boltzmann**.
(Cortesia do Professor Dieter Flamm.)

FIG. 1.6. Ludwig Boltzmann aos 40 anos, quando era Professor em Graz e estudava a termodinâmica da radiação, bem como aquilo que mais tarde viria a ser conhecido, a partir de Gibbs, como teoria dos ensembles.
(Cortesia da Dra. Ilse Fasol-Boltzmann.)

Frontispício e FIG. 1.7. Ludwig Boltzmann aos 58 anos, quando era Professor em Viena.
(Cortesia da Zentralbibliothek für Physik, em Viena.)

FIG. 1.8. Ludwig Boltzmann a dar uma aula na Califórnia, tal como imaginado numa caricatura de K. Przibram.
(Cortesia do Professor Dieter Flamm.)

FIG. 1.9. Vista de Duino, com o Castelo Novo e o Castelo Velho.
(De: August Selb, *Memorie di un viaggio pittorico nel littorale austriaco*, A. A. Tischbein, Trieste, 1842.)

FIG. 1.10. Caricatura de K. Przibram mostrando Ludwig Boltzmann durante uma aula. (Cortesia do Professor Dieter Flamm.)

FIG. 9.1. Boltzmann a aplicar os princípios e as equações fundamentais da mecânica, tal como representado numa caricatura de K. Przibram.
(Cortesia do Professor Dieter Flamm.)

FIG. 10.1. Boltzmann a refletir sobre os princípios da filosofia, tal como representado numa caricatura de K. Przibram.
(Cortesia do Professor Dieter Flamm.)

Introdução

A existência de processos irreversíveis é bem conhecida da vida quotidiana: não podemos recuar no tempo. Isto aplica-se não apenas aos seres vivos, mas também aos objetos de dimensões macroscópicas com que habitualmente lidamos. Toda a gente se ri quando um filme é projetado ao contrário, e não apenas porque as pessoas passam então a andar para trás. Imagine-se um filme em que uma chávena de café cai de uma mesa, se parte em pedaços e espalha o conteúdo pelo chão, e pense-se no que se veria se o filme fosse passado ao contrário. Não me alongarei neste exemplo, uma vez que um outro semelhante, datado de 1874 e devido a Sir William Thomson (Lord Kelvin), é citado em pormenor no Capítulo 5.

O facto estranho é que todas as leis fundamentais da física são simétricas relativamente à inversão da seta do tempo; a chávena que se recompõe a partir dos fragmentos, recupera o café do chão e salta de novo para cima da mesa não viola qualquer lei da mecânica.

O homem que apresentou pela primeira vez uma explicação convincente para este paradoxo foi o físico austríaco Ludwig Boltzmann. Boltzmann nasceu em Viena, em 1844, e suicidou-se em Duino, em 1906. Foi uma das figuras principais no desenvolvimento da teoria atómica da matéria. A sua fama ficará para sempre associada a duas contribuições fundamentais para a ciência: a interpretação do conceito de entropia como uma medida matematicamente bem definida daquilo a que se pode chamar a «desordem» dos átomos, e a equação apropriadamente conhecida como equação de Boltzmann. Esta equação descreve as propriedades estatísticas de um gás constituído por moléculas e é, do ponto de vista histórico, a primeira equação alguma vez formulada para reger a evolução temporal de uma probabilidade.

A partir desta equação, Boltzmann conseguiu derivar uma demonstração da irreversibilidade dos fenómenos macroscópicos. É a diferença de escala entre, por um lado, os objetos que observamos na vida quotidiana e, por outro, as moléculas, que explica essa irreversibilidade através das leis da probabilidade. De facto, uma enorme coleção de moléculas possui um número incrivelmente elevado de interações — colisões — numa dinâmica que ocorre ao longo de distâncias extremamente pequenas, digamos, da ordem de um milionésimo de milímetro. Existe um número imenso de sequências possíveis de interações — com diferenças imperceptíveis entre elas — que descrevem a queda e a

fragmentação da chávena de café, ao passo que existe essencialmente uma única sequência que descreve o processo inverso, no qual qualquer diferença impercetível alteraria por completo todo o desenrolar do fenómeno. Nunca observamos certos acontecimentos estranhos, não porque sejam impossíveis — isto é, proibidos por alguma lei física —, mas apenas porque são extremamente improváveis.

Na física conhecida quando Boltzmann iniciou a sua carreira, o facto de não testemunharmos determinados fenómenos era atribuído à sua impossibilidade, sancionada pela famosa Segunda Lei da Termodinâmica. Hoje, seguindo Boltzmann, entendemos que esse princípio afirma apenas a extrema improbabilidade desses acontecimentos.

A medida termodinâmica do grau de probabilidade de um estado macroscópico é descrita pela variável anteriormente mencionada, chamada entropia, relacionada com a probabilidade do estado microscópico através de uma relação descoberta por Boltzmann. Esta relação, inscrita na sua lápide em Viena, não deve ser confundida com a equação de Boltzmann, referida acima. Em vez de se falar de probabilidade, pode falar-se da medida da desordem dos átomos, porque os estados desordenados equivalentes — para um determinado estado macroscópico — são muitíssimos e a probabilidade de ocorrer um deles é extremamente elevada.

A teoria de Boltzmann diz-nos que a entropia — isto é, a desordem ao nível atómico — do Universo tende sempre a aumentar.

Importa observar que uma boa compreensão da Segunda Lei da Termodinâmica está relacionada com a compreensão de como a vida é possível. O nosso metabolismo — da palavra grega *metabállein* —, isto é, a nossa troca com o mundo exterior, é frequentemente entendido como uma troca de matéria — e, em termos grosseiros, é-o de facto. Depois pensa-se na energia, nas famosas calorias. Na realidade, para uma criança em crescimento ou para um adulto que esteja a engordar, a troca de matéria é importante; e a troca de energia é importante para nos permitir caminhar e realizar outras atividades físicas, como o próprio ato de comer e a digestão. Mas o que trocamos para nos mantermos vivos? Não energia, que é consumida no trabalho ou no suor — frequentemente ao mesmo tempo —, mas entropia. Mais exatamente, entropia negativa; por outras palavras, eliminamos entropia para conservar o nosso estado bem ordenado — isto é, saudável.

De onde vem essa entropia negativa? Dos alimentos, isto é, dos animais ou das plantas — excluímos, para simplificar, medicamentos e alimentos produzidos artificialmente, nos quais a ordem é evidentemente introduzida pelo processo de produção. E de onde vem a entropia negativa dos alimentos? De outros alimentos, se se tratar de carne ou peixe. Mas, no fim, chegamos sempre às plantas. De onde vem a entropia negativa das plantas? A resposta é: do Sol, através da fotossíntese, que é a forma como as plantas «comem».

O Sol, essa fonte de energia concentrada a alta temperatura, irradia luz de baixa entropia, que é aproveitada pelas plantas. Boltzmann, numa comunicação apresentada numa sessão solene da Academia Imperial das Ciências em 29 de maio de 1886, descreveu este importante processo da seguinte forma:

> Entre o Sol e a Terra [...] a energia não está, de modo algum, distribuída segundo as leis da probabilidade [...]. A luta geral pela existência entre os seres vivos não é, portanto, uma luta por matérias-primas — que, para os organismos, são o ar, a água e o solo, todos eles abundantemente disponíveis — nem por energia, que existe em abundância em qualquer corpo sob a forma de calor — embora, infelizmente, não seja transformável —, mas uma luta pela entropia, que se torna disponível através da passagem da energia do Sol quente para a Terra fria. Para explorar essa transição tanto quanto possível, as plantas estendem a sua imensa superfície de folhas e obrigam a energia solar, antes de esta descer até à temperatura da Terra, a realizar... determinadas sínteses químicas... Os produtos dessa cozinha química constituem o objeto da luta do mundo animal.

Mas, poder-se-á dizer, se a entropia aumenta continuamente no Universo, então deve ter sido muito baixa no instante do Big Bang que deu origem ao próprio Universo. Parece que foi exatamente assim. Quando o Universo era uma pequena bola de fogo primordial, a ordem deve ter sido muito elevada e a entropia muito baixa. Roger Penrose — ver *The Emperor's New Mind*, Oxford University Press, 1989 — estimou a probabilidade de um estado tão ordenado em 10 elevado a menos 10 elevado a 123, $10^{-(10^{123})}$, isto é, o inverso de um número cujo número de algarismos é dado por 1 seguido de 123 zeros!

Embora as ideias de Boltzmann constituam os próprios fundamentos da nossa compreensão do Universo sempre que relacionamos a descrição microscópica com aquilo que vemos a olho nu e experienciamos todos os dias, continua a existir uma surpreendente

confusão, mesmo entre cientistas, quanto ao grau de rigor dessas ideias. Esta confusão, sem dúvida devida à originalidade da visão de Boltzmann — e também a algumas formulações obscuras nos seus primeiros artigos —, perpetua ainda hoje as objeções levantadas pelos seus contemporâneos. Na verdade, demonstrou-se que essas objeções não eram bem fundamentadas e que assentavam em mal-entendidos acerca daquilo que efetivamente fora afirmado. Atualmente, dispomos de teoremas matemáticos rigorosos que mostram o significado e a exatidão da visão de Boltzmann.

Quando estudamos questões tão profundas como aquelas que Boltzmann procurou sondar, percebemos que compreender as leis fundamentais da física, que regem os aspetos microscópicos da nossa conceção do mundo, não equivale a compreender os aspetos significativos da experiência quotidiana. A dimensão extremamente reduzida dos constituintes básicos da matéria é tal que não podemos obter imediatamente, a partir deles, uma imagem do mundo ao nível macroscópico. Existem hierarquias de estruturas, e em cada nível surgem novos conceitos. Mesmo que o mundo real seja constituído por átomos — ou por partículas ainda menores —, é demasiado difícil descrever o que acontece nesse mundo exclusivamente em termos desses constituintes básicos. O que podemos fazer é estabelecer uma ponte entre os vários níveis, de modo a formar uma imagem coerente; toda a obra de Boltzmann é uma obra-prima deste procedimento, isto é, de como construir, partindo dos átomos, uma descrição que explique a vida quotidiana.

Não surpreende, por isso, que hoje a equação de Boltzmann seja utilizada para fins práticos. Quando um engenheiro aeroespacial estuda a reentrada de um vaivém espacial, tem de ter em conta que a descrição do ar como meio contínuo, habitualmente adotada no projeto de aviões, deixa de ser válida nas regiões mais elevadas e rarefeitas da atmosfera, sendo necessário utilizar a descrição atomística fornecida pela equação de Boltzmann. Se quisermos estudar o movimento das partículas extremamente pequenas que poluem a nossa atmosfera, teremos novamente, devido às reduzidíssimas dimensões desses aerossóis, de abandonar o modelo tradicional do ar como contínuo e utilizar a equação de Boltzmann.

Modificações adequadas da mesma equação são utilizadas para estudar fenómenos importantes noutros domínios da tecnologia moderna: desde o movimento dos neutrões em reatores de fissão nuclear e das partículas carregadas nos futuros reatores de fusão, passando pela radiação produzida numa câmara de combustão, até ao movimento dos portadores de carga nos chips de dimensões submicrométricas hoje utilizados em

equipamentos eletrónicos, particularmente nos computadores. A ideia está também a estender-se a outros domínios com partículas de dimensões não tão reduzidas, como os materiais granulares e o tráfego rodoviário.

Boltzmann teria ficado satisfeito com estas aplicações tecnológicas. Interessava-se muito por tecnologia — em particular, previu a superioridade do avião sobre o dirigível — e, mais de uma vez, prestou um eloquente tributo ao papel da tecnologia no desenvolvimento da ciência, como se pode ver nas duas citações do Capítulo 12.

Boltzmann é também conhecido pela sua capacidade de divulgação científica. O seu livro *Populäre Schriften* apresenta, juntamente com esboços da vida do seu tempo, a sua própria conceção da natureza da ciência em geral e da física teórica em particular, num estilo simples e com numerosas manifestações do seu sentido de humor. Memorável, deste ponto de vista, é a sua longa descrição de uma viagem à Califórnia, em 1905, intitulada *Reise eines deutschen Professors ins Eldorado*. Entre outras coisas, conta aí as suas dificuldades em encontrar vinho: perguntar onde se podia encontrá-lo, diz ele, provocava o mesmo embaraço que, num país europeu, perguntar onde encontrar certas raparigas «cujo lema é: "Dá-me dinheiro, eu dou-te mel"». De forma mais sucinta, numa carta ao seu assistente Stefan Mayer, escreve: «O vinho quase se esconde como um estudante esconde o cigarro. É a isto que chamam liberdade.»

As suas conferências menos humorísticas e mais profundas constituíram o aspeto do seu pensamento que, juntamente com as suas próprias contribuições para a física teórica, atraiu a atenção dos membros do Círculo de Viena e de pensadores afins, como Wittgenstein. Como veremos, opunha-se à «filosofia idealista»; é interessante observar que Lenine cita com aprovação as ideias de Boltzmann, que se tornou assim um herói do materialismo científico na antiga União Soviética. O Capítulo 10 deste volume é dedicado às perspetivas filosóficas de Boltzmann.

Boltzmann encontrou muitas dificuldades em fazer com que a sua teoria fosse compreendida pelos seus contemporâneos; este tema surgirá repetidamente ao longo do livro. Contudo, o seu ponto de vista tem vindo a ser cada vez mais confirmado e exerceu uma influência essencial no desenvolvimento da física do século XX, sobretudo no trabalho de Planck e Einstein.

Em muitos aspetos, Boltzmann surge-nos como um pioneiro da física moderna e de uma visão moderna do conhecimento, na qual tudo parece desconexo e independente, autónomo e diferente, mas está, na realidade, subtilmente ligado por fios difíceis de agarrar. São esses fios que tornam o reducionismo verdadeiro e falso ao mesmo tempo e que sublinham a importância de todas as formas de conhecimento, da física à literatura, da química à psicanálise, ainda que enquadradas numa visão única, baseada numa cultura una que muitos grandes homens — entre os quais se deve contar Boltzmann — ajudaram a criar.

É essa a cultura necessária para compreender o mundo complexo em que vivemos, para evitar que lutemos contra fantasmas e moinhos de vento e para que possamos construir uma vida melhor para os nossos filhos e netos.

CAPÍTULO 1

Uma breve biografia de Ludwig Boltzmann

1. Juventude e Anos Felizes

Não sabemos por que razão Gottfried Ludwig Boltzmann, nascido em Berlim em 1770, se mudou ainda jovem para Viena, onde se tornou fabricante de caixas de música. Aí casou e teve um filho, Ludwig Georg, que se tornou funcionário fiscal e, em 1837, casou com Maria Pauernfeind, filha de um comerciante de Salzburgo. O filho mais velho de Ludwig Georg e Maria, Ludwig Eduard Boltzmann, nasceu em Viena a 20 de fevereiro de 1844. Viria a tornar-se um físico célebre. A noite do seu nascimento marcou a passagem da terça-feira de Carnaval para a Quarta-Feira de Cinzas, e Boltzmann costumava dizer que a data do seu nascimento explicava por que razão o seu temperamento podia mudar subitamente de uma grande felicidade para uma profunda depressão. Dois anos mais tarde nasceu um segundo filho, Albert; morreu de pneumonia quando frequentava o ensino secundário. Ludwig tinha também uma irmã, Hedwig. As três crianças foram batizadas e cresceram na religião católica romana, professada pela mãe, enquanto a ascendência paterna era protestante.

A educação elementar de Boltzmann decorreu em casa dos pais, sob a orientação de um professor particular. O salário do pai não

era elevado, mas era compensado pela fortuna da mãe; esta provinha, de facto, de uma família bastante rica — em Salzburgo ainda hoje existe uma Pauernfeindgasse (*Travessa Pauernfeind*) e até uma Pauernfeindstrasse[1] (*Rua Pauernfeind*). O pai teve de se mudar para Wels e, posteriormente, para Linz, onde Boltzmann iniciou os estudos no ginásio local. Era quase sempre o aluno mais destacado da turma e demonstrava um grande entusiasmo pela matemática e pelas ciências. Mais tarde, Boltzmann atribuiu a deterioração da visão, de que sofreu nos últimos anos da vida, às longas noites passadas a estudar à luz de velas. Em Linz teve também aulas de piano com Anton Bruckner. As aulas terminaram abruptamente quando a mãe do futuro cientista fez um comentário desfavorável ao facto de o mestre ter colocado o impermeável molhado em cima de uma cama. Apesar disso, Boltzmann continuou a tocar piano durante toda a vida, aperfeiçoando a sua técnica, e mais tarde costumava acompanhar o filho Arthur Ludwig, que tocava violino.

Quando Boltzmann tinha quinze anos, o pai morreu de tuberculose. Este acontecimento trágico deixou uma marca indelével no rapaz. Aos dezanove anos, o futuro físico matriculou-se na Universidade de Viena como estudante de matemática e física. O Instituto de Física fora fundado apenas catorze anos antes por Christian Doppler (1803–54), o conhecido descobridor do efeito Doppler. Devido a este efeito, a frequência do som altera-se com o movimento relativo da fonte em relação à pessoa que o ouve, como se experiencia habitualmente na mudança de altura do som emitido por um veículo em movimento quando este se aproxima e depois passa por nós. Um efeito análogo, também enunciado por Doppler,

ocorre na ótica, embora seja mais complexo devido aos efeitos relativísticos.

O instituto gozava de considerável autonomia dentro da Universidade de Viena. Andreas von Ettingshausen acabara de deixar o cargo de diretor a Josef Stefan (1835–93), que era ainda bastante jovem e viria mais tarde a tornar-se famoso pela descoberta experimental da relação entre o calor radiante e a temperatura. Stefan foi um dos poucos físicos não britânicos recetivos à ideia de ação local mediada por um campo, a nova abordagem ao eletromagnetismo desenvolvida por Maxwell a partir das intuições e experiências de Faraday (ver capítulo seguinte). Boltzmann apreciava especialmente o contato próximo que Stefan mantinha com os seus alunos. Muitos anos depois, no obituário de Stefan, escreveu a este respeito uma frase frequentemente citada:

> **Quando aprofundei os meus contatos com Stefan — e nessa altura eu ainda era estudante universitário —, a primeira coisa que ele fez foi entregar-me uma cópia dos artigos de Maxwell e, como naquela época eu não compreendia uma palavra de inglês, deu-me também uma gramática inglesa; eu já tinha recebido um dicionário do meu pai.**

Três anos depois de se matricular, Boltzmann obteve o doutoramento — já tinha publicado dois artigos. Poder-se-á perguntar qual era o tema da sua tese. A resposta é muito simples: antes de 1872–73, não existia tese no currículo dos estudos de filosofia da Universidade de Viena.

No ano seguinte, 1867, Boltzmann tornou-se Professor Assistente. Nessa altura tornou-se também amigo de Josef Loschmidt (1821–95), que já trabalhava no Instituto de Física. O instituto dispunha apenas de um pequeno laboratório numa casa situada no número 15 da Erdbergerstrasse, mas os seus membros estavam cheios de ideias. Sobre este pequeno grupo, Boltzmann escreveu mais tarde:

> **Erdberg permaneceu durante toda a minha vida como um símbolo do trabalho experimental honesto e inspirado. Quando consegui insuflar alguma vida no Instituto de Graz, costumava chamar-lhe, em tom de brincadeira, Pequena Erdberg. Com isto não queria dizer que o espaço disponível fosse escasso, pois era bastante amplo, provavelmente o dobro do Instituto de Stefan; mas ainda não tinha conseguido igualar o espírito de Erdberg. Mesmo em Munique, quando os jovens doutorados vinham dizer-me que não sabiam em que trabalhar, eu costumava pensar: «Como éramos diferentes em Erdberg! Hoje existem belos aparelhos experimentais e as pessoas procuram ideias sobre como utilizá-los. Nós tínhamos sempre ideias de sobra e preocupávamo-nos apenas com a falta de aparelhos.»**

Em 1868, Boltzmann recebeu a *venia legendi* — autorização para lecionar — e, em 1869, quando tinha apenas vinte e cinco anos, obteve a cátedra de Física Matemática em Graz, a principal cidade da Estíria e atualmente a segunda maior da Áustria, chamada «a cidade do verde» devido à sua esplêndida localização junto ao rio Mur, abundante em jardins, numa paisagem de agradáveis colinas. A Universidade de Graz encontrava-se então num processo de desenvolvimento tão rápido que atingia o nível das mais importantes universidades europeias da época.

Em Graz, Boltzmann tornou-se colega de August Toepler, diretor do Instituto, que ali chegara pouco antes dele. Toepler, uma pessoa muito cordial, era também extremamente ativo na administração. Em pouco tempo tornou-se um grande amigo e conselheiro de Boltzmann. Após chegar a Graz, Toepler planeou, trabalhou e lutou para conseguir um novo edifício — que em breve se tornaria famoso —, novos aparelhos e verbas de investigação muito mais elevadas. Assim, para o jovem cientista, a chegada a Graz marcou o início de um período de intensa atividade científica.



Fig. 1.1. Ludwig Boltzmann aos 24 anos, quando era professor em Viena.

Essa atividade culminou, em 1872, com a publicação, nos *Anais da Academia Imperial das Ciências de Viena*, do artigo com o título pouco informativo «Investigações adicionais sobre o equilíbrio térmico das moléculas de gás». É nesse artigo que foi introduzida a célebre equação que viria a receber o nome de Boltzmann. Embora este tema seja tratado em pormenor em alguns dos capítulos seguintes, particularmente nos Capítulos 4 e 5, parece apropriado dedicar desde já algumas palavras preliminares a esta contribuição fundamental, à qual a fama de Boltzmann ficará para sempre associada. Esta equação descreve as propriedades estatísticas de um gás constituído por moléculas e é, do ponto de vista histórico, a primeira equação alguma vez formulada para reger a evolução temporal de uma probabilidade.

No mesmo artigo, Boltzmann conseguiu derivar uma demonstração da irreversibilidade dos fenómenos macroscópicos. É a diferença de escala entre, por um lado, os objetos que observamos na vida quotidiana e, por outro, as moléculas que explica esta irreversibilidade através das leis da probabilidade. Verifica-se que o enorme número de moléculas contido num volume de dimensões macroscópicas sofre um número incrivelmente elevado de colisões, numa dinâmica que decorre ao longo de distâncias incrivelmente pequenas, da ordem de um milionésimo de milímetro.

Existe um número excecionalmente elevado de sequências possíveis de interações que descrevem os processos naturais que ocorrem na natureza. Essas sequências diferem entre si de forma impercetível; uma pequena alteração nos pormenores do estado

inicial, como a posição ou a velocidade de algumas moléculas, não surgiria como uma diferença significativa na nossa perceção do fenómeno, desde que essas alterações não afetassem a imagem global que dele temos. Em contrapartida, existe essencialmente apenas uma sequência que descreve o processo inverso, constituída pela nossa série de sensações decorrendo para trás no tempo; cada diferença impercetível em algum pormenor do estado inicial — o anterior estado final, com as velocidades invertidas — alteraria drasticamente toda a série das nossas sensações e, consequentemente, a nossa perceção do fenómeno.

Nunca observamos determinados acontecimentos estranhos, não porque sejam impossíveis — isto é, proibidos por alguma lei física —, mas apenas porque são extremamente improváveis. Para ilustrar esta circunstância, pode utilizar-se o seguinte exemplo — bastante inadequado: se colocarmos numa caixa um grande número de grãos de pó preto e branco, dispondo cuidadosamente os pretos na metade direita da caixa e os brancos na metade esquerda, e se, desde que não estejam compactados, agitarmos depois a caixa de todas as maneiras possíveis, ao fim de algum tempo obteremos uma mistura cinzenta em que os dois pós estão finamente entrelaçados. Por outro lado, seria impossível, partindo da mistura cinzenta e agitando-a durante dias ou anos, obter a separação dos dois pós.

Não existe qualquer impossibilidade mecânica; acontece simplesmente que há muitíssimas mais posições possíveis dos vários grãos de pó que produzem uma aparência cinzenta do que configurações em que os grãos se encontram bem ordenados.

Trata-se, portanto, de uma questão de probabilidade. Os constituintes elementares de um gás não possuem cores, mas possuem posições e velocidades; o ato de agitar os grãos de pó é substituído pelas colisões entre moléculas, que as conduzem a estados mais prováveis.

Boltzmann escreveu uma equação que nos permite calcular a evolução temporal da probabilidade de uma molécula se encontrar numa determinada posição com uma determinada velocidade, nas mais variadas situações, desde o ar de uma divisão até ao ar em torno de um vaivém espacial durante a reentrada. Inicialmente, não se apercebeu do que tinha realizado; pensava ter permanecido dentro dos limites da mecânica e estar a calcular números reais de moléculas, sem compreender até que ponto a probabilidade estava envolvida.

É verdade que, na introdução do artigo, afirma que irá utilizar estatística e probabilidade, mas diz igualmente que seria «*erróneo acreditar que a teoria mecânica do calor fica, por isso, afetada por alguma incerteza pelo facto de serem utilizados os princípios da teoria das probabilidades... É apenas duplamente imperativo tratar as conclusões com o maior rigor.*»

Ora, qualquer utilização da teoria das probabilidades envolve necessariamente alguma incerteza, como mostra o protótipo de qualquer lei probabilística, a chamada «lei dos grandes números»: *só se podem calcular médias, havendo flutuações aleatoriamente distribuídas em torno dessas médias*. Pode supor-se que Boltzmann tinha plena consciência disso desde o início. Mas parecia também

pensar que obtivera um resultado que, à exceção dessas flutuações, decorria sem exceção das equações da mecânica.

Na realidade, obtivera um resultado válido com uma probabilidade inconcebivelmente elevada, mas a sua derivação envolve muitas subtilezas — sobretudo relacionadas com os dados iniciais — das quais, em 1872, ele aparentemente ainda não tinha consciência. Como veremos, as objeções de amigos e adversários obrigaram-no a reformular as suas ideias e a criar uma nova perspetiva, radicalmente inovadora, que abriu uma nova era na física. No Capítulo 3 será apresentada uma discussão mais detalhada deste ponto fundamental.

Na física daquele tempo, o facto de não observarmos certos fenómenos era atribuído à sua impossibilidade, sancionada pela famosa Segunda Lei da Termodinâmica. Hoje, seguindo Boltzmann, entendemos que este princípio afirma apenas a extrema improbabilidade desses acontecimentos.

A medida termodinâmica do grau de probabilidade de um estado macroscópico é descrita por uma variável chamada entropia; como veremos no capítulo seguinte, esta surgira a partir de intrincados cálculos termodinâmicos. A ligação entre a termodinâmica e a mecânica foi estabelecida através da teoria cinética dos gases, como veremos no terceiro capítulo e nos seguintes. A necessidade desta ligação tornou-se particularmente evidente quando o uso das máquinas a vapor se generalizou e foi, por isso, necessário relacionar o calor com a conceção mecânica da Natureza erguida

por muitos cientistas sobre os fundamentos estabelecidos por Galileu e Newton.

Naqueles anos, para além das suas ideias teóricas, Boltzmann desenvolvia também um estudo experimental da relação entre a permitividade dielétrica e o índice de refração, que publicou em 1873.

No obituário de Josef Loschmidt — escrito em 1895 —, Boltzmann conta a seguinte anedota relativa às suas primeiras investigações:

> **Naquela época, tinha em mente realizar algumas experiências com esferas feitas de cristais de enxofre. Como não havia ninguém que pudesse polir essas esferas, Loschmidt propôs que o fizéssemos juntos enquanto esperávamos na fila para comprar bilhetes no Burgtheater. Ele esperava também que o dissulfureto de carbono que planeávamos utilizar conseguisse obrigar as pessoas da fila a ir-se embora.**

Graças às verbas obtidas por Toepler, Boltzmann costumava tirar breves períodos de licença para trabalhar com Robert Wilhelm von Bunsen (1811–99), o famoso químico, e com o matemático Leo Königsberger (1837–1921), em Heidelberg, e com Gustav Kirchhoff (1824–87) e Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz (1821–94), em Berlim.

Os seus colegas em Berlim encontravam-se entre os físicos mais célebres da época.

Kirchhoff é especialmente conhecido pela extensão da lei de Ohm, que relaciona a corrente elétrica e a diferença de potencial, aos materiais tridimensionais — em oposição aos fios unidimensionais —, pela identificação da força eletroscópica de Ohm com a diferença de potencial eletrostático, pelas célebres investigações sobre a propagação elétrica ao longo de um fio telegráfico e de condutores tridimensionais, pelo desenvolvimento de analogias matemáticas entre fluidos perfeitos e condutores elétricos e pelas suas leis relativas às redes elétricas.

Estudou também o calor radiante, domínio em que introduziu os conceitos de poder emissivo e coeficiente de absorção, mostrando que, para qualquer material, a razão entre ambos é igual ao poder emissivo de um chamado corpo negro à mesma temperatura. Trabalhou ainda sobre os fundamentos da mecânica; na sua perspetiva, a física apenas descreve factos, enquanto as forças não possuem qualquer significado profundo: são apenas um instrumento capaz de proporcionar uma descrição mais simples das leis do movimento, tal como descobertas por Newton.

Helmholtz possuía interesses extremamente vastos, que iam da matemática e da física à estética, da fisiologia à psicologia. Nasceu em Potsdam e era filho de um professor de *Gymnasium*. Tornou-se cirurgião militar até ao final de 1848, quando foi nomeado assistente do Museu Anatómico de Berlim e professor de Anatomia na Academia de Artes. No ano seguinte, foi para Königsberg — atual Kaliningrado — como Professor de Fisiologia. Em 1856 tornou-se Professor de Anatomia e Fisiologia na Universidade de Bona; em

1859, Professor de Fisiologia na Universidade de Heidelberg; e, em 1871, Professor de Filosofia Natural na Universidade de Berlim.

Foi durante a sua carreira como cirurgião militar que publicou o seu ensaio mais célebre, «Sobre a conservação da força», em que «força» possuía o significado, então corrente, de «energia». Não há dúvida de que este ensaio deu um enorme impulso ao problema da compreensão do papel e do significado deste princípio fundamental da física. Em particular, Helmholtz esclareceu os pressupostos que devem ser estabelecidos acerca de um sistema mecânico para garantir que a energia se conserva. Como resultado do seu trabalho, o princípio da conservação da energia tornou-se o guia infalível para organizar os factos e as teorias físicas segundo um esquema claro.

Depois voltou-se para a ótica fisiológica e inventou o oftalmoscópio. Mais tarde estudou a sensação tonal no âmbito da acústica fisiológica, que posteriormente aplicou a uma teoria dos instrumentos musicais.

Escreveu também artigos muito importantes sobre o movimento de vórtices em dinâmica dos fluidos e realizou um grande esforço para proporcionar uma apresentação abrangente das contribuições de diferentes autores para a teoria eletromagnética, de modo que pudessem ser facilmente comparadas.

Em janeiro de 1872, Boltzmann escreveu à mãe:

> **Ontem falei na Sociedade Física de Berlim. Podes imaginar o esforço que fiz para dar o meu melhor e não deixar a nossa terra natal ficar**

> **mal vista. Assim, nos dias anteriores, tinha a cabeça cheia de integrais… Por acaso, não era necessário tamanho esforço, porque a maioria dos ouvintes não teria compreendido a minha conferência de qualquer maneira. Contudo, Helmholtz também estava presente e desenvolveu-se uma discussão interessante entre nós dois. Como sabes quanto gosto de discussões científicas, podes imaginar a minha felicidade. Sobretudo porque Helmholtz, de outro modo, não é muito acessível. Embora tenha trabalhado sempre no laboratório aqui ao lado, até então não tinha tido muitas oportunidades de falar com ele.**

Do ponto de vista científico, tinha de Helmholtz a mais elevada opinião possível, embora o comportamento do Conselheiro Privado prussiano o intimidasse. Certa vez, Boltzmann afirmou: «*Sobre alguns problemas só consigo falar com uma pessoa, e essa pessoa é Helmholtz, mas ele é demasiado distante.*»

Em 1873, Boltzmann não resistiu à tentação de aceitar uma cátedra em Viena como professor de matemática. Ser professor em Viena era considerado na Áustria — e parece continuar a sê-lo — o ponto mais elevado possível de uma carreira académica, embora frequentemente acabasse por significar uma perda de tranquilidade e de concentração na investigação. É claro que Boltzmann poderia ter tido outra motivação, como o desejo de realizar trabalho experimental, e, a esse respeito, não ficou desiludido.

Para nomear Boltzmann, conhecido como físico, para o novo cargo em matemática, a faculdade de Viena argumentou que, embora as suas investigações tivessem origem na física, eram também «excelentes enquanto trabalhos matemáticos, contendo soluções de problemas muito difíceis de mecânica analítica e,

sobretudo, de cálculo de probabilidades». Reconheceu-se a marca de um «decidido talento matemático» na sua utilização da análise superior na teoria do calor.

Em 1875, a equação fundamental de Boltzmann encontrou uma objeção por parte do seu amigo Loschmidt. Esta objeção — o «paradoxo da reversibilidade» — e a resposta de Boltzmann serão discutidas longamente no Capítulo 5.



Figura 1.2 Ludwig Boltzmann aos 31 anos, quando era professor em Viena e se dedicava à explicação do paradoxo de Loschmidt.

Antes de deixar Graz, Boltzmann conhecera a sua futura mulher, Henriette von Aigentler, uma jovem de longos cabelos louros e olhos azuis, dez anos mais nova do que ele, que, sendo órfã, vivia em Stainz, a sul de Graz, na casa dos pais do compositor Wilhelm Kienzl. Era professora e, depois de conhecer Ludwig Boltzmann, decidiu estudar matemática.

Se o Professor Hirzel, Decano da Faculdade de Filosofia da Universidade de Graz, considerou um pouco estranho o desejo da jovem de estudar matemática e física, isso não deverá causar grande surpresa. Aos seus olhos, o destino de uma mulher era cozinhar e limpar quartos, a única base, segundo ele, para uma vida familiar sólida. No primeiro semestre, foi-lhe permitido apenas assistir às aulas, porque ainda não existiam leis que excluíssem as mulheres das universidades. Quando começou o segundo semestre, a Faculdade já aprovara uma regra destinada a excluir as estudantes do sexo feminino.

A jovem apresentou então uma petição ao Ministro da Instrução Pública, antigo colega do pai — recentemente falecido — no tribunal de Graz. O ministro isentou-a da regra votada pela Faculdade, mas, no semestre seguinte, o problema voltou a surgir. Finalmente, após o noivado com Boltzmann, a jovem decidiu seguir o conselho do Professor Hirzel e aprendeu a cozinhar em casa do Presidente da Câmara de Graz, que também fora um grande amigo do pai.

Recentemente, as cartas trocadas entre Boltzmann e a sua noiva durante o período de noivado foram publicadas num livro intitulado *Hoch geehrter Herr Professor! Innig geliebter Louis! Ludwig*

Boltzmann, Henriette von Aigentler, Briefwechsel[2] («*Ilustríssimo Professor! Meu ternamente amado Louis! L. B., H. v. A. — Correspondência*»), editado pelo neto de ambos, Professor Dieter Flamm. Alguns aspetos interessantes da vida e da personalidade de Boltzmann emergem destas cartas.

Logo pelo título vemos que, à medida que a intimidade entre ambos cresceu, Henriette passou a usar «Louis» em vez de «Ludwig»; por sua vez, Henriette, inicialmente tratada por *Hochgeehrtes Fräulein (Senhorita muito estimada)*, passou a ser simplesmente «Jetty». A mudança ocorreu na semana entre 30 de novembro e 6 de dezembro, como demonstram duas cartas com essas datas.

Boltzmann enviou por escrito um pedido de casamento a Henriette von Aigentler em 27 de setembro de 1875; considerava que este tipo de assunto era melhor tratado por escrito. Pela carta ficamos a saber que, já naquela época, a inflação causava problemas. Depois da frase apologética «Como matemática, não achará muito poético que os números, que governam o mundo, entrem aqui em cena», Boltzmann descreve os seus problemas financeiros da seguinte forma:

> **No ano passado, o meu rendimento anual foi de 5400 florins. Isto será suficiente para sustentar a nossa existência, mas, se tivermos em conta o enorme aumento dos preços em Viena, não será suficiente para lhe proporcionar muitas distrações e divertimentos.**

Boltzmann prossegue descrevendo a sua perspetiva sobre o casamento:

> *Embora uma rigorosa frugalidade e o cuidado com a família sejam essenciais para um marido cujo único capital é o seu próprio trabalho, parece-me que o amor permanente não pode existir se [a esposa] não compreender nem se entusiasmar com os esforços do marido e for apenas sua criada, em vez de companheira que luta ao seu lado.

Noutra carta, escrita por Henriette a 25 de novembro, ficamos a saber que Boltzmann recebera uma proposta para ocupar um cargo em Friburgo. Depois de afirmar que a questão lhe era indiferente — «pois, afinal, eu quero apenas a ti» —, Henriette examina as vantagens e desvantagens da mudança, uma vez que Boltzmann lhe pedira conselho.

Entre as vantagens, menciona uma menor carga profissional — comparativamente com Viena —, o que lhe permitiria dispor de mais tempo para os estudos e para a família. Havia depois a questão de se tornar diretor de um instituto de física, assunto acerca do qual Boltzmann não fora muito explícito; Henriette considerava que esse cargo lhe agradaria. A principal desvantagem era o salário — cerca de metade do rendimento que recebia em Viena, constituído pelo ordenado mais três subsídios complementares. Perguntava-se se esses subsídios também estariam disponíveis em Friburgo. Em qualquer caso, o rendimento mais baixo seria compensado por um apartamento gratuito e pelos preços inferiores dos produtos

* Aqui e nos capítulos seguintes do livro, escrevemos "Você" com "Você" maiúsculo para enfatizar o facto de que, no original alemão, se usa a forma respeitosa "Sie" em vez da forma íntima "Du".

alimentares. Outra vantagem seria a localização atraente de Friburgo, perto da Floresta Negra e do Lago de Constança.

Boltzmann era baixo e corpulento. Tinha cabelo encaracolado e olhos azuis. Segundo o neto Dieter Flamm[3], a quem devemos muitos dos pormenores íntimos desta biografia, a noiva costumava chamar-lhe «meu querido tesourinho gorducho» (*Mein liebes dickes Schatzerl*).

Sempre que tinha de deixá-la, Boltzmann, de coração terno, não conseguia conter as lágrimas. Sempre que alguém lhe pedia um favor, era incapaz de dizer que não. Se um estudante com dificuldades financeiras reprovava num exame, sentia-se profundamente responsável. Nos últimos anos da sua vida, nenhum estudante reprovou num exame com ele. Era extremamente conscienciosо e, por isso, o trabalho administrativo — muito mais pesado em Viena do que em Graz — tornou-se para ele um enorme fardo e quase uma obsessão.

Em Graz, o Instituto de Física acabara de ser concluído e transformado num centro ideal para investigação de elevada qualidade nos domínios mais avançados da física da época. August Toepler, que, ao chegar a Graz, se queixara de que o gabinete de física continha «na sua maior parte sucata antiquada», já conseguira que o Estado disponibilizasse 100 000 florins para a construção de um novo edifício para o instituto. Entre 1873 e 1876, Toepler adquiriu aparelhos no valor de 28 000 florins.

Contudo, numa carta escrita a Boltzmann em 1876, Toepler — que ocupava a cátedra de física geral e experimental e fora o criador deste lugar extraordinário — lamentava a falta de dinheiro. Depois de ter consumido as suas energias no novo instituto — e também a saúde, subindo e descendo do segundo piso até à cave —, Toepler considerava que Graz precisava de um novo físico e, no verão desse mesmo ano, deixou Graz para se mudar para Dresden.

A cátedra deixada vaga por Toepler em Graz exercia uma forte atração sobre Boltzmann, por várias razões. Herdaria o laboratório de Toepler e ensinaria física em vez de matemática. A carga administrativa em Graz era menor do que em Viena. Não devemos esquecer que Boltzmann queria casar e tinha dificuldades em encontrar apartamento em Viena. E, por último, mas não menos importante, a sua futura mulher era de Graz.

Nem mesmo para um Boltzmann era fácil ser nomeado para a cátedra disponível em Graz. Entre os seus rivais encontrava-se também Ernst Mach (1838–1916), que já ali ocupara uma cátedra de matemática entre 1864 e 1867.

Mach é muito conhecido pelo seu célebre tratado *Die Mechanik in ihrer Entwickelung historisch-kritisch dargestellt* (*O desenvolvimento da mecânica apresentado numa perspetiva histórico-crítica*), que exerceu enorme influência sobre toda uma geração de cientistas — sendo Einstein o caso mais notável e famoso —, bem como sobre o desenvolvimento da filosofia da ciência. A principal tese deste tratado, publicado em 1883, era a de que a conceção tradicional predominante na sua época, segundo a

qual a mecânica constituía a pedra angular de todos os ramos da física e deveria ser encontrada uma explicação mecânica para qualquer fenómeno físico, era essencialmente um preconceito.

Para demonstrar a sua tese, Mach utilizou todos os instrumentos disponíveis, da psicologia à biologia evolucionista, juntamente com o seu conhecimento detalhado dos textos antigos e uma capacidade extraordinariamente refinada de analisar estruturas conceptuais. Para além de uma análise fundamental dos conceitos de massa e força, semelhante às de Kirchhoff e Helmholtz, salientou que a principal característica da ciência é a economia de pensamento; a ciência procura formular os seus princípios de modo a condensar, em poucos conceitos e proposições, uma enorme riqueza de conhecimento acumulado através das observações experimentais.

Por isso, opunha-se a imagens ou modelos que pudessem ultrapassar os factos observados. Foi por essa razão que negou a existência dos átomos. Como veremos no Capítulo 10, a filosofia de Boltzmann diferia em muitos aspetos e era muito favorável às imagens enquanto modelos da realidade que nos ajudam a fazer descobertas. Na sua perspetiva, a formulação económica era o toque fúnebre que anunciava a morte de algum ramo da ciência.



Figura 1.3 Ludwig Boltzmann e a sua família em 1886. Os filhos são (da esquerda para a direita) Henriette, Ida, Ludwig e Arthur.

Em 1876, Mach encontrava-se em Praga e queria regressar a Graz. Seguiram-se, por isso, dias de ansiedade para o jovem casal, que aguardava o casamento, já marcado para 17 de julho, sem saber se deveria procurar casa em Viena ou em Graz. Para aumentar as preocupações, existia o risco de a lua de mel ser estragada pela necessidade de discutir com o Ministério a nomeação para a cátedra de Graz.

Sobre esta situação desagradável, Boltzmann escreveu:

> **Odeio esta contínua batalha secreta; sei muito melhor integrar do que intrigar.**

Cinco dias antes do casamento, o Ministério ainda não tinha tomado uma decisão, mas o casal decidiu casar de qualquer maneira. A tão desejada decisão acabou também por chegar.

Os Boltzmann passaram catorze anos em Graz. À exceção dos dois últimos anos, como veremos, a sua vida ali foi feliz. Tiveram dois filhos, Ludwig Hugo (1878–89) e Arthur (1881–1952), e duas filhas, Henriette (1880–1945) e Ida (1884–1910). Uma terceira filha, Elsa (1891–1966), nasceu depois de a família ter deixado Graz. O único acontecimento triste foi a morte da mãe de Boltzmann, em 1885. Estes anos felizes contrastam com os acontecimentos posteriores da vida de Boltzmann, marcados pela inquietação e pelo desejo de se deslocar e mudar.

Naqueles anos, Boltzmann, honrado e respeitado pela comunidade académica e pelo governo, desenvolveu as suas ideias sobre a conceção estatística da natureza. Para o auxiliar, foi criado um cargo de *Extraordinarius* — equivalente ao atual Professor Associado — e oferecido a Arthur von Ettingshausen (1850–1932), sobrinho de Andreas, já referido anteriormente, e que passou a ocupar-se praticamente de todas as questões administrativas. Foi ele quem descobriu o efeito termomagnético que leva o seu nome e foi codescobridor do efeito Nernst-Ettingshausen — um efeito galvanotermomagnético.

Em 1878, Boltzmann tornou-se Decano da Faculdade; em 1881, Conselheiro do Governo; em 1885, membro da Academia Imperial das Ciências; em 1887, Reitor da Universidade de Graz; e, em 1889, Conselheiro da Corte, para não falar da longa lista de distinções académicas que lhe foram concedidas por países estrangeiros.

Para além da sua cátedra, que anteriormente pertencera a Toepler, existia outra, de física teórica, que fora a sua própria cátedra durante a primeira permanência em Graz. Esse cargo de professor catedrático era ocupado por Heinrich Streintz, uma pessoa muito respeitável e distinta, que permaneceu à sombra do célebre colega. Não era muito ativo; publicou cerca de dez artigos sobre diferentes temas e uma monografia sobre os fundamentos da mecânica, que durante algum tempo foi bastante conhecida, até ser ofuscada pelo tratado de Mach que já mencionámos. Boltzmann nunca teve problemas com Streintz, a quem prestava todo o apoio pessoal e financeiro sempre que necessário.

Boltzmann amava profundamente a natureza. Costumava dar longos passeios, durante os quais estava sempre bem-disposto e explicava botânica aos filhos; estes passeios, juntamente com a patinagem no gelo durante o inverno, destinavam-se também a compensar o pouco exercício físico que praticara na juventude. Pela mesma razão, instalou aparelhos de ginástica em casa e insistia para que os filhos os utilizassem.

Embora, tal como outros cientistas do Instituto, dispusesse de um apartamento para a família no *Physikalisches Institut*, Boltzmann comprara também uma quinta perto de Oberkroisbach,

com uma vista dominante sobre grande parte da Estíria, e vivia no campo com a família. Conhecia bem as plantas, possuía um herbário e uma coleção de borboletas. Este amante da natureza podia contemplar, a partir do seu gabinete de trabalho, a maravilhosa paisagem em redor da quinta.

Os seus vizinhos eram agricultores. Tinha um cão pastor-alemão que todos os dias, ao meio-dia, descia da quinta, esperava por ele à porta do Instituto e acompanhava o dono até uma taberna próxima, onde se deitava aos pés de Boltzmann durante o almoço. Conta-se também que o próprio Boltzmann conduziu pelas ruas de Graz uma vaca que acabara de comprar, depois de consultar os colegas de zoologia sobre a melhor forma de a ordenhar.

Durante este período, Boltzmann foi convidado para a corte em várias ocasiões. Contudo, comia devagar, talvez devido à miopia. Nas ocasiões oficiais, o imperador Francisco José mal tocava na comida, e a etiqueta da corte não permitia que os convidados continuassem a refeição depois de o imperador ter terminado a sua.



Figura 1.4 A quinta de Oberkroisbach, onde Boltzmann e a sua família viveram enquanto ele era professor em Graz.

O nosso cientista ficava profundamente desiludido quando o criado lhe retirava o prato tão depressa que mal tinha conseguido provar a deliciosa comida. Mas certamente não foi essa a razão pela qual recusou o título de nobreza que lhe foi oferecido. Costumava dizer:

> **O nosso nome burguês foi suficientemente bom para os meus antepassados e também o será para os meus filhos e netos.**

Boltzmann gostava muito dos filhos. Podemos relatar aqui uma anedota referente a um período posterior da sua vida. A filha mais nova desejava ter um macaco de estimação, mas a mulher não gostava de ter animais dentro de casa. Boltzmann encontrou então

o compromisso de comprar alguns coelhos para a filha e instalou uma gaiola para eles na sua própria biblioteca. O quarto da filha ficava perto do seu gabinete e, à noite, Boltzmann costumava bater levemente à porta dela como sinal de afeto.

Já mencionámos que Boltzmann gostava de patinar no gelo e de caminhar. Entre os seus passatempos encontrava-se também a natação. Gostava igualmente de passar as noites com amigos, e as festas prolongavam-se até tarde. Estas receções em sua casa eram bastante frequentes e, entre os convidados, encontravam-se também os seus estudantes de doutoramento. Gostava de conviver e era um convidado muito apreciado nas festas, pois entretinha toda a gente com o seu extraordinário sentido de humor.

Nessas ocasiões, costumava escrever poemas jocosos, entre os quais um intitulado «Beethoven no Céu» (*Beethoven im Himmel*), acerca do qual diremos mais adiante (Secção 1.9).



Figura 1.5 Lápide de Ludwig Boltzmann com a fórmula que relaciona a entropia e a probabilidade, denominada princípio de Boltzmann por Einstein.

Boltzmann conhecia profundamente a literatura clássica alemã, que gostava de citar. Dedicou o seu livro *Populäre Schriften* («Escritos dirigidos ao público») a Friedrich Schiller (1759–1805), cuja poesia é permeada pelo conceito de liberdade pessoal e nunca separa a mensagem ética da artística. Schiller era o poeta da sua preferência, enquanto, entre os compositores, Boltzmann apreciava sobretudo Ludwig van Beethoven. Gostava de tocar ao piano as sinfonias de Beethoven nos arranjos de Liszt. Juntamente com amigos e com o filho Arthur, tocava frequentemente música de

câmara. Gostava também de assistir a concertos e era assinante da Ópera de Viena.

Na universidade dispunha de verbas abundantes, espaço considerável, da ajuda de Ettingshausen, de alguns estudantes de doutoramento e de visitantes, bem como de todas as oportunidades para prosseguir os seus próprios interesses experimentais, surgissem estes dos seus problemas teóricos ou da sua própria escolha. Nem sequer as funções de Decano eram pesadas, pois, sempre que possível, eram deixadas ao Vice-Decano. Eram circunstâncias idílicas.

Boltzmann mantinha contato com os físicos mais famosos da época: Hendrik Antoon Lorentz (1853–1928), que descobriu um erro na demonstração da irreversibilidade baseada na equação de Boltzmann no caso dos gases poliatómicos (ver Capítulos 5 e 8); Helmholtz, que já foi mencionado; Wilhelm Ostwald (1853–1932) (ver Capítulo 11); e o sucessor de Maxwell na cátedra Cavendish, em Cambridge, John William Strutt (Lord Rayleigh por herança, 1842–1919).

Apesar disso, as poucas cartas escritas nesse período indicam que, de algum modo, sentia estar longe dos centros da ciência moderna, onde poderia ter usufruído de mais contatos e discussões. Contudo, confessou a Toepler, com uma certa satisfação, que o casamento torna uma pessoa preguiçosa, mais do que ele próprio esperara.

Talvez tenha sido por essa razão que o seu sucessor, Leopold Pfaundler, apesar de todo o respeito que nutria por Boltzmann, declarou ter encontrado um chiqueiro no edifício do Instituto. Parece que o famoso cientista, absorvido pelas suas investigações, fazia o mínimo possível de trabalho enquanto professor universitário.

Em 1877 publicou o artigo «Fundamentos probabilísticos da teoria do calor», no qual formulou aquilo a que Einstein viria mais tarde a chamar princípio de Boltzmann; a interpretação do conceito de entropia como uma medida matematicamente bem definida daquilo a que se pode chamar a «desordem» dos átomos, que já surgira no seu trabalho de 1872, é aqui ampliada e transforma-se numa afirmação geral.

Como já mencionámos, na física anterior a Boltzmann, os efeitos dos movimentos desordenados dos átomos eram estudados sem sequer se mencionar a estrutura atómica da matéria, numa disciplina chamada termodinâmica; existia uma quantidade bastante misteriosa, a anteriormente referida entropia, que desempenhava um papel importante sempre que determinados processos não eram permitidos.

Graças ao trabalho de Boltzmann, tornou-se claro que a entropia não é senão a medida do grau de probabilidade de um estado macroscópico, que pode ser relacionada com a probabilidade do estado microscópico — que descreve o mundo das moléculas — através de uma relação descoberta por Boltzmann, que não deve

ser confundida com a equação de Boltzmann, a que aludimos anteriormente, e que está inscrita na sua lápide em Viena.

Em vez de probabilidade, pode falar-se de uma medida da desordem dos átomos, porque os estados desordenados equivalentes — para um determinado estado macroscópico — são muitíssimos, e a probabilidade de ocorrer um deles é extremamente elevada. Discutiremos este artigo em pormenor no Capítulo 6.

Em 1884, Boltzmann, que tomara conhecimento do trabalho do físico italiano Adolfo Bartoli sobre a pressão da radiação, foi por ele estimulado e apresentou uma brilhante dedução teórica da lei de Stefan para o calor radiante, segundo a qual a energia irradiada por uma fonte é proporcional à quarta potência da sua temperatura absoluta (ver Capítulo 9).

No mesmo ano escreveu também um artigo fundamental, geralmente desconhecido da maioria dos físicos, que, ao lerem apenas relatos em segunda mão, são levados à crença errada de que Boltzmann se ocupou apenas de gases ideais; esse artigo mostra claramente que ele considerava também moléculas em interação mútua, com energia potencial não negligenciável, e que, por conseguinte, como veremos no Capítulo 7, é ele, e não Josiah Willard Gibbs (1839–1903), quem deveria ser considerado o fundador da mecânica estatística de equilíbrio e do método dos ensembles (*conjuntos estatísticos*).

Noutro artigo, em 1887, Boltzmann discutiu as analogias mecânicas da Segunda Lei da Termodinâmica.

Em 1886, profundamente impressionado pela verificação experimental de Hertz da equivalência entre as ondas eletromagnéticas e a luz, prevista pela teoria de Maxwell, Boltzmann dedicou considerável esforço à repetição das experiências de Hertz. Estas encontram-se documentadas na última publicação que escreveu antes de deixar Graz (ver Capítulo 9).



Figura 1.6 Ludwig Boltzmann aos 40 anos, quando era professor em Graz e estudava a termodinâmica da radiação, bem como aquela que mais

tarde ficou conhecida como a teoria dos conjuntos, em homenagem a Gibbs.

Ao contrário do que faria mais tarde, Boltzmann evitou, durante os anos em Graz, discussões sobre os aspetos filosóficos da ciência e do conhecimento.

Num período relativamente curto, a abordagem de Boltzmann à teoria cinética tornou-se amplamente conhecida, sobretudo na Grã-Bretanha, como demonstra o facto de o pequeno livro de H. W. Watson sobre a teoria cinética, publicado em 1876, utilizar os métodos de Boltzmann.

Já fora celebrado como um dos pais da teoria cinética dos gases numa biografia de Maxwell escrita em 1882. Uma controvérsia científica, entre 1885 e 1887, com dois célebres colegas britânicos, P. G. Tait e W. Burnside, contribuiu consideravelmente para melhorar as suas relações com os físicos britânicos.

Como poucas pessoas se atreviam a ler os seus extensos artigos, foi através dessas discussões que Boltzmann lançou as bases da sua reputação internacional, que talvez tenha crescido mais cedo em Inglaterra do que no mundo de língua alemã. As distinções científicas e os prémios continuavam a acumular-se.

Em síntese, podemos dizer que, durante a sua segunda permanência em Graz, Boltzmann se tornou um dos grandes nomes da física do seu tempo. Esta mesma circunstância pode ser

considerada a causa de um dos acontecimentos que mudaram a sua vida, como veremos na secção seguinte.

2. A Crise

Em poucos meses, a situação idílica e o período fértil de trabalho descritos na secção anterior alteraram-se subitamente. Os problemas começaram em janeiro de 1888 e agravaram-se até culminarem numa grave crise física e psicológica nos meses entre maio e julho desse ano.

O que tinha acontecido? É possível identificar uma série de factos desagradáveis, nenhum dos quais, por si só, seria suficiente para explicar uma crise de tais proporções. Considerados em conjunto, porém, podem explicá-la, pois produziram uma acumulação de problemas que Boltzmann não conseguiu superar.

A primeira crise psicológica documentada remonta, na realidade, a 1885, muito provavelmente relacionada com a morte da mãe. Como tal, poderia ser interpretada como uma reação natural de um homem de 41 anos que perdera o pai aos 15 e era profundamente afeiçoado ao único progenitor que lhe restava. Devemos, contudo, referir que, em 1885, Boltzmann não publicou qualquer artigo científico e não existe registo de nenhuma carta escrita durante esse ano.

Um problema adicional teve origem no facto, anteriormente mencionado, de Boltzmann ter sido eleito Reitor da universidade:

uma honra, mas também uma função exigente, para a qual Boltzmann não estava preparado. Em 22 de novembro de 1887, estudantes pró-alemães de Graz retiraram o busto do imperador austríaco de uma das salas onde costumavam realizar as suas festas e fizeram discursos anti-Habsburgo. Boltzmann, na qualidade de Reitor, foi obrigado a tomar medidas disciplinares contra os estudantes, enquanto era atentamente observado pelo Governador da Estíria, pela administração central de Viena e pelo próprio imperador. Isto provocou nele um estado de tensão devido ao excesso de responsabilidade, sobretudo porque estas atividades se prolongaram por mais de quatro meses, continuando até à primavera de 1888.

Outro facto que, pelas suas consequências, lhe causou problemas foi a morte de Gustav Kirchhoff, ocorrida em Berlim a 17 de outubro de 1887. Boltzmann prestou-lhe homenagem em Graz, a 15 de novembro, e, nos últimos dias de 1887 e primeiros de 1888, foi convidado a deslocar-se a Berlim, onde lhe foi oferecida a oportunidade de lhe suceder e de se tornar colega de Helmholtz. Partiu imediatamente, visitou os institutos e os laboratórios, aceitou a proposta e chegou até a escolher os seus gabinetes no Departamento.

O respetivo contrato já tinha sido assinado pelo Kaiser em março de 1888, quando Boltzmann pediu que fosse anulado. Pode supor-se que as maneiras bastante formais do mundo académico berlinense lhe tenham causado algum desconforto, já que estava habituado à atmosfera descontraída que prevalecia em Graz. Conta-se, por exemplo, que Frau Helmholtz disse a Boltzmann, quando,

depois de negociar a sua posição no Ministério, jantava com os colegas: «Professor Boltzmann, receio que não se sinta à vontade aqui em Berlim.» Mas isto, certamente, não explica a sua mudança de opinião.

Sem dúvida, como observou Höflechner[4], deviam existir outras razões para além da atmosfera de Berlim. De facto, todas as negociações relacionadas com a sua nomeação em Berlim deveriam ter permanecido secretas, mas tornaram-se conhecidas em meados de janeiro e tiveram como consequência uma iniciativa de Heinrich Streintz: pediu mais espaço e mais dinheiro, pois considerava que esses pedidos não deveriam ofender o seu Diretor nem qualquer outra pessoa, uma vez que Boltzmann iria partir para Berlim.

Em 1 de fevereiro, Albert von Ettingshausen foi nomeado para um cargo temporário de Professor de Física no Politécnico (*Technische Hochschule*) de Graz. Esta escola tivera origem em 1811 e, por volta de 1872, atingira um nível próximo do de uma universidade. Em 1888 existia uma cátedra de física vaga e Ettingshausen era considerado o melhor candidato. Foi, de facto, nomeado para essa cátedra algumas semanas mais tarde. Quando Ettingshausen partiu, Boltzmann perdeu o seu principal apoio dentro do próprio Departamento, um golpe bastante sério dadas as circunstâncias.

Quando regressou de Berlim, apercebeu-se do que tinha feito e começou a pensar que fora demasiado ousado. Não era normal, pelo menos naquela época, aceitar uma nomeação noutro país sem pedir previamente autorização. Como consequência, não teve

coragem de informar as autoridades austríacas de que já aceitara a proposta de nomeação em Berlim. Mas, embora não tivesse sido tomada qualquer iniciativa oficial, a sua intenção não era segredo para ninguém.

E a Áustria não queria perder um dos seus cientistas mais famosos. Iniciaram-se intensas negociações para o convencer a permanecer em Graz, onde continuava a ser Reitor da Universidade. Isto obrigou-o a uma espécie de jogo duplo, algo que, como já sabemos pela sua piada acerca de integrais e intrigas, não era propriamente o seu forte e depressa o conduziu a um esgotamento nervoso.

Durante a primavera de 1888, Boltzmann viu-se perante um dilema doloroso, pois não se atrevia a esclarecer a sua difícil situação. Como sublinhou Höflechner, a situação é hoje muito clara graças a duas cartas oficiais que escreveu às administrações prussiana e austríaca, bem como a cartas oficiais e telegramas codificados com novas propostas salariais e outros documentos escritos, preservados nos arquivos dessas administrações[5].

Boltzmann permaneceu durante meses num estado terrivelmente confuso e doloroso. Quando recebeu, em março, a carta da nomeação oficial para Berlim, tentou aproveitar-se da sua miopia, alegando que teria dificuldades em ocupar a cátedra em Berlim devido a esse problema; mas a resposta de Berlim foi que o receberiam com sincera compreensão e atenção e que não queriam prescindir dele. Assim, a proposta de Boltzmann de recusar a nomeação não produziu o efeito desejado.

No fim, Boltzmann viu-se obrigado a quebrar o compromisso assumido e a escrever, renunciando à cátedra em Berlim, sem nunca sequer ter iniciado funções.

Uma passagem da segunda carta enviada por Boltzmann para explicar a sua posição diz o seguinte:

> **Ao iniciar a minha atividade em Berlim, entraria numa nova arena: a física matemática. Nos últimos quinze anos, lecionei apenas as noções básicas de física matemática e os conceitos introdutórios do cálculo diferencial e integral [...]. Até agora, porém, negligenciei quase por completo muitos capítulos vastos e importantes da física matemática. Quando estive em Berlim, no meu entusiasmo inicial, pareceu-me muito mais fácil corrigir esta insuficiência da minha parte. Agora, porém, quando estou prestes a iniciar efetivamente esta nova atividade, apercebo-me de que isso exigiria demasiado dos meus olhos. Por outro lado, a minha consciência não me permitiria começar um novo trabalho, numa posição de tão elevada responsabilidade, sem possuir experiência completa em toda a área para a qual fui nomeado.**

Esta carta parece-nos muito estranha se pensarmos na fama, plenamente merecida, de que Boltzmann gozava pela sua familiaridade com todos os domínios da investigação desenvolvida no seu tempo. Pode, contudo, considerar-se, de acordo com a interpretação de Höflechner, que as palavras da carta que acabámos de citar refletem um aspeto muito sério e íntimo da personalidade de Boltzmann.

Oferecem-nos o retrato de um homem cheio de ansiedades e de desejo de perfeição: quando não conseguia atingir o nível da

imagem que construíra de si próprio, era tomado por sentimentos de medo, sofrimento e depressão.

A 9 de julho de 1888, o Kaiser anulou a nomeação.

3. Inquietação

Embora seja fácil descrever em poucas palavras os acontecimentos ocorridos entre janeiro e julho de 1888, não é tão simples perceber a mudança que devem ter introduzido na vida e na personalidade de Boltzmann. Foi então, de facto, que se começou a observar a sua neurastenia, a sua tendência para desenvolver uma síndrome maníaco-depressiva. O tempo da tranquilidade e da beleza terminara; começava o da insatisfação e da inquietação. Boltzmann começou a hesitar nas decisões, a procurar mudanças de lugar e de universidade. Isto pode parecer estranho se interpretado de um ponto de vista psicológico simplista: tendo escapado à grande tentação de Berlim, por que razão não permanecer em Graz? Mas isso é precisamente uma indicação da sua síndrome: recusara Berlim por razões que nem para ele próprio eram claras e, por isso, poderá ter começado a perguntar-se se estaria realmente ao nível dos grandes cientistas com quem, de forma mais ou menos consciente, talvez se comparasse. Talvez, porém, Graz já não fosse suficientemente importante para ele. Presumivelmente, eram pensamentos deste género que o tornavam inquieto.

A morte, por apendicite, do seu primeiro filho Ludwig, em 1889, aos onze anos, acrescentou uma nova dor aos restantes problemas. É a este facto que os biógrafos mais tradicionalistas atribuem a sua depressão. O que é certo é que Boltzmann se censurou por não ter percebido a gravidade do estado de Ludwig e por ter confiado no diagnóstico errado de um médico de clínica geral. Este triste acontecimento contribuiu certamente para aumentar a sua sensação de insegurança e isolamento.

Antes de mais, tentou deixar Graz, que para ele se tornara um lugar desagradável por várias razões: a mudança de atitude dos colegas, provocada pelo seu próprio comportamento; a ideia de que merecia uma posição mais importante; a recordação do filho perdido. Começou até a ter problemas com Streintz e com os outros colegas e, já no final de 1888, escrevia a Helmholtz para lhe dizer que recuperara a saúde e que voltara a estar interessado na cátedra de Berlim à qual renunciara poucos meses antes.

Informou então todos os colegas, em todas as universidades, do seu desejo de deixar Graz para ocupar outro cargo. Quem compreendeu a situação e soube aproveitá-la foi Eugen Lommel, professor de física experimental em Munique, que, com a ajuda do célebre químico Adolf von Baeyer (1835–1917), futuro laureado com o Prémio Nobel, conseguiu em 1890 a nomeação de Boltzmann para uma cátedra de física teórica na Universidade de Munique.

Tratava-se de um novo cargo naquela universidade, e também não era muito comum noutros lugares, pelo que a faculdade teve de justificar a sua criação. O argumento, cuidadosamente

elaborado, salientava que existia uma «separação crescente entre a física teórica e a física experimental», devido à sua «diferença de métodos»: «enquanto a física experimental, no seu trabalho indutivo, exige o conhecimento e a prática de técnicas experimentais que se tornam cada vez mais complicadas, a física teórica utiliza a matemática como principal instrumento no seu processo dedutivo e exige uma familiaridade íntima com todos os recursos desta ciência em rápido progresso».

O argumento prosseguia salientando que o rápido crescimento da física teria como consequência que cada vez menos físicos seriam capazes de dominar ambos os métodos com o mesmo grau de perfeição ou, por outras palavras, seriam obrigados a especializar-se num dos dois ramos. Boltzmann, devido ao seu extraordinário talento para a investigação teórica e à sua «formação matemática extremamente aprofundada», era capaz «de desenvolver e complementar as teorias de Maxwell, Clausius e Helmholtz». A Faculdade de Filosofia mencionava também os seus trabalhos em várias áreas, que lhe tinham valido a reputação de ser um dos melhores físicos teóricos.

Boltzmann estava ansioso por partir, exatamente pela mesma razão que levava a faculdade a desejá-lo e, combinando os salários de duas cátedras extintas, conseguiram oferecer-lhe uma remuneração adequada.

Quando Boltzmann deixou Graz, realizou-se, a 16 de julho, uma solene festa de despedida ao estilo académico tradicional. O novo Reitor, J. A. Tewes, e o colega de Boltzmann, H. Streintz, proferiram

discursos nos quais exprimiram a esperança de que Boltzmann regressasse um dia para trabalhar na Áustria. Boltzmann respondeu com um discurso, mais tarde incluído nas suas *Populäre Schriften*, intitulado «Sobre o significado das teorias».[6] Boltzmann começou a sua resposta dizendo:

> **Quando, há alguns dias, tomei conhecimento do plano para a cerimónia de hoje, a minha primeira intenção firme foi pedir-vos que desistissem dela. Pois como, perguntei a mim próprio, pode um indivíduo merecer ser homenageado desta forma? Certamente, todos nós somos apenas colaboradores numa grande empresa, e todos aqueles que cumprem o seu dever no lugar que lhes cabe merecem igual louvor. Se, portanto, um indivíduo é destacado da comunidade, isso, na minha opinião, nunca pode visar a sua pessoa, mas apenas a ideia que ele representa; só entregando-se completamente a uma ideia pode o indivíduo adquirir uma importância acrescida.**
>
> **Por isso, só decidi não insistir no meu pedido quando relacionei todas estas honras não com o meu modesto eu, mas com a ideia que preenche o meu pensamento e a minha ação: o desenvolvimento da teoria, para cuja glória nenhum sacrifício é demasiado grande para mim; uma vez que a teoria constitui todo o conteúdo da minha vida, que seja igualmente o conteúdo das minhas atuais palavras de agradecimento.**

Uma vez que esta conferência é importante para explicar a perspetiva de Boltzmann sobre aquilo que constitui uma teoria, voltaremos a ela num capítulo posterior deste livro (Capítulo 10). Aqui limitar-nos-emos a citar a parte final do discurso:

> **Se, logo no início, me declarei defensor da teoria, não negarei que eu próprio experimentei as consequências nefastas do seu feitiço. Contudo, o que poderia ser mais eficaz contra esse feitiço, o que poderia arrastar-nos com mais força de regresso à realidade do que**

> **o contato vivo com uma assembleia tão honrosa como esta? Por esta bondade que me demonstraram, agradeço-vos a todos: primeiro a si, Reitor, que organizou esta cerimónia; depois, ao orador, aos colegas e aos convidados que responderam ao seu apelo; e, finalmente, aos valorosos filhos da nossa *alma mater*, cujos vigorosos esforços e nobre entusiasmo foram o meu apoio durante dezoito anos. Que a Universidade de Graz cresça e floresça e que seja e permaneça sempre aquilo que, na minha perspetiva, é o mais elevado: uma fortaleza da teoria!**

Em Munique, Boltzmann pôde finalmente ensinar a matéria que lhe era mais querida. Tendo ensinado física experimental durante catorze anos, utilizava modelos mecânicos para ilustrar conceitos teóricos de forma muito viva. Por exemplo, para visualizar a teoria eletromagnética de Maxwell, inventou uma máquina chamada *Bicykel* — a tradução literal inglesa por «bicycle» seria inadequada, pelo que mantemos o nome alemão. Tratava-se de um engenhoso modelo utilizado para ilustrar, em termos mecânicos, a influência mútua de dois circuitos elétricos. Boltzmann confiara a construção da máquina ao Senhor v. Gasteiger, mestre mecânico em Graz.

A propósito deste aparelho, Ehrenfest, no obituário de Boltzmann escrito em 1906, comenta que a clareza dos movimentos e das forças deve ter constituído para ele um prazer estético. Arnold Sommerfeld (1868–1951), o grande físico matemático que deu importantes contributos para as primeiras formulações da mecânica quântica e para a teoria matemática das ondas eletromagnéticas, recorda este estranho aparelho numa conferência comemorativa realizada em Viena, em 1944, por ocasião do centenário do nascimento de Boltzmann:

> **Este modelo, que até funcionava bem, foi construído por encomenda de Boltzmann; era conservado no meu antigo departamento em Munique com toda a devida reverência. Contudo, era menos utilizado para a eletrodinâmica do que para a mecânica, isto é, para tornar compreensível o funcionamento do diferencial dos automóveis, que é completamente análogo ao *Bicykel* de Boltzmann.**

Assinalemos de passagem que, na mesma conferência, Sommerfeld exprime a opinião de que, para a mente de Ludwig Boltzmann, orientada para o atomismo, a teoria quântica teria constituído o verdadeiro terreno de eleição.

Existiam dois exemplares do *Bicykel*, um na Universidade de Graz e outro na Universidade de Munique. Num inventário do Departamento de Física da Universidade de Graz datado de 1914, o *Bicykel* é sucintamente descrito da seguinte forma:

> **N.º 776: aparelho inexplicável com engrenagem dentada segundo Boltzmann.**

Ambos os exemplares se perderam durante a guerra. Nas suas conferências sobre a teoria de Maxwell, Boltzmann escreveu acerca do seu *Bicykel*:

> **Este instrumento foi construído pelo Senhor v. Gasteiger, mecânico; é de primeira qualidade, e as experiências realizadas com ele foram inteiramente satisfatórias.**

Uma réplica do *Bicykel* foi construída por outro mestre mecânico da Universidade de Graz, o Senhor Kurt Ansperger, por ocasião de uma exposição dedicada a Boltzmann, em 1985.[7]

Em Munique, Boltzmann costumava reunir-se uma vez por semana na *Hofbräuhaus* para discutir questões académicas, à volta de um copo de cerveja, com alguns colegas. Entre eles encontravam-se os matemáticos Walther Franz Anton von Dyck (1856–1934), homem encantador e professor entusiástico, especialista em teoria das funções, topologia e teoria do potencial, e um dos fundadores da *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*; e Alfred Pringsheim (1850–1941), famoso pelos seus estudos sobre séries de potências nos pontos da circunferência de convergência; os físicos Lommel e Leonhard Sohnke (1842–1937); o químico Baeyer; o astrónomo Hugo von Seeliger (1849–1924); e o especialista em criogenia Carl von Linde (1842–1934), que inventou o primeiro aparelho para liquefazer o ar.

Estimulado por este grupo, Boltzmann proferiu conferências sobre matemática, especialmente sobre teoria dos números. Passou quatro anos bastante tranquilos, durante os quais muitos estudantes provenientes de todos os países do mundo vieram estudar sob a sua orientação. Inicialmente, Boltzmann viveu na Maximilianstrasse, convenientemente situada tanto em relação à universidade como à ópera, onde podia ouvir as obras de um dos seus compositores preferidos, Richard Wagner (1813–83). A família Boltzmann apreciava também muito *Der Evangelimann*, de Wilhelm Kienzl.

A única desvantagem era que, naquela época, o governo bávaro não concedia pensões aos professores universitários. Como a visão de Boltzmann se deteriorava cada vez mais, começou a preocupar-se com o futuro da família. Recordava a morte prematura do pai e

o exemplo de Georg Simon Ohm, que ficara cego e morrera sem pensão, nas condições mais miseráveis. Frau Boltzmann já lia regularmente em voz alta textos científicos para poupar os olhos do marido.

Na introdução ao primeiro volume do seu tratado «Lições sobre a Teoria dos Gases», que surgiria alguns anos mais tarde, exprime esta preocupação: na Exposição Mundial de Viena, em 1873, o Professor Wroblewski já lhe pedira que escrevesse esse livro, mas Boltzmann recusara então a proposta por recear perder em breve a visão. Certamente não foi, contudo, a resposta direta — «Mais uma razão para se apressar!» — que finalmente o persuadiu a escrever o livro em 1896, mas antes os ataques a que a teoria estava sujeita, como veremos mais adiante.

Além disso, já em 1892 começou a sentir saudades de casa; numa carta a Loschmidt, em outubro desse ano, lemos que, sim, vivia, «mas certamente não melhor do que na querida velha Áustria». Três meses mais tarde, o seu famoso mestre, Josef Stefan, morreu, e os colegas em Viena começaram a fazer diligências para colocar Boltzmann no lugar do ilustre predecessor.

Boltzmann hesitou e, simultaneamente, tentou reforçar a sua posição em Munique, mantendo ao mesmo tempo aberta a possibilidade de regressar a Viena. No fim, a Universidade de Munique convenceu-o a permanecer, oferecendo-lhe algumas vantagens, entre elas um aumento substancial do salário, um título e um assistente. Pouco depois, contudo, Boltzmann informou os colegas vienenses de que se sentia obrigado a permanecer em

Munique apenas durante mais um ano. Se, entretanto, se concretizasse uma nomeação em Viena, aceitá-la-ia.

Temos um testemunho invulgar dos anos de Boltzmann em Munique: Hantaro Nagaoka (1865–1950), um dos mais conhecidos promotores da investigação em física no Japão, numa interessante carta enviada ao *Toye Gukuzgei Zasshi* (*Asian Journal of Science and Arts*) em abril de 1894. Nessa altura, Nagaoka tinha menos de trinta anos, mas dois anos depois tornou-se professor na Universidade de Tóquio. Existe uma tradução da sua carta do japonês para inglês, da autoria de Setsuko Tanaka). Contém algumas opiniões sobre a cidade e a Universidade de Munique, bem como sobre a reputação e a personalidade de Boltzmann. Vale a pena citar a passagem referente a Boltzmann.

A primeira parte explica que Nagaoka se mudou para Munique precisamente porque Boltzmann aí lecionava. Isto constitui uma indicação clara de quão famoso Boltzmann era. Mas contém também uma observação sobre a sua excentricidade:

> **Munique é chamada uma cidade de arte, tal como a nossa Quioto. Embora, normalmente, não se passe grande coisa por aqui em ciência, como o Professor Boltzmann foi recentemente convidado para dar aulas, mudei-me para Munique no início de abril para assistir às suas conferências. Felizmente, neste semestre de verão, vai dar as suas reputadas conferências sobre «Teoria Cinética dos Gases» e «Aplicação do Princípio de Hamilton à Física». Ouvimos dizer que o Professor Boltzmann foi convidado para a Universidade de Berlim para suceder a Kirchhoff, mas não aceitou o convite e escolheu vir para Munique. Não sei por que razão o fez.**

> Penso que talvez ninguém seja tão competente como ele, com a possível exceção de Helmholtz. As suas aulas são extremamente transparentes; fala com lucidez, ao contrário de Helmholtz, que fala de forma bastante desajeitada. Mas é um sujeito um pouco excêntrico e, por vezes, acaba por fazer coisas pouco sensatas.

Nagaoka prossegue explicando o seu interesse pelas conferências de Boltzmann e apresenta-nos também um resumo do respetivo conteúdo. Em particular, faz algumas observações sobre o princípio da equipartição da energia:

> O Professor Boltzmann é de origem austríaca. Mas admira Maxwell e parece ter, em muitos aspetos, a atitude de Maxwell. Uma situação destas é conveniente para mim, pois fui formado na tradição britânica. Interessa-me especialmente a Teoria dos Gases, desenvolvida por ele, Clausius e Maxwell. Em particular, através das conferências do próprio Boltzmann, consigo compreender claramente a doutrina Maxwell-Boltzmann da distribuição da energia, que recentemente tem sido objeto de controvérsia.

Por volta da mesma altura, Nagaoka escreveu a um certo Tanakadate — presumivelmente não o célebre vulcanólogo, que teria apenas dez anos nessa altura — uma carta em que exprime opiniões semelhantes, embora por palavras diferentes. Citamos novamente a tradução de Tanaka:

> O Professor Bol é um homem de barba cerrada, como sabe. Os estudantes ficam muito impressionados com a sua aparência. Mas as suas aulas são surpreendentemente claras, em contraste com as do Professor Hel. Parece ter um cérebro excelente, pois explicou funções hamiltonianas ou integrais sêxtuplos sem consultar quaisquer apontamentos.

Depois de informar o correspondente acerca do número relativamente reduzido de estudantes que assistiam às aulas de Boltzmann, Nagaoka afirma:

> **O Professor Bol é amável e honesto, e possui uma personalidade capaz de ser estimada por todos, algo que contrasta bastante com a sua aparência.**
>
> **Está a ser construído um edifício para o laboratório; tem cerca de metade das dimensões do de Berlim, mas parece abanar menos facilmente. O Professor Bol orienta apenas um estudante em física experimental.**

Em 1894, Boltzmann recebeu o título de Doutor *honoris causa* pela Universidade de Oxford, onde as suas ideias gozavam de enorme prestígio.

Na primavera desse ano, a sua escolha entre Munique e Viena mudava de dia para dia, até que acabou por aceitar a nomeação em Viena, onde chegou no mês de junho. Era então o mais importante cientista austríaco e os preparativos para o receber e convencê-lo a permanecer foram impressionantes. A *Philosophische Fakultät* suprimiu uma cátedra de física química que já fora solicitada, porque o dinheiro era necessário para aumentar o salário de Boltzmann. Foi-lhe igualmente prometida uma pensão integral caso se tornasse incapaz de trabalhar, contando-se para esse efeito os anteriores períodos de serviço prestados na Áustria.

4. Debates Científicos e Viagens

A euforia inicial de Boltzmann perante os impressionantes esforços feitos para o trazer de volta a Viena não durou muito. Depois de ter estado afastado de Viena durante dezoito anos, não encontrou ali um grupo de amigos e colegas tão agradável como aquele que tivera em Munique. Sobretudo quando Ernst Mach, violentamente hostil a uma imagem atómica da natureza, se tornou professor de filosofia e história da ciência em 1895, Boltzmann percebeu que não se encontrava no melhor dos lugares possíveis. Já discutimos a filosofia de Mach e, em particular, o facto de ele negar a existência dos átomos. Para a fragilidade psicológica de Boltzmann, era demasiado ter como colega uma figura bastante famosa que combatia abertamente a própria teoria à qual ele dedicara toda a sua vida. Não houve qualquer conflito aberto entre Mach e Boltzmann, mas é claramente verdade que a personalidade de Mach era muito diferente, distante e fria, revelando por vezes uma atitude condescendente para com Boltzmann em áreas não relacionadas com a física. Por exemplo, numa carta ao filósofo Gomperz, Mach escreveu:

> **Boltzmann não é malicioso, mas é incrivelmente ingénuo e descuidado..... simplesmente não sabe onde deve traçar a linha. Isto aplica-se também a outras coisas, que são importantes para ele.**

Naqueles anos, Boltzmann, que, como vimos, sempre apreciara discussões científicas e tinha a atitude de um cientista moderno ao considerar que o isolamento prejudica o progresso científico, teve de se opor implacavelmente aos inimigos da teoria atómica da

matéria. E certamente não lhe faltavam argumentos. Falaremos da teoria do «Energetismo» no Capítulo 11. Aqui mencionaremos apenas que se tratava, em princípio, de uma aplicação bastante sistemática, embora na prática algo ingénua, das ideias de Mach. Se não podemos referir-nos a coisas que não conseguimos observar, poderemos tentar reduzir tudo a trocas de energia, porque é isso que realmente podemos medir e sentir, de uma forma ou de outra, e basear nessa ideia todos os fundamentos da física. Este, em suma, era o princípio daquilo a que se chamou energetismo. Embora este conceito possa parecer razoável — sobretudo depois da descoberta de Einstein da equivalência entre massa e energia —, este programa foi levado a cabo de uma forma que, na prática, empobreceu os instrumentos da física teórica e a sua capacidade de prever novos fenómenos.

Não nos deve surpreender que Boltzmann tenha sido um forte adversário do energetismo. Por exemplo, na conferência de Sommerfeld anteriormente citada, podemos ler a descrição de um debate ocorrido numa reunião realizada em Lübeck, em 1895, entre Ostwald, que negava a existência dos átomos, e Boltzmann:

> O campeão do Energetismo era Helm; atrás dele estava Ostwald, e atrás de ambos a filosofia de Ernst Mach — que não estava presente em pessoa. O adversário era Boltzmann, secundado por Felix Klein. A batalha entre Boltzmann e Ostwald foi muito semelhante a um duelo entre um touro e um ágil toureiro. Contudo, desta vez o touro derrotou o toureiro, apesar de toda a sua agilidade. Os argumentos de Boltzmann acertaram em cheio. Nós, jovens matemáticos, estávamos todos do lado de Boltzmann; tornou-se-nos imediatamente evidente que era impossível que, de uma única equação da energia, se deduzissem as equações do movimento sequer de um único ponto material, quanto mais as de um sistema

> com um número arbitrário de graus de liberdade. Em defesa de Ostwald, contudo, devo mencionar a sua observação sobre Boltzmann no livro *Grosse Männer* (Leipzig, 1909, p. 405); aí chama a Boltzmann «o homem que nos superava a todos em perspicácia e clareza na sua ciência».

Enquanto o físico Georg Ferdinand Helm (1881–1923) é recordado apenas por ter sido um defensor bastante obstinado do energetismo, Felix Klein (1849–1925) foi um matemático genial, particularmente lembrado pelas suas contribuições para a topologia, a teoria das funções analíticas e as aplicações da teoria de grupos à geometria. É o autor do célebre Programa de Erlangen e concebeu a *Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften*, uma grande empresa realizada sob a sua direção. O seu nome está associado a vários objetos matemáticos, entre os quais recordaremos apenas a garrafa de Klein, um exemplo típico de superfície unilateral — uma espécie de faixa de Möbius sem bordas.

Boltzmann sofreu muito com o facto de se sentir isolado e de considerar que as suas ideias recebiam pouca atenção na Alemanha. Característica da forma como se sentia é a frase frequentemente citada, contida no primeiro artigo em que respondeu ao ataque de Zermelo ao teorema H (ver Capítulo 5):

> O artigo de Zermelo mostra que os meus escritos foram mal compreendidos; apesar disso, agrada-me, pois parece ser a primeira indicação de que estes escritos receberam alguma atenção na Alemanha.

Quando Boltzmann regressou a Viena em 1894, como diretor do instituto de física, normalmente teria ficado responsável pela

direção das aulas de laboratório, mas pediu dispensa dessa função. Franz Exner, professor de físico-química, foi obrigado a conduzir o curso de laboratório de física. Isto produziu uma situação curiosa, para não dizer caótica, porque Exner não conseguia assegurar ambas as funções.

Boltzmann depressa percebeu que o regresso a Viena não fora uma decisão feliz. Numa carta a Ostwald, datada de 13 de dezembro de 1898, não escondia que havia «muito menos estudantes preparados para o trabalho científico» do que na Alemanha, e que existiam poucas reuniões e sociedades científicas e nenhuma estimulação científica. Um ano mais tarde, a mulher acrescentou que a sua atividade em Viena tinha o «caráter de um professor primário a treinar candidatos ao ensino secundário». Isto, naturalmente, não fazia justiça ao seu talento nem às suas aspirações. Conceitos semelhantes são expressos por Boltzmann em cartas aos antigos colegas de Munique. Dizia também estar insatisfeito com as condições políticas da Áustria.

Entre as muitas viagens ao estrangeiro que Boltzmann realizou para aumentar os seus contatos científicos, as três mais longas foram aos Estados Unidos. Na primeira, em 1899, foi acompanhado pela mulher. Embarcaram no vapor *Kaiser Wilhelm der Große*, da North German Lloyd, em Bremen, e viajaram para Nova Iorque via Southampton e Cherbourg. Boltzmann proferiu quatro conferências sobre os princípios e as equações fundamentais da mecânica na Clark University, em Worcester, Massachusetts, que celebrava o seu décimo aniversário. Aí recebeu também um doutoramento *honoris causa*.

Durante a viagem, os Boltzmann escreveram seis cartas aos filhos. A primeira foi escrita a bordo do navio e trata sobretudo do enjoo de Henriette, que a impediu de participar num jantar de nove pratos. Ficaram bastante impressionados com Nova Iorque:

> **O entrecruzar dos elétricos e dos comboios a vapor na rua, por cima dela e por baixo dela, é verdadeiramente esplêndido. Viajam extremamente depressa. É realmente bastante perigoso.**

O casal considerou Boston terrivelmente poeirenta. Outros lugares que visitaram foram Montreal, Buffalo, Washington, Baltimore e Filadélfia.

Em 1900, Boltzmann decidiu aceitar uma nomeação como Professor de Física Teórica em Leipzig, onde o físico-químico Wilhelm Ostwald construíra um grande centro de investigação e a faculdade o recomendava como «o físico mais importante da Alemanha e além dela». Embora, quando soube que esta nomeação era muito provável, tivesse escrito a Ostwald que saíra do seu «estado depressivo», a decisão efetiva de aceitar o cargo exerceu sobre ele tal tensão que lhe provocou um colapso nervoso tão grave que teve de passar algum tempo num hospital psiquiátrico para recuperar.

Leipzig também não lhe agradou. Embora Ostwald fosse, como pessoa, amigo de Boltzmann, era também o pai do energetismo, que, como dissemos, se baseava na filosofia de Mach e era contrário às ideias de Boltzmann. O debate científico entre ambos tornou-se tão amargo que o próprio Mach considerou que a discussão estava

a tornar-se demasiado violenta e propôs uma reconciliação entre a física mecanicista e a física fenomenológica.



Figura 1.7 Ludwig Boltzmann aos 58 anos, quando era professor em Viena.

Assim, em Leipzig, Boltzmann encontrou-se numa situação ainda pior do que em Viena. A luta constante deprimia-o, pois preferia claramente o trabalho em equipa. Além disso, por alguma razão, não gostava do estilo de vida em voga na Saxónia e fez uma tentativa de suicídio. Quando um colega lhe perguntou por que razão se sentia infeliz, não conseguiu explicar porquê. Pode especular-se acerca do clima pantanoso, dos costumes protestantes

do norte da Alemanha ou de qualquer outra razão. O que é certo é que pediu ao governo saxónico que o libertasse das funções por «motivos de saúde». Contudo, ainda antes de deixar Viena, já tinha começado a negociar um regresso.

Em 1901, Mach reformou-se devido a um AVC. Como, durante o seu exílio voluntário em Leipzig, a sua cátedra permanecera vaga, Boltzmann regressou a Viena em 1902. Mas o sistema académico não lhe perdoou imediatamente a fuga anterior. O Ministro da Investigação e Educação não teve uma tarefa fácil ao explicar ao imperador Francisco José os problemas da personalidade de Boltzmann e ao silenciar os rumores que circulavam em Viena, segundo os quais Boltzmann sofria de doença mental e não seria capaz de desempenhar as suas funções de professor. O Ministro teve de consultar o psiquiatra e os médicos que anteriormente tinham tratado Boltzmann, e teve de dar por escrito a sua palavra de que Boltzmann não tentaria voltar a deixar a Áustria. Felizmente, nessa altura ele já se tornara mais um símbolo da independência científica da Áustria do que simplesmente um professor.

A vida em Viena depressa começou também a revelar os seus problemas. Numa carta ao assistente Stefan Mayer, Boltzmann exprime a sua preocupação com os grandes cortes nas finanças do instituto. Além disso, teve de esperar dois anos antes de poder ser reeleito membro efetivo da Academia Imperial. Sentiu-se ofendido com esta circunstância, relacionada com o facto de ter renunciado à Academia quando assumira a cátedra em Munique; o próprio imperador Francisco José era contra a sua renomeação imediata.

Em fevereiro de 1903, a mulher escreveu à filha Ida, que permanecera em Leipzig para concluir os estudos no *Gymnasium*:

> **O papá piora de dia para dia. Perdeu a fé no nosso futuro. Eu tinha imaginado uma vida melhor aqui em Viena.**

A sua visão deteriorara-se a tal ponto que teve de pagar a uma senhora para lhe ler artigos científicos e era a mulher quem escrevia os seus próprios trabalhos.

Sofria de graves ataques de asma durante a noite e talvez também de angina de peito. Era igualmente perturbado por fortes dores de cabeça causadas pelo excesso de trabalho. As suas obrigações docentes nessa época eram: cinco horas por semana para um curso de física teórica, um seminário sobre a mesma matéria e um curso de pelo menos uma hora semanal, em cada terceiro semestre. Além disso, desde 1903, Boltzmann lecionava durante duas horas por semana o curso de filosofia anteriormente dado por Mach. É fácil imaginar que estas pesadas obrigações, juntamente com a sua atividade científica, eram mais do que a sua saúde já frágil conseguia suportar.

Existira também um mal-entendido acerca do controlo e da utilização dos aparelhos de física, devido à curiosa situação criada pela sua anterior permanência em Viena e pela divisão de funções entre ele e Exner. Boltzmann teve de abdicar de parte do equipamento experimental, mas o ministério garantiu-lhe que receberia dinheiro para comprar aquilo que perdera e de que

continuava a necessitar. Boltzmann pediu e obteve efetivamente verbas em duas ocasiões, em 1902 e 1903.

As conferências sobre filosofia eram as mais populares de Boltzmann, que, quando foi nomeado para essa função, chegou a imaginar que a filosofia era a sua verdadeira vocação. A primeira foi um enorme sucesso. Embora tivesse sido escolhida a maior sala, havia pessoas de pé até nas escadas. A sala estava decorada com ramos de abeto-prateado e Boltzmann recebeu ovações entusiásticas. Todos os jornais noticiaram o acontecimento. Recebeu um grande número de cartas de aprovação. Foi também convidado para uma audiência com o imperador Francisco José, que lhe disse como estava feliz por ele ter regressado à Áustria e que ouvira falar da multidão presente nas suas conferências.

Depois de duas ou três conferências brilhantes, contudo, o seu entusiasmo diminuiu e, com ele, também o público. Isto resultou num sentimento de fracasso. Pelas cartas escritas naqueles anos a Franz Brentano (1838–1917), que fora obrigado a abandonar a sua cátedra de filosofia em Viena por ter sido sacerdote católico e depois se ter casado, percebe-se a importância que essas conferências tinham para Boltzmann. Foi também a Florença encontrar-se com Brentano, com a atitude de alguém que vai consultar o seu psiquiatra.

Continuou a manter a atividade social noturna anteriormente referida. Apesar disso, nos últimos anos de vida encontrava-se frequentemente ainda a trabalhar às cinco da manhã. Também nesta circunstância podemos reconhecer um sintoma de síndrome

maníaco-depressiva. Quem sofre desta condição tende a acordar cedo e a trabalhar intensamente durante a fase maníaca, enquanto a fase depressiva traz, juntamente com sonolência e relutância em agir durante o dia, falta de sono nas primeiras horas da manhã, acompanhada de pensamentos desagradáveis e planos de suicídio.



Figura 1.8 Ludwig Boltzmann a dar uma palestra na Califórnia, tal como imaginado num desenho de K. Przibram.

Apesar de tudo, em outubro de 1904 Boltzmann participou numa reunião em St. Louis — acompanhado pelo filho Arthur Ludwig, tal como numa viagem de cruzeiro pelo Mediterrâneo realizada em 1901 com a intenção de melhorar a saúde do cientista. Desta vez, a viagem, de Hamburgo para Nova Iorque, a bordo do paquete *Belgravia*, da Hamburg America Line, durou dez dias e foi extremamente desconfortável, sobretudo devido ao contínuo uivar

da buzina de nevoeiro, que impedia o sono. Visitaram também Detroit e Chicago. O regresso realizou-se a bordo do *Deutschland*.

Em 1905, viajando sozinho, Boltzmann deslocou-se pela última vez aos Estados Unidos, onde proferiu trinta conferências numa escola de verão realizada na Universidade da Califórnia, em Berkeley. Fora convidado juntamente com Ostwald. Desta última viagem deixou uma descrição divertida, intitulada *Reise eines deutschen Professors ins Eldorado* — uma tradução deste ensaio está incluída no final deste livro.

Durante a sua longa permanência nos Estados Unidos, em julho de 1905, sofreu ataques de asma; isto não acontecera nas viagens anteriores. Escreveu a este respeito ao seu assistente Stefan Mayer, já anteriormente mencionado:

> **Aquilo que vi é muito interessante e espero ainda ver coisas mais interessantes, mas tudo isto me deixou exausto e cansado. Sobretudo porque o clima da Califórnia não é tão agradável como frequentemente se ouve dizer. As mudanças de um calor subtropical intenso para tempo frio, de tempo seco para nevoeiro, são difíceis de suportar para um europeu. Além disso, a água da chuva, armazenada durante o inverno em grandes cisternas, perturba-me o estômago. O vinho quase se esconde como um estudante esconde o cigarro. É a isto que chamam liberdade.**



Figura 1.9 Vista de Duino com o Castelo Novo e o Castelo Velho.



Figura 1.10 Uma caricatura de K. Przibram mostrando Ludwig Boltzmann durante uma palestra.

Podemos ler acerca da viagem de Boltzmann ao Eldorado nos jornais locais da época. O *Daily Californian* (Vol. XXV, n.º 17, p. 1) afirma:

> O Professor Boltzmann ocupa uma posição muito elevada entre os físicos do mundo e pertence à mesma categoria de Arrhenius, o físico sueco, e De Vries, o célebre botânico neerlandês, ambos membros do corpo docente na sessão de verão do ano passado.

E, um pouco mais adiante:

> O sucesso dos esforços do Presidente Wheeler para assegurar a presença de cientistas e professores eminentes como docentes nas sessões de verão foi grandemente reforçado pela aceitação do seu convite pelo Dr. Ludwig Boltzmann, professor de física teórica na Universidade de Viena.
>
> No seu domínio de investigação, o Dr. Boltzmann alcançou uma preeminência que o coloca entre os maiores cientistas do mundo. Fez pela física matemática aquilo que o Professor Arrhenius fez pela físico-química.

Depois de informar os leitores de que «o Dr. Boltzmann é o maior expoente vivo da teoria atómica», o jornal fornece ainda mais informações sobre ele:

> O Dr. Boltzmann é um pensador tão profundo e abstruso que a matemática conhecida não está suficientemente avançada para alguns dos seus trabalhos mais elevados, pelo que tem de desenvolver as suas próprias fórmulas matemáticas.

Um relato semelhante pode ser lido na edição de 29 de junho de *The Record*:

> Dr. Boltzmann chega para a Sessão de Verão — Dará um curso avançado durante as seis semanas — É um dos mais destacados físicos da Europa — Esteve ligado a várias universidades da Alemanha ao longo de trinta anos.
>
> O Dr. Ludwig Boltzmann ocupa no mundo dos cientistas a mesma posição de Arrhenius e De Vries, o eminente físico e o botânico que foram as estrelas da Sessão de Verão do ano passado. Foi convidado a vir à Califórnia no ano passado, quando veio a este país participar no Congresso Internacional de Artes e Ciências da feira de St. Louis. Não pôde aceitar o convite nessa altura, mas prometeu vir neste verão. Esta é a sua primeira visita à Costa do Pacífico, pois a sua intensa carreira o manteve do outro lado do Atlântico. Durante os últimos trinta anos, o Professor Boltzmann esteve ligado às universidades de Graz, Munique, Leipzig e Viena, sendo a sua ligação a esta última instituição datada de 1902.

Boltzmann sentia muito orgulho no seu inglês, como ficamos a saber pelo relato da viagem. Contudo, os comentários das pessoas que assistiram às conferências exprimem algumas reservas quanto ao seu domínio da língua. Um comentário afirma que era «algo deficiente, para dizer o mínimo». «Oh! Eu aprender *heem* esta noite» é outro comentário. Ou, de forma mais explícita:

> Conta-se que, se tivesse dado as conferências em alemão, a maioria do público talvez conseguisse acompanhá-lo. Mas ele deu-as, quatro vezes por semana, em inglês — ou naquilo a que chamava inglês — sobre o tema «Analogias Mecânicas da Termodinâmica, com Especial Referência aos Teoremas da Mecânica Estatística.

Segundo Höflechner,

> **o pessoal de Berkeley ainda hoje guarda algum ressentimento em relação ao comportamento de Boltzmann em Berkeley, que foi considerado uma mistura de êxtase maníaco e da afetação um tanto pretensiosa de um famoso professor alemão.**

5. O Destino Trágico de Um Grande Cientista

A vida de Boltzmann teve um fim trágico em 1906. Nessa altura, passava alguns dias com a mulher e a filha mais nova em Duino, uma aldeia perto de Trieste, famosa pelo seu castelo erguido sobre uma rocha, na extremidade de um promontório sobre o mar Adriático, tendo o mar de um lado e densas florestas de sobreiros do outro. O castelo está associado ao poeta Rainer Maria Rilke, que ali esteve várias vezes e escreveu as suas *Elegias de Duino*. A imperatriz Isabel — a famosa «Sissi» de uma série de filmes —, mulher de Francisco José, e o compositor Franz Liszt também ali estiveram.

Boltzmann nunca se preocupara muito com a própria saúde, sacrificando-a à sua atividade científica. Contudo, quando nem aquelas férias em Duino lhe proporcionaram qualquer alívio para a doença, num momento de profunda depressão suicidou-se por enforcamento, a 5 de setembro de 1906. No dia seguinte deveria ter regressado a Viena para iniciar as suas aulas.

Será possível explicar esta decisão súbita? Como conciliá-la com a descrição bem-humorada da sua viagem à Califórnia, escrita poucos meses antes? Provavelmente encontrava-se esgotado e desiludido com a visita aos Estados Unidos. As suas conferências

em Berkeley, tal como as de filosofia da ciência em Viena, não tiveram o êxito que esperara. Como diremos na secção seguinte, Boltzmann era considerado um grande professor, e o público ficava com a impressão de que ele se interessava profundamente pelo tema da conferência e sentia prazer em apresentá-la. Mas sabemos pelo seu assistente Stefan Mayer que lecionar lhe era penoso e que, sempre que surgia a possibilidade de cancelar uma aula, sentia mais alívio do que desilusão. Quando dava uma conferência, comportava-se como um ator e era extremamente ambicioso na tentativa de dar o seu melhor. Mas, como um ator que sente ter fracassado, podia também ficar muito triste e deprimido. No caso das suas conferências sobre filosofia da ciência, talvez se juntassem ainda inquietação e medo.

Alguns últimos espasmos de euforia vieram à superfície quando escreveu a descrição da viagem à Califórnia. Como é típico da síndrome de que sofria, esses espasmos foram seguidos pela depressão mais profunda possível. Podemos acrescentar ainda que o suicídio era bastante comum entre os intelectuais vienenses daquela época, como veremos numa secção posterior deste capítulo.

Existem alguns documentos e testemunhos que nos permitem reconstruir certos aspetos dos últimos meses e das últimas horas da vida de Boltzmann. Indicam algumas razões profundas e outras superficiais para o seu ato. Mesmo as motivações superficiais não devem ser descartadas, dada a gravidade da síndrome de que sofria. Algumas delas já foram divulgadas junto de um público vasto num livro dedicado à irreversibilidade.[8]

Em maio de 1906, o Decano da Faculdade de Filosofia da Universidade Imperial-Régia de Viena escreveu uma carta para informar o Ministério competente de que Boltzmann sofria de uma forma grave de neurastenia e tinha de se abster de qualquer atividade científica. Eis uma descrição particularmente precisa dos seus problemas de visão:

> **Aqueles que conheceram Boltzmann recordar-se-ão do par de óculos pesados e de elevadíssima graduação, apoiados num sulco profundo no nariz. Durante muitos anos, a sua visão fora-se deteriorando e tornava-se-lhe cada vez mais difícil concluir as muitas investigações que tinha em mente.**[9]

Consideremos agora algumas impressões acerca dos problemas relacionados com a saúde física e mental de Boltzmann. Referindo-se à segunda metade de 1905, um jornalista anónimo afirma:

> **No outono do ano passado, o sábio decidiu internar-se num hospital psiquiátrico perto de Munique, mas abandonou a instituição pouco tempo depois e regressou a Viena.**[10]

Ludwig Flamm foi aluno de Boltzmann e casou com a sua filha Ida. Foi um dos primeiros a discutir um significado intuitivo das secções tridimensionais do espaço-tempo de Schwarzschild, a solução exata mais conhecida das equações da teoria da relatividade geral de Einstein. Diz ele[11]:

> **Eu próprio, enquanto estudante, tive oportunidade de ouvir a última aula que Boltzmann deu sobre física teórica; foi no semestre de inverno de 1905–1906. Um problema nervoso impediu-o de prosseguir a sua atividade docente. Juntamente com outro**

> estudante, fiz e passei o meu exame oral na sua villa em Währing. Quando saímos, depois de terminado o exame, ouvimos, a partir do átrio, os seus gemidos lancinantes.

Alois Höfler afirma, referindo-se a 1906:

> Quando o visitei pela última vez, durante as férias da Páscoa, exprimiu assim o seu sofrimento físico e mental: "Nunca teria acreditado que um fim destes fosse possível."[12]

Chegando ao verão desse mesmo ano, ficamos a saber, por ninguém menos do que Ernst Mach[13], que:

> Boltzmann anunciara conferências para o semestre de verão [de 1906], mas teve de as cancelar devido ao seu estado nervoso. Nos círculos informados sabia-se que, muito provavelmente, Boltzmann nunca mais conseguiria exercer a sua atividade docente. Falava-se da necessidade de o manter sob vigilância médica constante, pois já fizera anteriormente tentativas de suicídio.

Quando se encontrava em Duino, para onde fora satisfazer um antigo desejo da mulher, Henriette — «em Venezien», encontramos numa das primeiras cartas de Henriette para ele —, Boltzmann estava, segundo um artigo do jornal *Die Zeit*, de 7 de setembro de 1906,

> perturbado e nervoso porque ansiava por regressar a Viena. De resto, o seu estado parecia melhor. No dia da sua morte, Boltzmann mostrou-se particularmente agitado. Enquanto a mulher e a filha foram nadar, levou a cabo o ato.[14]

Eis outra informação fornecida pela Dra. Lili Hahn:

> **Durante muito tempo esteve muito melancólico e não queria mandar limpar o fato, porque isso significaria mais um atraso no regresso a Viena. Depois de a mulher sair, levando o fato consigo, enforcou-se.**[15]

Quanto à forma como executou o ato, podemos voltar a recorrer ao *Die Zeit*:

> **Utilizou uma corda curta presa às travessas da folha de uma janela. A filha foi a primeira a descobrir o suicídio.**

Quanto ao local onde Boltzmann se enforcou, existem pelo menos duas versões. Parece provável que tenha sido no quarto do hotel. Frau Auguste Dick, contudo, afirmou que um colega de Boltzmann, o matemático Mertens, relatara que ele se suicidara na igreja de Duino.

Henriette sobreviveu muitos anos ao marido. Morreu a 3 de dezembro de 1938, após uma doença prolongada, aos 85 anos.

Entre as pessoas profundamente abaladas pela notícia da morte de Boltzmann encontrava-se Erwin Schrödinger, que tinha então cerca de 19 anos. Como W. Moore relata numa biografia recente[16], esperava começar, poucos meses depois, os seus estudos de física teórica sob a orientação do grande mestre. O próprio Schrödinger descreve os sentimentos que teve naquele outono, quando entrou no edifício de física. Em 1929, ao proferir o discurso inaugural na Academia Prussiana das Ciências, afirmou:

> **O antigo Instituto de Viena, de onde pouco antes Ludwig Boltzmann fora arrancado de forma trágica, o edifício onde Fritz Hasenöhrl e**

> **Franz Exner e muitos outros discípulos de Boltzmann entravam e saíam, despertou em mim uma empatia direta pelas ideias daquele espírito poderoso. Para mim, o seu universo de ideias desempenhou o papel de um primeiro amor científico, e nenhum outro voltou alguma vez a exercer sobre mim um fascínio tão intenso.**

Outra pessoa frustrada pelo suicídio de Boltzmann foi Ludwig Wittgenstein (1889–1951), que, quando deixou Linz em 1906, esperava aprender com ele.[17] Wittgenstein é famoso pelo seu *Tractatus Logico-Philosophicus*, publicado pouco depois da Primeira Guerra Mundial, no qual, segundo Janik e Toulmin[18], procura resolver o problema de conciliar a física e a filosofia da ciência de Hertz e Boltzmann com a ética de Kierkegaard e Tolstoi.

A propósito da morte de Boltzmann em Duino, Moore cita oportunamente a primeira das *Elegias de Duino*, de Rainer Maria Rilke (1875–1926):

> Aber die Liebenden nimmt die erschöpfte Natur
> in sich zurück, als wären nicht zweimal die Kräfte,
> dieses zu leisten
> (Mas os amantes são acolhidos de novo pela Natureza
> exausta / no seu seio, como se a força criadora necessária
> / nunca pudesse ser exercida uma segunda vez.)[19]

Esta citação traduz provavelmente os sentimentos de Boltzmann quando decidiu que a vida era mais dura e mais pesada do que o peso de qualquer outra coisa. Era um amante desiludido que se dedicara à teoria atómica, mas o seu amor não fora correspondido, porque os seus contemporâneos não foram capazes de

compreender a grandeza da sua visão. Mas, se olharmos retrospetivamente para o seu suicídio, talvez possamos vê-lo mais como um herói do que como um amante e recordar os dois versos que precedem imediatamente aqueles citados por Moore:

> denk: es erhält sich der Held, selbst der Untergang war ihm
> nur ein Vorwand, zu sein: seine letzte Geburt
> (Pensa: o Herói perdura; até a sua queda / foi apenas um pretexto para continuar a existir: o seu último nascimento.)

6. Boltzmann Como Professor

Boltzmann era um excelente professor. Tinha uma memória extraordinária e dava sempre as aulas completamente sem apontamentos. Era um professor nato, e as suas aulas eram cristalinas, espirituosas e bem-humoradas, cheias de anedotas estimulantes. Animava as exposições recorrendo a expressões invulgares, como «gigantescamente pequeno». Nas suas aulas de filosofia falava também de assuntos que, na época, eram exóticos, como os espaços multidimensionais e curvos.

Um jornal satírico estudantil aludia a isso no seguinte dístico:

> Tritt der gewöhnliche Mensch auf den Wurm, so wird er sich krümmen;

> Ludwig Boltzmann tritt auf; Siehe, es krümmt sich der Raum!
> (Quando um ser humano comum pisa um verme, este encurva-se; / quando Ludwig Boltzmann entra em cena: Vejam, o espaço encurva-se!)

Esta piada ilustra o enorme impacto produzido pela extraordinária personalidade de Ludwig Boltzmann e pelas suas aulas.

Em Viena teve entre os seus alunos Paul Ehrenfest (1888–1933), Fritz Hasenöhrl (1874–1915), Stefan Mayer e Lise Meitner (1878–1968), que viria a ser uma das descobridoras da fissão do urânio por neutrões lentos; em Graz, Svante August Arrhenius (1859–1927) e Walter Nernst (1864–1941).

Hasenöhrl — cujo artigo mais notável antecipou, em 1904, a equivalência entre massa e energia, embora com um fator incorreto — escreve acerca dele:

> **Nunca exibia a sua superioridade. Qualquer pessoa era livre de lhe fazer perguntas e até de o criticar. A conversa decorria tranquilamente e o estudante era tratado como um igual. Só mais tarde se percebia quanto se tinha aprendido com ele.**

O seu colega em Graz, H. Streintz, escreve:

> **Dava conselhos em qualquer situação difícil. Não se incomodava sequer quando um estudante o interrompia em casa enquanto**

> trabalhava. O grande cientista permanecia horas à disposição do aluno, mantendo sempre a paciência e o bom humor.

A propósito das suas aulas, Lise Meitner afirmou:

> Deu um curso que durou quatro anos. Incluía mecânica clássica, hidrodinâmica, teoria da elasticidade, eletrodinâmica e teoria cinética dos gases. Costumava escrever as equações principais num quadro-negro muito grande. Ao lado, tinha dois quadros-negros mais pequenos, onde escrevia os passos intermédios. Tudo era escrito de forma clara e bem organizada. Tive muitas vezes a impressão de que seria possível reconstruir a aula inteira a partir do que ficava escrito nos quadros. Depois de cada aula, parecia-nos que tínhamos sido introduzidos num mundo novo e maravilhoso, tal era o entusiasmo que colocava naquilo que ensinava.

As sessões de seminário de Boltzmann eram igualmente extremamente estimulantes, como testemunha, por exemplo, uma declaração na tese de Ehrenfest.

Depois da morte de Boltzmann, as aulas de física teórica foram suspensas durante dezoito meses, até Hasenöhrl ser nomeado para o cargo vago. A sua aula inaugural foi uma síntese magistral das teorias estatísticas de Boltzmann e uma exposição da filosofia do grande mestre.

7. Boltzmann e as Invenções

Boltzmann sentia-se fascinado não apenas pelos problemas científicos, mas também por invenções científicas promissoras. Embora fosse um teórico eminente, como já mencionámos e

discutiremos mais detalhadamente no Capítulo 9, era também um cientista muito prático, com uma aptidão e um interesse especiais pelo trabalho experimental, talvez herdados do avô que, como dissemos no início deste capítulo, era fabricante de caixas de música.

Interessava-se profundamente por tecnologia e, mais de uma vez, elogiou o papel desta no desenvolvimento da ciência, como se pode ver em algumas passagens das suas *Populäre Schriften*, citadas no Capítulo 12. Na perspetiva de Boltzmann, a ciência não deveria orgulhar-se do caráter ideal dos seus objetivos e olhar com algum desprezo para a tecnologia e para a prática, uma vez que devia o seu próprio desenvolvimento ao esforço para satisfazer necessidades puramente práticas. Acrescentava ainda que os êxitos da ciência não teriam sido tão brilhantes se esta não tivesse encontrado nos tecnólogos precursores extremamente capazes.

Mais ainda: até a lógica é uma consequência das conquistas tecnológicas. Se não as tivéssemos alcançado, não saberíamos como inferir. Só são corretas as inferências que conduzem ao êxito prático. É evidente que Boltzmann está aqui a fazer uso da sua conceção darwiniana do desenvolvimento do nosso cérebro enquanto instrumento para produzir imagens do mundo. Este órgão, devido à grande utilidade dessas imagens para a preservação da espécie, desenvolveu-se no ser humano até um grau particularmente elevado de perfeição. Que isto não constituía apenas uma pose filosófica é demonstrado por alguns factos que mencionaremos de seguida.

Quando, em 1902, Nernst inventou a sua lâmpada elétrica — hoje praticamente esquecida e constituída por um pequeno cilindro de óxidos de terras raras aquecido por uma pequena espiral de platina —, enviou alguns exemplares a Boltzmann, que escreveu num deles os seguintes versos:

> Da Du den sprödesten Stoff Dir gewählt
> Und ihn zwangst, den elektrischen Strom zu leiten,
> Schufst Du das glänzendste Licht
> (Já que escolheste para ti o mais refratário dos materiais /
> e o obrigaste a conduzir uma corrente elétrica, /
> conseguiste criar a luz mais resplandecente.)

Convidou também os membros da Sociedade Física de Viena para uma demonstração da lâmpada em sua casa. Foram enviados cinquenta e cinco convites; havia muitas sanduíches e cinquenta litros de cerveja preparados para os convidados, mas compareceram apenas sete pessoas. Isto mostra que o seu entusiasmo nem sempre era partilhado pelos colegas.

Boltzmann apoiou também Kress, que em 1880 inventara um aeroplano. Em 1894 chegou mesmo a proferir uma conferência sobre esta invenção na *Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte* — Sociedade Alemã de Cientistas e Médicos. Em particular, Boltzmann previu a superioridade do aeroplano sobre o dirigível. Infelizmente, Kress partilhou o destino de muitos inventores, não apenas na Áustria: ficou sem dinheiro e caiu no esquecimento.

Boltzmann era bastante otimista quanto à possibilidade do voo humano e estabeleceu uma comparação com um dos seus heróis preferidos, Colombo. Para dar maior força à comparação, citou também os versos de Schiller sobre Colombo:

> Ziel' hin, mutiger Segler, mag auch der Witz dich verhöhnen,
> Mag der Schiffer am Steuer senken die mutlose Hand,
> Immer, immer nach West, dort muß die Küste sich zeigen,
> Liegt sie doch schimmernd und liegt deutlich vor deinem Verstand.
> Mit dem Genius steht die Natur in ewigem Bunde.
> Was der eine verspricht, leistet die andre gewiß.
> (Avança, corajoso navegador, ainda que o escárnio troce de ti. / Que o marinheiro desanimado abandone o leme! / Avança para oeste, sempre para oeste! / É aí que a costa há de surgir. Vê-a já, brilhante e nítida diante do teu espírito! / Com o génio, a Natureza mantém uma aliança eterna; / aquilo que um promete, a outra certamente cumpre.)

O próprio Boltzmann, recorrendo às suas capacidades experimentais, construiu para a mulher uma máquina de costura elétrica, que ela utilizava para fazer roupa para toda a família.

8. Ludwig Boltzmann e o Seu Tempo

Boltzmann viveu num período bastante invulgar para o seu país e para a Europa. Durante alguns séculos, a Áustria fora uma das principais potências europeias, rivalizando com a Inglaterra e a França: Viena era uma grande capital, ao nível de Paris e Londres. Para os padrões da época, era uma metrópole, contando cerca de dois milhões de habitantes no início do século. Mas a posição da Áustria, tal como a da própria Europa enquanto centro do mundo, começara a enfraquecer no final do século XVIII. Dois acontecimentos, não inteiramente desligados entre si — as revoluções Americana e Francesa, ambas filhas do ponto culminante da cultura europeia, o Iluminismo —, tinham mudado o mundo. A primeira deu o impulso à extraordinária ascensão e expansão dos Estados Unidos; a segunda, com a notável sequência de acontecimentos protagonizada por Napoleão e pelas suas guerras, alterou irreversivelmente a Europa.

Em 1815, o Congresso de Viena restabeleceu o *Ancien Régime*, mas tratava-se de uma solução instável, destinada a desmoronar-se mais cedo ou mais tarde. O novo mapa da Europa, tão próximo daquele que existira antes de Napoleão, foi criação de um diplomata e estadista genial, o príncipe Metternich, que conseguira realizar o jogo aparentemente impossível de casar uma princesa austríaca com Napoleão, aliar-se a este na guerra contra a Rússia e, depois, permitir que o seu país emergisse tão poderoso como antes, embora controlando uma área diferente — as penínsulas Itálica e Balcânica, a Hungria, a Boémia e parte da Polónia, em vez da Alemanha.

O príncipe Metternich foi o obediente Primeiro-Ministro do imperador Francisco I e, depois, o obediente executor da sua vontade durante os treze anos do reinado do frágil imperador Fernando. Como o próprio Metternich, que seguia as regras estabelecidas por Francisco I mesmo quando nem sempre concordava com elas, afirmou:

> **«J'ai gouverné l'Europe quelquefois, l'Autriche jamais»**[20] **(«Governei por vezes a Europa; a Áustria, nunca»).**

O objetivo de Francisco I era uma obtusa preservação do *status quo*, mesmo quando isso significava manter algumas políticas do seu predecessor, o esclarecido imperador José II. «O meu reino», disse certa vez Francisco, «assemelha-se a uma casa comida pelos vermes. Se se retirar uma parte, não se pode saber quanto irá desabar».

Não surpreende, portanto, que o século XIX tenha sido marcado pelo surgimento de guerras de independência em vários países ou por mudanças de regime noutros, como a França. A Áustria foi sucessivamente derrotada pela França, em 1859, e pela Prússia, em 1866. Esta última guerra pôs fim às pretensões dos Habsburgos à hegemonia no mundo de língua alemã; a Áustria tornou-se, na melhor das hipóteses, uma potência de segunda ordem, e nasceu o Império Alemão. Em ambas as guerras, a Itália esteve do lado vencedor e, assim, conquistou também a sua independência.

Em 1867, a questão húngara fora resolvida através da criação de dois Estados distintos, o Império Austríaco e o Reino da Hungria,

unidos sob o governo da mesma dinastia. Tudo isto já tinha terminado quando Boltzmann iniciou a sua carreira científica, pelo que pôde usufruir de um período sem guerras. Continuavam a existir problemas com eslavos, checos, italianos e húngaros, mas eram resolvidos por meios pacíficos. Assim, por exemplo, dois antigos inimigos, o imperador da Áustria e o rei de Itália, finalmente reconciliados, podiam ser encontrados na assistência de uma ocasião de gala, uma representação de *Lucia di Lammermoor*, de Donizetti, seguida de um bailado, no teatro La Fenice, em Veneza — devastado por um incêndio em janeiro de 1996.

O verdadeiro movimento explosivo — a anexação da Bósnia-Herzegovina ao Império Austro-Húngaro, que viria a provocar a amarga reação dos patriotas sérvios e, depois do assassinato do arquiduque Francisco Fernando, herdeiro do imperador Francisco José, conduziria ao início da Primeira Guerra Mundial em 1914 — ocorreu em 1908, depois da morte de Boltzmann.

Quando Boltzmann morreu, Robert Musil (1880–1942), que anteriormente se formara em engenharia, provavelmente já iniciara o trabalho para a sua tese sobre Mach, que lhe valeria o doutoramento — Berlim, 1908. Algumas das suas descrições vívidas e afetuosas da Áustria e de Viena, no monumental romance *Der Mann ohne Eigenschaften* (*O Homem sem Qualidades*)[21], no qual apresenta uma análise irónica dos males da época, desmascara atitudes falsas perante a vida e procura aplicar a precisão científica do pensamento às experiências sociais e espirituais, podem permitir-nos reconstruir as impressões que Boltzmann poderá ter tido acerca do ambiente daquele tempo.

Afinal, é uma personagem de Musil, Ulrich, presumivelmente um retrato do próprio autor, quem propõe que, na ética, tudo voa de um lado para o outro como moléculas segundo a teoria cinética dos gases, produzindo resultados médios muito estáveis e acordos muito estranhos. O progresso seria então a consequência estatística de trajetórias aleatórias de ideias, e o comportamento de um único indivíduo não teria qualquer consequência para a marcha da história.

Utilizaremos, portanto, livremente as descrições de Musil. Ocasionalmente, citaremos as suas próprias palavras a partir da tradução inglesa, mas, de resto, parafrasearemos as suas frases.

Musil cunhou um nome especial, *Kakania*, para o seu próprio país. Este nome combina dois significados. Por um lado, deriva das iniciais K.K. (*ka-ka*) — *kaiser-königlich*, imperial-régio — que precediam o nome de todas as principais instituições do Império. Por outro, quem esteja familiarizado com a linguagem infantil de expressão alemã reconhecerá aí também um significado que poderia traduzir-se como «Cacolândia» ou «Merdiolândia».

Eis como fala de Francisco José:

> O Imperador e Rei da Kakania era um lendário velho senhor. Desde então, escreveram-se inúmeros livros sobre ele e sabe-se exatamente o que fez, impediu ou deixou por fazer; mas, naquela época, durante a última década da sua vida e da vida da Kakania, as pessoas mais jovens, familiarizadas com o estado atual das artes e das ciências, eram por vezes assaltadas pela dúvida de que ele realmente existisse. O número de retratos que se viam dele era

> **quase tão grande como o número de habitantes dos seus domínios; no dia do seu aniversário comia-se e bebia-se abundantemente, como no aniversário do Salvador; nas montanhas ardiam fogueiras, e ouviam-se as vozes de milhões de pessoas jurando que o amavam como a um pai. Por fim, um hino entoado em sua honra era a única obra de poesia e música da qual todos os habitantes da Kakania conheciam pelo menos uma linha. Mas esta popularidade e publicidade eram tão excessivamente convincentes que poderia facilmente dar-se o caso de acreditar na sua existência ser um pouco como continuar a ver certas estrelas, embora tenham deixado de existir há milhares de anos.**

No Império Austro-Húngaro, relíquia do passado, mas também modelo de administração perfeita, procurava-se abrandar a velocidade do progresso. Era exatamente o contrário daquilo que se sabia das cidades americanas, onde toda a gente parecia correr ou parar com um cronómetro na mão. Vimos aquilo que mais impressionou Boltzmann: comboios elevados e subterrâneos, correio pneumático, elevadores, comboios e automóveis transportavam pessoas e notícias na horizontal e na vertical, deixando apenas a possibilidade de trocar algumas palavras entre um meio de transporte e outro, antes de se ser sugado e engolido pelo movimento perpétuo de uma sociedade avançada.

Perguntas e respostas tinham de encaixar como dentes de engrenagens; as atividades agrupavam-se em determinados lugares, comia-se em movimento, enquanto os divertimentos se concentravam noutras áreas e as pessoas viviam ainda noutros locais, onde grandes edifícios funcionavam como recipientes para a família, o gramofone e a alma. Para ser feliz, era preciso alcançar um objetivo; não importava qual.

Isto era, evidentemente, Nova Iorque e, quando se pensava na América, pensava-se em Nova Iorque: o resto do país constituía, para um europeu, uma imagem algo nebulosa, da qual emergiam algumas imagens coloridas relacionadas com *cowboys* e o Oeste Selvagem, acrescentando um toque adicional de irrealidade ao Novo Mundo.

Os Estados Unidos da América — ainda chamados «as colónias revoltadas» pela rainha Vitória de Inglaterra — encontravam-se atrasados na ciência fundamental porque, apesar da presença de alguns físicos excecionais — Benjamin Franklin, Joseph Henry, Josiah Willard Gibbs —, as pessoas se interessavam mais pelas invenções e pelas aplicações práticas da ciência — Samuel Morse, Thomas Alva Edison, Alexander Graham Bell — do que pelo desenvolvimento original dos seus aspetos culturais e fundamentais.

Na Europa e, sobretudo, na Áustria, conhecia-se o maravilhoso novo mundo que se desenvolvia para lá do Atlântico, mas não havia qualquer pressa em imitar aquele género de vida; quando estava longe do seu país, um austríaco continuava a imaginá-lo como um conjunto de estradas brancas, largas e confortáveis, pelas quais se marchava ou se seguia de diligência, serpenteando em todas as direções como canais de uma ordem preestabelecida, como fitas daquele tecido claro utilizado para uniformes, envolvendo colinas e vales num abraço burocrático. Podemos observar isto também na descrição da viagem de Boltzmann à Califórnia, quando compara as paisagens montanhosas da América com aquelas que povoavam o campo austríaco.

E que variedade de paisagens! Mares e glaciares, as grutas do Carso e os campos de trigo da Boémia, noites junto ao mar Adriático com o canto inquieto dos grilos e aldeias eslovacas onde o fumo saía das chaminés como se brotasse das narinas de um nariz arrebitado, enquanto a aldeia se aninhava entre duas pequenas colinas como se a Terra tivesse entreaberto os lábios para aquecer o seu filho.

Já se viam os primeiros automóveis e pensava-se na conquista do ar, mas não de forma tão ativa. Ocasionalmente, um navio zarpava para a América Latina ou para as Índias Orientais; mas não com grande frequência. Os austríacos não alimentavam ambições imperialistas, sobretudo depois do fracasso da tentativa de estabelecer Maximiliano de Habsburgo, irmão de Francisco José, como imperador do México, e da sua execução pelas tropas republicanas de Benito Juárez, em 1867.

As pessoas sentiam-se satisfeitas por se encontrarem no centro da Europa, onde se cruzavam os antigos eixos do mundo. As palavras «colónia» e «ultramar» chegavam aos ouvidos como coisas distantes e pouco familiares. Havia algum luxo, mas não tão refinado como em França. Havia algum desporto, mas não tão ativo como em Inglaterra. Quanto às ambições militares, Musil exprime-o assim:

> **Gastavam-se somas enormes com o exército, mas apenas o suficiente para garantir que se continuaria a ser a segunda mais fraca entre as Grandes Potências.**

De modo semelhante, Viena era um pouco mais pequena do que as outras metrópoles do mundo, mas um pouco maior do que as grandes cidades habituais. Como qualquer metrópole europeia, era constituída por irregularidades, alternâncias, quedas, intermitências, colisões de coisas e acontecimentos e, entre elas, pontos de profundo silêncio; por carris e terrenos virgens, por uma grande pulsação rítmica e pela eterna discordância e perturbação de qualquer ritmo; e, no seu conjunto, parecia uma bexiga a ferver dentro de uma panela, recheada de casas, leis, regulamentos e tradições históricas.

Era, contudo, um grande centro cultural. Em termos gerais, pode dizer-se que o papel cultural de todo o mundo de língua alemã aumentava ao ponto de rivalizar e quase eclipsar a França e a Grã-Bretanha.

A Áustria — não o pequeno país de hoje, mas um grande Império, ainda que já não tivesse as dimensões que possuíra sob Carlos V — era administrada, com astúcia, circunspeção e uma capacidade dirigida a suavizar cautelosamente todas as arestas, pela melhor burocracia da Europa, que só podia ser criticada num aspeto: para essa burocracia, o génio e o espírito de iniciativa numa pessoa não autorizada a possuir tais dons pelo nascimento elevado ou pelo cargo governamental pareciam impertinentes e presunçosos. Afinal, ninguém gosta de ver uma pessoa não autorizada a ditar as regras! Assim, um génio era sempre considerado um idiota; mas nunca acontecia, como noutros países, que um idiota fosse tomado por génio.

Utilizando as palavras de Musil:

> Era **kaiser-königlich** — imperial-régio — e era **kaiser- und königlich** — imperial e régio — em relação a todas as coisas e pessoas; mas, ainda assim, era necessário um conhecimento esotérico para distinguir com segurança quais as instituições que deveriam ser designadas por *k.k.* e quais por *k.u.k.*. No papel, chamava-se Monarquia Austro-Húngara; na linguagem corrente, porém, referiam-se a ela como «Áustria» — isto é, era conhecida por um nome ao qual, enquanto Estado, renunciara solenemente sob juramento, mas que conservara em todas as questões de sentimento, como sinal de que os sentimentos são tão importantes como o direito constitucional e de que os regulamentos não são aquilo que existe de verdadeiramente sério na vida. Pela sua constituição, era liberal, mas o seu sistema de governo era clerical. O sistema de governo era clerical, mas a atitude geral perante a vida era liberal. Perante a lei, todos os cidadãos eram iguais: nem todos, evidentemente, eram cidadãos. Havia um Parlamento, que fazia um uso tão vigoroso da sua liberdade que normalmente era mantido fechado; mas existia também uma Lei de Poderes de Emergência, através da qual era possível governar sem Parlamento. E, sempre que todos começavam precisamente a alegrar-se com o absolutismo, a Coroa decretava que era novamente necessário regressar ao governo parlamentar.

A hostilidade de um homem para com outro fora aperfeiçoada até se transformar numa etiqueta extremamente refinada e crescera até se tornar um sentimento coletivo, a tal ponto que cada um desconfiava até de si próprio e do próprio destino com uma arrogância obstinada. As pessoas agiam — por vezes até aos níveis mais elevados da paixão e das suas consequências — de uma forma completamente diferente daquela que pensavam, ou pensavam de uma maneira e agiam de outra.

Observadores desprevenidos interpretavam isto erradamente como cortesia ou como uma fraqueza a que chamavam «a característica austríaca». Mas estavam enganados, diz Musil, pois é sempre errado explicar a aparência exterior de um país através das características dos seus habitantes.

Na realidade, para além das características relacionadas com a profissão, a nação, o Estado, a classe, a geografia, o sexo, a consciência, o inconsciente e a vida privada, existe uma décima característica: a fantasia do espaço por preencher, que permite a todos todas as coisas menos uma — levar a sério aquilo que as outras nove características exprimem ou, por outras palavras, aquilo que os impede de obter precisamente aquilo que poderia preencher esse espaço.

Esse espaço é certamente difícil de descrever, mas, em Itália, possui seguramente uma cor e uma forma diferentes das que possui em Inglaterra, porque se destacam cores e formas diferentes; contudo, é o mesmo em ambos os lugares, um espaço vazio e invisível dentro do qual a realidade, como uma pequena cidade feita de blocos de construção, é abandonada à fantasia.

Assim prosseguia a Áustria, tal como hoje parece prosseguir todo o mundo, com a sua liberdade negativa, com a sensação de que a própria existência não possui razão suficiente. As coisas, até mesmo coisas invulgares, aconteciam, e os acontecimentos e os golpes do destino tornavam-se leves como penas ou pensamentos. A Áustria, tal como hoje o Ocidente, estava cheia de génios. E essa foi provavelmente a causa da sua queda.

Boltzmann, que antecipou em muitos aspetos os interesses culturais e as desilusões dos intelectuais do século XX, aceitava a situação predominante no seu país, embora os seus heróis certamente não fossem imperadores nem reis.

Do ponto de vista político, Boltzmann pode ser considerado, segundo E. Broda[22], um democrata radical e um republicano resignado. Por essa razão admirava a América da sua época — à parte a dificuldade em encontrar vinho —, como se pode ver no já referido relato da sua viagem à Califórnia. Aí sustentava que as lutas de George Washington e dos seus seguidores não possuíam um significado patriótico meramente local, mas antes um significado histórico universal.

Prosseguia então citando o seu adorado Schiller, que certa vez afirmou:

> **Mais mil companheiros como eu, e a Alemanha tornar-se-á uma república que fará Roma e Esparta parecer conventos de freiras.**

Mas Boltzmann fazia também uma objeção a esta citação:

> **É evidente que isso não aconteceu. Alguns milhares de companheiros como tu? O mundo nem sequer produziu um.**

«Mas as ideias não morrem», prosseguia, tendo diante dos olhos o exemplo americano: «A república perante a qual Roma e Esparta eram conventos de freiras existe, de facto, do outro lado do oceano; e como é colossal, e como cresce!» E concluía, citando novamente

Schiller: «A liberdade gera colossos» — ver *«Viagem de um professor alemão ao Eldorado»*, mais adiante neste livro.

É verdade que Viena era então um lugar bastante liberal, embora com limitações, como demonstra, por exemplo, o caso de Brentano que já referimos. Para o grande coração do Império Austro-Húngaro, cujo Sol começava então a pôr-se, tinham afluído eslavos, húngaros, italianos e judeus, que não tinham dificuldade em viver juntamente com os austríacos.

Existia também um amplo contato entre a aristocracia fundiária, a muito rica classe média, frequentemente judaica — cujos filhos engrossavam as multidões de intelectuais —, e os socialistas austro-marxistas. Mas o poder estava, e tinha de permanecer, nas mãos da aristocracia, liderada pela família Habsburgo e estreitamente ligada a uma Igreja muito rígida, à casta militar, ao escalão mais elevado da burocracia e a um poder financeiro centralizado.

Quando se tratava de atribuir cargos importantes nas artes e nas ciências, a pessoa escolhida tinha de estar já integrada ou adaptar-se. Podia ser conservadora ou liberal, mas certamente não radical.

É uma questão interessante saber se, nos últimos anos da vida, Boltzmann se apercebeu da importância dos novos desenvolvimentos culturais. Estava certamente consciente das novas tendências nas artes, como testemunha uma passagem que citaremos no Capítulo 10, onde menciona métodos de poesia

dramática muito diferentes dos de Goethe e Schiller, bem como o impressionismo, o secessionismo e o *plein-airisme* na pintura, e a música do futuro.

Mais cedo na vida, talvez distraído pelas novidades técnicas e científicas, vira apenas pintores clássicos, poetas a imitar Goethe e Schiller, arquitetos a construir casas em estilos gótico e renascentista — isto é, conformismo artístico. Mas, como um milagre que se repete incessantemente ao longo da história da cultura, depois de anos de inércia espiritual começava uma pequena ascensão.

De uma visão do mundo lisa como óleo, surgia por toda a Europa uma febre revigorante. Os homens erguiam-se para lutar contra o passado. Prática e teoria encontravam-se; surgiam grandes espíritos. Eram muito diferentes uns dos outros. Amavam o super-homem e o desfavorecido; adoravam o Sol e a saúde, mas também a fragilidade das raparigas tuberculosas; professavam o culto do herói e o socialismo; eram crentes e céticos, amavam o naturismo e o refinamento, eram robustos e mórbidos; nos seus sonhos surgiam antigos passeios junto de castelos, parques outonais, lagos de superfície vítrea, pedras preciosas, haxixe, doença e demónios, mas também pradarias, horizontes sem limites, forjas e laminadores, lutadores nus, revoluções de trabalhadores escravizados e a destruição da sociedade.

Eram certamente contradições e gritos de guerra profundamente antitéticos, mas tinham uma inspiração comum: quem tivesse querido analisar aquele período teria encontrado um absurdo, algo

semelhante a um círculo quadrado feito de ferro de madeira; na realidade, porém, tudo fazia parte de um mesmo conjunto e possuía um vislumbre de significado.

Essa ilusão, materializada na data mágica da passagem do século, era tão forte que alguns se precipitavam entusiasticamente para o novo século, enquanto outros permaneciam no antigo, como numa casa da qual se era, de qualquer modo, obrigado a mudar; mas as duas atitudes não pareciam assim tão diferentes.

Este movimento não deve ser sobrestimado, porque ocorreu numa camada fina e variável de intelectuais, sem influência permanente sobre a massa da população. Contudo, algo atravessava a massa emaranhada de crenças e convicções, como quando várias árvores se vergam sob a mesma rajada de vento: um espírito de fação e de reforma, a feliz consciência de um novo princípio, um florescimento, uma aurora, uma pequena ressurreição — coisas que talvez só possam acontecer nos melhores tempos.

Na Áustria dos Habsburgos, ideias céticas e heterodoxas só podiam surgir fora da estrutura oficial acima descrita, como resultado do facto de Viena se ter tornado, no final do século XIX e no início do presente, um cadinho de diferentes culturas, tipicamente em apartamentos modestos ou em cafés.

Podemos recordar Sigmund Freud (1856–1939) e a psicanálise; Arnold Schoenberg (1874–1951) e a música dodecafónica; o *Jugendstil* — Arte Nova —, centrado em torno da revista *Ver Sacrum*

(«*Primavera Sagrada*»); e a crítica literária avançada e o pacifismo de Karl Kraus (1874–1936), com o seu quinzenário satírico *Die Fackel* («*A Tocha*»), que expunha a corrupção onde quer que a encontrasse.

Ludwig Wittgenstein — que já mencionámos —, o movimento neopositivista, que mais tarde se tornaria famoso sob o nome de Círculo de Viena, ou um génio da literatura como Musil só poderiam ganhar vida num berço como este.

Talvez menos conhecido entre os nomes que mencionámos seja o de Kraus, mas ele foi uma verdadeira personagem da vida vienense no final do século XIX e no primeiro terço do século XX. Para ilustrar a sua importância, podemos mencionar que era muito admirado por Wittgenstein e que Schoenberg lhe ofereceu um exemplar do seu grande manual de música *Harmonielehre*, com a seguinte dedicatória:

> **Talvez tenha aprendido consigo mais do que um homem deveria aprender, se quiser continuar independente.**[23]

Boltzmann amava a natureza e as artes, mas o objetivo da sua vida foi sempre o seu mundo científico. O seu envolvimento pode ser bem caracterizado pelas palavras que colocou no início do livro *«Princípios da Mecânica»*[24]:

> Bring’ vor, was wahr ist;
> Schreib’ so, daß klar ist
> Und verficht’s, bis es mit dir gar ist

(Apresenta aquilo que é verdadeiro; / escreve-o de modo a que seja claro; / defende-o até ao teu último suspiro!)

A sua posição filosófica, realista e materialista, que examinaremos no Capítulo 10, poderia ter encontrado eco entre os socialistas. De facto, as suas opiniões acerca do papel da teoria e do evolucionismo — que Lenine[25] cita com aprovação, fazendo com que Boltzmann fosse considerado um herói do materialismo científico na antiga União Soviética — recordam-nos de forma singular, como observou Broda, aquelas que Engels exprimiu no seu *Anti-Dühring*, embora exista mais do que uma razão para acreditar que Boltzmann não só não as conhecia como nem sequer sabia da existência de Engels.

O conceito de luta de classes está completamente ausente dos seus escritos. Para ele, ciência e filosofia constituíam uma única entidade, abrangida pelo termo muito amplo — no uso que Boltzmann lhe dava — de «Mecânica». Por vezes, isto não se fazia sem alguma ironia, como na seguinte passagem[26]:

> **O amor entusiástico pela liberdade de homens como Catão, Bruto e Verrina nasce de sentimentos que se desenvolveram nas suas almas por causas puramente mecânicas e podemos igualmente explicar mecanicamente o facto de vivermos satisfeitos num Estado monárquico bem ordenado e, ainda assim, gostarmos de ver os nossos filhos ler Plutarco e Schiller e inspirarem-se nas palavras e nos feitos de republicanos entusiastas. Também isto não podemos alterar; mas aprendemos a compreendê-lo e a suportá-lo. O deus por cuja graça os reis governam é a lei fundamental da mecânica.**

(Observamos que não parece ter existido qualquer grande homem chamado Verrina. Este parece ser um dos erros estranhos e não pouco frequentes das *Populäre Schriften* de Boltzmann, presumivelmente relacionados com os seus problemas de visão. Ou se trata de um erro tipográfico, ou Boltzmann tinha em mente uma referência aos discursos de Cícero contra Verres, conhecidos como *Verrinae*.)

Na imaginação da maioria das pessoas, Viena significa valsas de Strauss, cafés e deliciosos bolos. Mas as palavras «Ah, Viena, Cidade dos Sonhos! Não há lugar como Viena» são colocadas na boca de um louco no terceiro volume do romance de Musil.

Poucas semanas depois de o exército de Francisco José ter sido derrotado pela Prússia em Sadowa — julho de 1866 —, Strauss desviou a mente da burguesia vienense daquele acontecimento desastroso. Estamos habituados a considerar a valsa como a expressão típica do prazer de viver vienense. Mas existem muitos relatos indicando que vários dos seus contemporâneos consideravam a sua música africana, erótica, hedonista, demoníaca, báquica e perigosa[27] — ver, por exemplo, nota 27.

Assim, por baixo da superfície cintilante encontrava-se uma sociedade cujos membros eram incapazes de se abrir aos outros. Para citar novamente Musil,

> **a ideia de que pessoas que viviam daquela maneira pudessem alguma vez reunir-se para uma navegação racionalmente planeada**

> **da sua vida espiritual e do seu destino era simplesmente irrealista; era absurda.**

Correspondentemente, a taxa de suicídio era muito elevada. O caso mais famoso, que se tornou tema de tanta literatura romântica, ocorreu em 1889, quando o príncipe herdeiro Rodolfo tirou a própria vida e a da sua amante, a baronesa Maria Vetsera.

A lista de pessoas que se suicidaram naquela época é muito longa e, para além de Boltzmann e do caso que acabámos de citar, inclui três irmãos mais velhos de Ludwig Wittgenstein, Otto Weininger, que publicara um livro genial intitulado *Sexo e Caráter* poucos meses antes do seu ato trágico, Georg Trakl — poeta lírico —, Otto Mahler — irmão de Gustav e ele próprio um músico talentoso —, Alfred Redl, em 1913, e Eduard van der Nüll, que não conseguiu suportar as críticas dirigidas à Ópera Imperial que projetara.

9. Um Poema de Ludwig Boltzmann

Esta secção ocupa-se exclusivamente do poema *Beethoven im Himmel*, mencionado na primeira secção deste capítulo. O original alemão encontra-se na nota 3. Presumivelmente, foi escrito durante os últimos cinco ou seis anos da vida de Boltzmann. A tradução inglesa que iremos citar é de F. Rohrlich[28]. Como o próprio Rohrlich afirma, «teve de sacrificar a rima em favor do sentido e da métrica» e, mesmo assim, «por vezes teve de recorrer a uma tradução algo livre. A rima é preservada apenas na última estrofe, para transmitir todo o sabor do poema.»

Boltzmann chamou-lhe um *Scherzgedicht* — poema jocoso. É assim que começa. Mas é impossível não reparar em certos aspetos. O poema fala de uma viagem da alma de Boltzmann, separada do corpo, até ao céu. Não é necessário ser especialista em psicologia para ver nisto um desejo — talvez inconsciente — de morte. E, de facto, na última parte encontramos também um exemplo de mudança súbita de estado de espírito — a passagem do Carnaval para a Quaresma! —: aquilo de que as almas no céu mais sentem falta na Terra é a dor. E são explicitamente mencionados exemplos de dor e sofrimento.

Examinemos o poema mais detalhadamente. Começa assim:

> Com um tormento que preferia não recordar,
> A minha alma enfim escapou ao corpo mortal.
> Ascender pelo espaço! Que feliz flutuação
> Para quem sofreu tamanha angústia e dor.

As últimas palavras constituem mais do que uma referência explícita à infelicidade. Poderiam, porém, ser consideradas uma alusão casual às dores da vida humana. Esta interpretação pareceria justificar-se pelas frases seguintes, que possuem um tom bastante leve, mas a dor e o sofrimento constituem o tema principal do poema, como indica a sua segunda parte.

Boltzmann prossegue dizendo que passa junto de outros mundos, aos quais quase não presta atenção, porque tem um objetivo mais elevado: o céu! Quando aí chega, ouve uma harmonia

maravilhosa: coros de anjos cantam, mas Boltzmann diz-lhes que os seus cânticos lhe parecem monótonos:

> Eles riem-se: «És realmente uma alma alemã!
> A vossa arte musical provoca inveja aqui.
> Começai o cântico "Louvai Deus pela eternidade",
> Para que ele veja o que sabemos fazer aqui em cima.
> Mas atenção, para cantarmos todos em uníssono!»

A última frase parece ter sido familiar em casa de Boltzmann, quando tocava com o filho. O poema prossegue com os anjos a entoarem «um poderoso hino coral». E Boltzmann reconhece o estilo de Beethoven, embora a peça lhe seja desconhecida. Interroga então os anjos, que lhe dizem que fora composta por Beethoven «por ordem do Senhor» e que era o melhor de todos os seus cânticos.

Boltzmann manifesta então o desejo de conhecer Beethoven, para que a sua viagem tenha tido um bom propósito. É assim conduzido ao encontro da alma do grande músico, que, depois de algumas palavras de boas-vindas, lhe pergunta se a peça lhe agradou. Boltzmann fica embaraçado e mantém-se em silêncio. Beethoven encoraja-o a falar. Boltzmann confessa que não encontrou no hino dos anjos a mesma beleza a que estava habituado na Terra.

Beethoven concorda com o juízo de Boltzmann e diz que deixou de escrever música, porque já não alcança o mesmo êxito de

outrora. Apenas para o Juízo Final concordara em escrever a parte das trombetas. «Caso contrário, o Senhor ficaria embaraçado.»

Por que teria Beethoven sido privado da sua centelha criadora? Falta o mais poderoso dos tons, o tom proporcionado pela dor! É a dor que «ressoa com poder e vibra como aço, / e, quando nos agarra, faz estremecer cada fibra».

Beethoven apresenta então exemplos da dor que nos faz sentir seres humanos:

> «Que força ordena a uma mãe que ame o seu filho?
> São, sem dúvida, as agonias sem nome
> Que sofreu ao longo de tantas noites intermináveis,
> Quando apenas ela e Deus velavam pela criança.
> Nunca choraste juntamente com a tua mulher?
> Se não, perdeste esse laço que une para sempre;
> É a dor que ambos partilharam
> Cuja memória permanecerá como o vosso anjo.
> O santo que sofre dor e sofrimento
> Vê o seu caminho iluminado pelos raios da redenção.
> Nenhum homem alcança no mundo a fama de herói
> Sem se ter forçado com toda a sua energia;
> E, assim como isso fez estremecer o seu coração dolorido,
> O seu ato valoroso viverá num cântico imortal.
> O próprio Senhor, quando viveu entre nós,
> Foi Ele rei, homem rico ou algo semelhante?
> Foi um filho do homem atormentado pela dor!»

Beethoven afirma que o modo mais ardente da vida é a dor e que foi sobre esse fundamento que construiu a sua música. Mas, no céu, falta-lhe inspiração, porque aí não existe sofrimento. E eis os versos finais:

> Quase em choque, contemplei o seu rosto.
> «Como são verdadeiramente prodigiosos os caminhos deste mundo!
> Há poucas horas implorava novamente pela morte:
> "Oh, poupa ao meu coração o sofrimento e a dor!"
> Mas aqui no céu é pela dor que se anseia.
> Oh, coração humano, nunca se aprendem os teus caminhos.»

10. A Personalidade de Boltzmann

O relato da vida de Boltzmann, com o seu omnipresente *leitmotiv* de humor e depressão, e o entusiasmo relacionado com as suas teorias científicas, sempre na fronteira entre o êxito completo e o fracasso profundo, mostra que este grande pensador possuía uma fragilidade invulgar, consequência de uma sensibilidade profundamente humana.

Vimos o seu fascínio quase infantil pelos problemas científicos e pelas invenções, a sua personalidade terna e sensível nas relações com a mulher e os filhos, o seu caráter sociável e divertido nas relações com colegas e estudantes, a sua vasta formação e a

amplitude dos seus interesses: música, literatura, natureza e, naturalmente, ciência em todos os seus aspetos.

Hoje, depois de lermos as suas cartas, dificilmente podemos deixar de adotar uma imagem dos seus aspetos mais íntimos que foi inicialmente salientada por Höflechner. É a imagem de um dos maiores heróis da física que, para usar as palavras do próprio Höflechner, «parecerá provocadora, depreciativa e uma forma de diminuir a sua personalidade», porque «a nossa imagem de Boltzmann é [...] nebulosa e ambivalente, tal como a sua personalidade era extremamente ambivalente e difícil de compreender para os seus contemporâneos».

Isto fornece-nos uma pista para o facto de grande parte do seu trabalho ser conhecida apenas através da apresentação feita por outros, enquanto os seus argumentos e artigos originais parecem ter sido esquecidos. Em certo sentido, era uma presença perturbadora. Escrevia artigos extensos e estava sempre pronto a lutar pela sua prioridade e pela correção da sua perspetiva.

Uma característica importante da personalidade de Boltzmann era a instabilidade psicológica, tão bem caracterizada pela sua própria piada acerca de ter nascido na noite entre o Carnaval e a Quaresma. Foi essa instabilidade que, em última análise, o conduziu ao suicídio. As suas cartas e até algumas frases dos seus artigos e livros científicos oferecem-nos o retrato de um homem cheio de ansiedades e de desejo de perfeição, um retrato confirmado pela primeira parte da sua vida científica, quando era um professor

engenhoso, bem-sucedido e afortunado e tudo lhe corria perfeitamente.

Como consequência do êxito precoce, via-se a si próprio como um grande homem, incompreendido pelos contemporâneos, mas ocasionalmente sentia não ser capaz de se manter à altura dessa imagem. Devido a este lado frágil, aos nossos olhos parece mais próximo de um ser humano comum do que de um grande herói da história da física.

Quando essas fragilidades se manifestavam, sentimentos de medo, sofrimento e depressão tomavam conta dele. Tentou reagir a esta situação viajando, conhecendo novas pessoas e dando maior divulgação às suas teorias; daí o desenvolvimento inquieto dos últimos dezoito anos da sua vida.

Nesta fase da vida, não se comportou de uma forma que resultasse de um pensamento racional e normal. Algumas das suas mudanças, como vários autores salientaram, poderão ter resultado das preocupações da mulher quanto ao seu próprio futuro, devido aos crescentes problemas de saúde física e psicológica de Boltzmann; mas, mesmo admitindo isso, poder-se-ia argumentar que ele deveria ter refletido mais cuidadosamente sobre as consequências das próprias decisões.

A evolução da sua atitude pode quase ser lida nas fotografias: desde aquela que mostra um jovem professor a olhar-nos com olhos amigáveis, seguro de que compreendemos a sua importância, até

às fotografias do período final, nas quais surge, para além das inevitáveis alterações provocadas pelo envelhecimento, como se tivesse medo do mundo que o rodeava. Não olha para nós nem para o mundo em redor, mas, com os olhos perplexos de um homem derrotado pela vida, para algo indefinido, mas assustador.

Os versos do seu amado poeta Schiller inspiraram-no certamente na juventude e deram-lhe coragem e fé para enfrentar os problemas mais difíceis do atomismo e resolvê-los de forma profunda. Continuavam com ele nos últimos anos, mas agora como a única ligação sobrevivente a um mundo que sentia como estranho e hostil.

Podemos ver o seu suicídio como a conclusão inevitável da sua vida, tão inescapável como o Destino numa tragédia grega: o último e extremo movimento. Para utilizar as palavras de Höflechner,

> **desta vez sem quebrar o compromisso assumido, mudou de universidade pela última vez e entrou na grande universidade dos gigantes intelectuais imortais da ciência.**

CAPÍTULO 2

A Física Antes de Boltzmann

1. De Galileu e Newton às Primeiras Teorias Atómicas

Qual era o estado da física quando Boltzmann começou a contribuir para o seu desenvolvimento?

Encontrava-se numa fase caracterizada por dois aspetos contraditórios: por um lado, ninguém tinha dúvidas acerca da estrutura fundamental erguida por Newton após a perspicaz inovação, tanto conceptual como metodológica, introduzida por Galileu; por outro, as novas descobertas nos novos domínios da termodinâmica e do eletromagnetismo transformavam lentamente esse imponente edifício, de tal modo que, mais cedo ou mais tarde, as contradições que lhe eram inerentes acabariam inevitavelmente por vir à luz.

Este capítulo pretende apresentar o estado da ciência antes de Boltzmann iniciar o seu trabalho. Não será uma descrição equilibrada, porque teremos em mente os aspetos mais estreitamente relacionados com a obra de Boltzmann e sublinharemos as dificuldades que permaneciam ocultas por baixo dos grandes êxitos e que impulsionaram novos desenvolvimentos.

Mesmo com estas limitações, foi necessário omitir algum material interessante, de modo a manter a extensão deste capítulo dentro de limites aceitáveis. Mencionaremos certamente as contribuições fundamentais de Volta — que, com a sua pilha, transformou não apenas a física, mas também a química —, Oersted e Faraday, que descobriram os fenómenos em que assentam a moderna produção, distribuição e utilização da energia elétrica; mas não poderemos deter-nos em pormenor nestes temas. Diremos um pouco mais sobre termodinâmica, porque as descobertas teóricas estimuladas pela necessidade de melhorar o rendimento das máquinas a vapor e dos motores elétricos estão estreitamente relacionadas com a principal linha de investigação de Boltzmann.

Boltzmann é, em certo sentido, uma testemunha típica e talvez o cientista mais significativo a considerar para ilustrar os debates que acompanhavam os novos desenvolvimentos ocorridos durante a sua vida. Por um lado, foi o continuador inflexível da grande tradição da interpretação mecânica da natureza; por outro, viu, por assim dizer, o objeto proteiforme das suas investigações mudar de aparência nas próprias mãos.

Parece ter tido plena consciência desta circunstância. Na comunicação apresentada à reunião de cientistas da natureza realizada em Munique, em setembro de 1899, «Sobre o desenvolvimento dos métodos da física teórica nos últimos tempos»[1], proferida quando Boltzmann tinha cinquenta e cinco anos, depois de examinar a situação que encontrara no início da sua carreira científica, afirma sem reservas:

> Este era o estágio de desenvolvimento da física teórica quando iniciei os meus estudos. Quantas coisas mudaram desde então! Na verdade, quando olho para trás e considero todos estes desenvolvimentos e revoluções, sinto-me como um monumento de antigas memórias científicas. Iria ainda mais longe e diria que sou o único que resta entre aqueles que ainda apreenderam as antigas doutrinas com entusiasmo sem reservas — em todo o caso, sou o único que ainda luta por elas tanto quanto posso. Considero como missão da minha vida ajudar a garantir, através de uma exposição tão clara e logicamente ordenada quanto me seja possível dos resultados da teoria clássica, que a grande parte do material valioso e permanentemente utilizável que, na minha opinião, nela se encontra não tenha de ser redescoberta um dia, o que não seria a primeira vez que algo assim aconteceria na ciência.
>
> Apresento-me, portanto, perante vós como um reacionário, alguém que ficou para trás e permanece entusiasmado com as antigas doutrinas clássicas, em oposição aos homens de hoje; mas não creio ser tacanho nem cego às vantagens das novas doutrinas, às quais será feita a devida justiça na secção seguinte da minha conferência, tanto quanto estiver ao meu alcance; pois estou bem consciente de que, como qualquer outra pessoa, vejo as coisas tingidas subjetivamente através dos meus próprios óculos.

Examinemos, então, o corpo de conhecimento científico que já era antigo e clássico no final do século XIX.

Apoiando-se no trabalho anterior de muitos estudiosos, Galileo Galilei (1564–1642) e Isaac Newton (1642–1727) tinham criado um sistema que constitui o ponto de partida da ciência moderna. Newton acrescentou a sua própria lei da ação e reação, que confere um significado preciso ao vago conceito de força.

Conseguiu obter resultados particularmente profundos e bem-sucedidos no estudo do movimento dos corpos celestes,

modelando-os como massas pontuais, isto é, pontos matemáticos dotados da propriedade adicional da inércia, expressa quantitativamente pelo conceito de massa. Com base na evidência experimental fornecida pelas leis de Kepler, assumiu que entre duas massas pontuais dadas atua uma força atrativa dirigida ao longo da linha reta que as une e inversamente proporcional ao quadrado da distância entre ambas.

Pressupondo que a mesma força atua entre quaisquer duas massas pontuais que constituam qualquer corpo material, e aplicando as leis do movimento obtidas a partir das observações realizadas em corpos terrestres, Newton conseguiu deduzir o movimento de todos os corpos celestes, o peso de qualquer objeto material nas proximidades da superfície da Terra e a teoria das marés.

Perante estes êxitos excecionais, os sucessores de Newton procuraram explicar outros fenómenos naturais recorrendo ao mesmo método, isto é, introduzindo simplesmente modificações e acrescentos adequados.

Assim, recuperando uma antiga hipótese introduzida por Demócrito no século V a.C., imaginaram os corpos materiais como agregados de incontáveis átomos. Neste aspeto, seguiam em parte o próprio Newton, que, na sua *Opticks*[2], afirma:

> **Parece-me provável que Deus, no princípio, tenha formado a matéria em partículas sólidas, maciças, duras, impenetráveis e móveis, de tamanhos e formas tais, e dotadas de outras propriedades, e em**

> **proporção tal ao espaço, que melhor servissem os fins para os quais as formou; e que estas partículas primitivas, sendo sólidas, sejam incomparavelmente mais duras do que quaisquer corpos porosos delas compostos; tão duras, de facto, que nunca se desgastem nem se quebrem em pedaços; nenhum poder ordinário sendo capaz de dividir aquilo que o próprio Deus tornou uno na criação inicial.**

Os seus sucessores, contudo, começaram a pensar nos átomos como massas pontuais entre as quais deveria atuar, além da atração de Newton, pelo menos uma outra força. A verdadeira natureza e as propriedades dessa força permaneciam, porém, misteriosas.

Os seguidores de Galileu e Newton ocuparam-se durante mais de um século a aplicar as suas ideias e instrumentos. Procurou-se explicar todos os fenómenos físicos em termos das leis fundamentais tão claramente formuladas por Newton.

Isto deu origem a uma determinada corrente da física, mais tarde designada por mecanicismo; tratava-se do desenvolvimento natural, seguindo as pegadas de Galileu e Newton, do atomismo dos antigos filósofos gregos. Segundo esta visão do mundo, o universo físico é constituído por matéria cujos elementos primários obedecem a leis inteligíveis, escritas em termos matemáticos.

Em suma, tratava-se, com o acrescento dos métodos mais sofisticados do cálculo, do pleno desenvolvimento do programa delineado por Galileu na famosa passagem de *Il Saggiatore*:

> **A filosofia está escrita neste grandioso livro — quero dizer, o universo — que permanece continuamente aberto diante dos nossos**

> **olhos, mas não pode ser compreendido sem que primeiro se aprenda a compreender a linguagem e a interpretar os caracteres em que está escrito. Está escrito na linguagem da matemática, e os seus caracteres são triângulos, círculos e outras figuras geométricas, sem as quais é humanamente impossível compreender uma única palavra; sem elas, vagueia-se por um labirinto escuro.**

Isto explica por que razão a matemática desempenhou um papel tão importante nos primórdios da ciência moderna. As ideias elementares do cálculo, desenvolvidas simultaneamente com a elaboração dos conceitos físicos, são necessárias para uma compreensão razoável do conteúdo deste livro.

O tratado mais sistemático sobre esta primeira teoria atómica, que produziu alguns resultados interessantes, deve-se a Roger Joseph Boscovich (1711–87). A sua vasta produção abrange praticamente todos os aspetos da ciência e da cultura do seu tempo, mas o seu tratado[3], que constitui uma tentativa de compreender o universo através de um modelo unificado, talvez represente o ponto mais alto das suas investigações.

Nesse livro, a força entre massas pontuais é imaginada como repulsiva a determinadas distâncias e atrativa a outras, conforme parecia adequado para explicar os fenómenos conhecidos (ver Fig. 2.1). Os factos fundamentais a explicar eram: a impenetrabilidade das partículas; o facto de os corpos sólidos possuírem um volume de equilíbrio a baixas pressões; o facto de esses corpos se transformarem em líquidos com um volume de equilíbrio maior; e a circunstância, bem estabelecida, de que quaisquer duas porções de

matéria exercem entre si uma atração gravitacional inversamente proporcional ao quadrado da distância.

Detenhamo-nos um pouco para considerar a vida e a obra deste cientista pouco conhecido, mas amplamente citado no século XIX. Boscovich é um exemplo típico de físico do século XVIII. Se lhe dedicamos algum espaço, não é apenas porque foi o primeiro a tentar desenvolver uma teoria atómica sistemática no quadro da mecânica newtoniana, mas também porque exerceu grande influência sobre importantes físicos do século XIX, como Faraday, Oersted e Lord Kelvin.

Apesar disso, e embora uma tradução inglesa do seu tratado tenha sido publicada em 1922, foi praticamente esquecido pelos grandes cientistas que viveram no início do século XX, como testemunha a seguinte frase do laureado com o Prémio Nobel Max Born (1882–1970)[4]:

> **Lord Kelvin cita frequentemente um certo Padre Boscovich como um dos primeiros a utilizar considerações atomísticas para resolver problemas físicos; viveu no século XVIII, e poderá ter havido outros, de quem nada sei, que pensavam segundo as mesmas linhas.**

A teoria bastante ambiciosa proposta por Boscovich procurava sintetizar aquilo que era conhecido no seu tempo e constitui, assim, um dos primeiros exemplos de tentativa de unificar diferentes fenómenos físicos sob um único princípio. Além disso, este princípio não se baseava na matéria, mas num sistema de forças que preenchia todo o espaço e tornava quase desnecessária a existência separada da matéria.

Relaciona-se, portanto, com a visão do mundo de Immanuel Kant, que defendera a construção de um sistema da física baseado em forças atrativas e repulsivas (*Naturphilosophie*): os átomos, se existissem sequer, seriam meros centros de força e não possuiriam existência separada.

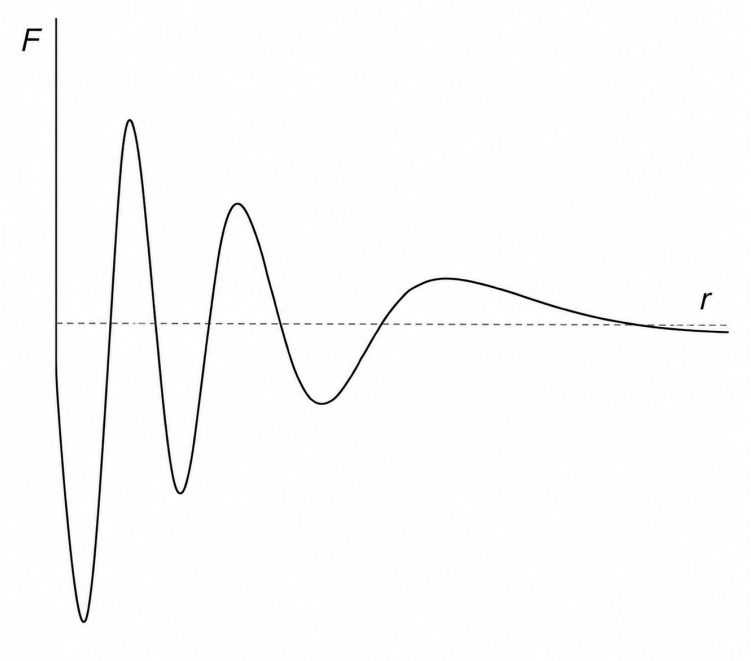


Figura 2.1 A força interatómica segundo Boscovich.

A importância do trabalho de Boscovich reside no facto de ter sido o primeiro a propor algo que hoje pode parecer trivial, mas que, na sua época, não o era. Basta observar alguns outros estudos do século XVIII e do início do século XIX para perceber que os seus autores pareciam pensar que a natureza dos átomos deveria ser diferente nos estados gasoso, líquido e sólido.

Por exemplo, o grande Pierre Simon Laplace (1749–1827) pressupôs que forças atrativas de curto alcance entre átomos

explicavam fenómenos como a tensão superficial, a capilaridade e a coesão dos sólidos e fluidos. Recorreu também à teoria das partículas de calórico — ver abaixo — para explicar a repulsão de longo alcance que considerava necessária para explicar o comportamento dos gases, mas não formulou a sua teoria quantitativamente de modo a poder ser testada experimentalmente.

Em particular, a sua derivação da lei dos gases ideais, ignorando as ideias fundamentais de Bernoulli — ver capítulo seguinte —, entrava em conflito com um teorema anterior de Newton, segundo o qual, em qualquer explicação deste género, a força repulsiva de longo alcance deveria ser inversamente proporcional à distância.

A força de Laplace é exatamente o oposto daquela que hoje admitimos entre átomos — excluindo a gravitação —, isto é, que a força interatómica é atrativa a grandes distâncias e fortemente repulsiva a curtas distâncias. Ainda assim, a teoria de Laplace proporcionou durante muitos anos a melhor explicação da capilaridade, sendo substituída apenas pela de van der Waals, em 1873.

Voltemos a Boscovich. Nasceu em Dubrovnik — então chamada Ragusa —, na Dalmácia, atualmente parte da Croácia, mas naquela época pertencente à República de Veneza, e era filho de um comerciante. Embora a mãe fosse de ascendência italiana e ele nunca tenha escrito em servo-croata — a língua comum de grande parte da Jugoslávia, escrita em alfabeto latino pelos croatas e em alfabeto cirílico pelos sérvios: a diferença, além da religião, entre

dois povos que, de outro modo, constituiriam um só —, a família de Boscovich era de origem puramente sérvia.

Orgulhava-se da sua nacionalidade eslava; numa polémica com D'Alembert, que lhe chamara italiano, afirmou:

> **Observaremos aqui, em primeiro lugar, que o nosso autor é dálmata, e de Ragusa, não italiano; e é por essa razão que Marucelli, numa obra recente sobre autores italianos, não fez qualquer menção dele.**

Também num poema sobre eclipses, que dedicou ao rei de França Luís XV, Boscovich — Rudjer Josif Bošković em servo-croata — presta homenagem à sua cidade natal e à sua terra na epístola dedicatória.

Era uma autoridade científica reconhecida no seu tempo; pertencia à ordem dos Jesuítas e ensinou matemática no Colégio Romano até 1760. Nesse ano encontramo-lo em Paris, onde foi muito homenageado devido à sua reputação científica, embora a sua ordem religiosa tivesse sido expulsa de França.

Contudo, não se sentia à vontade em Paris e, no mesmo ano, mudou-se para Londres, onde foi calorosamente recebido e eleito membro da Royal Society. Mais tarde, a Sociedade encarregou-o de seguir para a Califórnia para observar o trânsito de Vénus; como não estava disposto a ir, foi enviado em vez disso para Constantinopla — atual Istambul — com o mesmo objetivo.

Não chegou a tempo de realizar a observação e, quando finalmente chegou, adoeceu. Teve, por isso, de permanecer sete meses em Constantinopla. Depois alcançou Varsóvia, após uma viagem pela Trácia, Bulgária e Moldávia, que descreveu no seu *Giornale di un viaggio da Costantinopoli in Polonia (Diário de uma viagem de Constantinopla à Polónia)*.

Em 1762 regressou a Roma, mas pouco depois foi nomeado para uma cátedra na Universidade de Pavia; contudo, em 1764 já se iniciara em Milão a construção do observatório astronómico de Brera segundo os planos de Boscovich, e em 1770 foi nomeado seu diretor.

Infelizmente, apenas dois anos mais tarde foi afastado do cargo pelo governo austríaco — sob cujo domínio se encontrava então a Lombardia — em favor de outro jesuíta, o Padre Lagrange. A sua situação complicou-se ainda mais com a supressão da Companhia de Jesus pelo Papa Clemente V. Boscovich mudou-se então novamente para Paris, onde se tornou súbdito francês e diretor do Instituto de Ótica da Marinha Real de França.

Em França teve polémicas com D'Alembert, Rochon e Laplace, mas contou como amigo e admirador dedicado com o famoso astrónomo Lalande, por intermédio de quem conhecemos muitos pormenores acerca do seu caráter e hábitos.

Em particular, como vimos, escrevia poemas, e Lalande deixou uma observação precisa acerca desta capacidade:

> **Boscovich escrevia versos apenas em latim, mas compunha com extrema facilidade. Raramente se encontrava em companhia sem improvisar alguns versos dirigidos a homens conhecidos ou a mulheres encantadoras. A estas últimas não prestava qualquer outra atenção, pois a sua austeridade foi sempre exemplar.**

Durante uma viagem a Itália para supervisionar a impressão dos seus cinco volumes de trabalhos de ótica e astronomia, Boscovich adoeceu e morreu em Milão.

Boscovich teve também uma intensa vida pública, como diplomata e conselheiro do Papa em assuntos tão diversos como a recuperação dos terrenos dos Pântanos Pontinos, a medição das dimensões da Península Itálica e a estabilidade da cúpula da Basílica de São Pedro, em Roma.

Depois de Boscovich, o mecanicismo não desapareceu; pelo contrário, floresceu no século XIX, mas seguiu vários caminhos divergentes que conduziriam a uma visão mais compósita da natureza, processo que continuou no século XX com uma compreensão mais clara das limitações das conceções clássicas.

Apesar da importância de Boscovich na história da ciência, as suas conceções eram insuficientes para explicar os fenómenos conhecidos, e Boltzmann rejeitou-as explicitamente numa carta publicada na *Nature* — em inglês. O objetivo dessa carta era esclarecer as suas opiniões acerca da existência dos átomos e do papel das hipóteses na física, com particular atenção à teoria cinética dos gases.

Eis algumas frases do artigo de Boltzmann[5]:

> **Durante muito tempo, a célebre teoria de Boscovich foi o ideal dos físicos. [...] Se esta teoria fosse válida para todos os fenómenos, ainda estaríamos muito longe daquilo que o *famulus* de Fausto esperava alcançar, isto é, saber tudo. Mas a dificuldade [...] seria apenas quantitativa; a natureza seria um problema difícil, mas não um mistério para a mente humana. [...] esta simples conceção de Boscovich é refutada em todos os ramos da ciência, não sendo a Teoria dos Gases exceção. A hipótese de que as moléculas dos gases sejam agregados de pontos materiais, no sentido de Boscovich, não está de acordo com os factos.**

Aqui, Boltzmann refere-se ao facto de um átomo não poder ser um objeto simples, como já era amplamente conhecido na sua época graças à espectroscopia. Foi o estudo dessa estrutura que abriu caminho à teoria das partículas elementares no século XX. Estas são os tijolos a partir dos quais se constroem os átomos e dos quais poderá derivar uma força entre átomos do género daquela imaginada por Boscovich.

Devemos também observar que Boscovich foi o primeiro a afirmar um determinismo estrito, embora admitindo algum espaço para o livre-arbítrio. Vale a pena citar a seguinte passagem do seu tratado, publicado em 1763 [p. 141]:

> **Qualquer ponto de matéria, deixando de lado os movimentos livres que resultam da ação de uma vontade arbitrária, deverá descrever uma linha curva contínua, cuja determinação pode reduzir-se ao seguinte problema geral. Dado um certo número de pontos de matéria e, para cada um deles, o ponto do espaço que ocupa num determinado instante; dada também a direção e a velocidade do movimento inicial, se tiverem sido projetados, ou a velocidade**

> **tangencial, se já estiverem em movimento; e dada a lei das forças expressa por alguma curva contínua, como a da Fig. 1, que contém esta minha Teoria; pretende-se encontrar a trajetória de cada um dos pontos, isto é, a linha ao longo da qual cada um deles se move [...].**

Ora, embora um problema desta natureza ultrapasse todas as capacidades do intelecto humano, qualquer geómetra pode facilmente perceber até aqui que o problema é determinado e que todas essas curvas serão contínuas [...] e uma mente que possuísse as capacidades necessárias para lidar adequadamente com tal problema e fosse suficientemente brilhante para perceber as suas soluções — e uma tal mente poderia até ser finita, desde que o número de pontos fosse finito e a noção da curva representando a lei das forças fosse dada por uma representação finita —, uma mente assim, digo eu, poderia, a partir de um arco contínuo descrito durante um intervalo de tempo, por mais pequeno que fosse, por todos os pontos da matéria, derivar a própria lei das forças [...].

Ora, se a lei das forças fosse conhecida e também a posição, a velocidade e a direção de todos os pontos num determinado instante, seria possível a uma mente deste tipo prever todos os movimentos e estados subsequentes necessários e predizer todos os fenómenos que deles necessariamente se seguiriam.

Isto deve ser comparado com a célebre passagem de Laplace, escrita em 1814 [p. 3][6]:

> **Nous devons donc envisager l'état présent de l'univers comme l'effet de son état antérieur, et comme la cause de celui qui va suivre. Une**

> **intelligence qui pour un instant donné connaîtrait toutes les forces dont la nature est animée et la situation respective des êtres qui la composent, si d'ailleurs elle était assez vaste pour soumettre ces données à l'analyse, embrasserait dans la même formule les mouvements des plus grands corps de l'univers et ceux du plus léger atome: rien ne serait incertain pour elle, et l'avenir comme le passé serait présent à ses yeux.**
>
> **(Devemos, portanto, considerar o estado presente do universo como o efeito do seu estado anterior e como a causa daquele que se lhe seguirá. Uma inteligência que, num dado instante, conhecesse todas as forças que animam a natureza e a situação respetiva dos seres que a compõem — e que fosse suficientemente vasta para submeter esses dados à análise — abrangeria numa mesma fórmula os movimentos dos maiores corpos do universo e os do mais leve átomo; para ela, nada seria incerto, e o futuro, tal como o passado, estaria presente diante dos seus olhos.)**

2. As Primeiras Ligações Entre Calor e Energia Mecânica

Paralelamente à abordagem newtoniana convencional, a utilização corrente do cálculo mostrara, sob o impulso das leis de Galileu para a queda dos corpos e do tratamento das colisões e do movimento do pêndulo composto por Christiaan Huygens (1629–1695), a importância de outra quantidade, que mais tarde viria a ser universalmente designada por energia.

Sempre que uma massa pontual submetida a uma força percorre um trajeto de determinado comprimento na direção dessa mesma força, observa-se um aumento de uma quantidade que depende da massa e da velocidade e que hoje é chamada energia cinética.

Esta quantidade e o seu aumento tornam-se claramente visíveis quando uma força atua da mesma maneira sobre todas as partículas de um corpo, como no caso do peso. A mesma quantidade tende a diminuir se apenas algumas partículas forem submetidas a determinadas forças, como acontece no caso do atrito ou de uma colisão. Em todos os processos deste último género é produzida uma certa quantidade de calor.

Ora, até ao final do século XVIII, sobretudo no trabalho dos químicos, o calor era tratado como uma substância, designada por *calórico* pelo grande químico francês Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794), que fez a primeira tentativa de introduzir na química os métodos e conceitos da física estabelecidos por Galileu e Newton.

Enquanto substância, o calor não podia ser criado nem destruído, e pensava-se que não possuía peso e que se repeliria a si próprio, ao passo que se pressupunha ser atraído pela matéria comum, no interior da qual poderia penetrar e ocupar os espaços entre as minúsculas partículas dessa matéria, mantendo-as afastadas umas das outras contra a sua atração gravitacional.

Presumia-se simplesmente que o atrito espremia esse calórico latente, libertando-o e produzindo o aquecimento normalmente observado. Esta teoria proporcionava, pelo menos, uma explicação qualitativa de todas as propriedades conhecidas do calor.

Na última década do século XVIII, Benjamin Thompson (1753–1814), nascido na América, mas que mais tarde se tornou Conde

Rumford, na Alemanha, encontrava-se a perfurar canhões para o Eleitor da Baviera. Neste processo há um enorme dispêndio de energia mecânica, bem como uma grande produção de calor. Rumford convenceu-se de que existia uma relação direta entre a perda de energia mecânica e o calor produzido.

Propôs então que se admitisse que o calor, anteriormente considerado uma substância material, não era senão um movimento irregular das partículas mais minúsculas de um corpo, que colidem umas com as outras. Esse movimento não pode ser observado diretamente, porque as próprias partículas são invisíveis; contudo, esse movimento microscópico é percebido pelas partículas das terminações nervosas e gera a sensação de calor.

Por outras palavras, o que Rumford propôs foi estender a todos os fenómenos o princípio da conservação da energia mecânica.

É possível encontrar uma ideia rudimentar deste princípio já nos *Discorsi e dimostrazioni matematiche intorno a due nuove scienze (Discursos e demonstrações matemáticas sobre duas novas ciências)* (1638), de Galileu, onde este recorre a considerações que implicam o conceito de energia para justificar a lei da inércia através de um argumento-limite baseado no movimento dos corpos em queda.

O seu argumento assenta no facto de um corpo que cai ao longo de qualquer curva — na ausência de atrito — dever atingir exatamente a mesma velocidade de que necessitaria para voltar a

subir até à altura inicial; caso contrário, seria possível construir um movimento perpétuo, talvez recorrendo à inversão do movimento do corpo.

Não é fácil explicar as suas considerações, que constituem uma mistura de hipóteses ousadas e argumentos subtis, mas tentaremos fazê-lo.

Uma das descobertas menos conhecidas de Galileu é a de que as leis fundamentais — as leis do movimento na ausência de atrito — devem ser reversíveis no tempo. Este resultado restringe-se, naturalmente, ao caso da gravidade, a única força — externa ao corpo sobre o qual atua — que Galileu alguma vez considerou.

Partiu do exemplo simples de um pêndulo. Se observarmos um pêndulo em oscilação, podemos perguntar por que razão se move e por que razão acaba por parar. O movimento é, naturalmente, produzido pela gravidade e deveria persistir indefinidamente se o atrito não existisse.

Podemos, portanto, considerar, como fez Galileu, o caso idealizado sem atrito. Nesse caso, é evidente que as duas metades do movimento pendular são simétricas e, para uma determinada altura, a velocidade é a mesma nas duas posições correspondentes a essa altura.

A mesma situação deveria ocorrer se uma massa pontual se deslocasse sobre dois planos inclinados, sendo cada um deles a

imagem especular do outro relativamente a um plano vertical — para evitar problemas no vértice onde os planos se encontram, podemos imaginar que este é suavizado.

Galileu assumiu então que os movimentos nas direções horizontal e vertical eram independentes — algo trivial para nós — e concluiu que, se alterássemos a inclinação de um dos planos, a velocidade deveria permanecer a mesma à mesma altura.

Com efeito, suponhamos que a velocidade atingida durante a descida é maior do que aquela de que o corpo necessitaria para voltar a subir até à altura inicial no outro plano. Seria então possível aumentar continuamente a sua velocidade, interrompendo a subida quando tivesse atingido a altura de onde partira e deixando-o voltar a descer e subir através de um dispositivo semelhante repetido periodicamente.

Se, pelo contrário, a velocidade atingida na descida fosse inferior, poderíamos novamente construir um movimento perpétuo com uma velocidade continuamente crescente, invertendo o movimento e utilizando a suposta simetria sob inversão temporal.

O corpo considerado pode então subir por um plano inclinado com qualquer inclinação e, quanto menor for a inclinação do plano, maior será a distância percorrida pelo corpo. A passagem ao caso-limite de um plano horizontal e, portanto, de um movimento indefinido com velocidade constante é deixada à imaginação do leitor.

Esta omissão talvez não seja fortuita, mas antes deliberada, para evitar ter de considerar um plano infinito sobre uma Terra esférica.

Depois de Galileu, desenvolveram-se, como consequências evidentes das suas descobertas e princípios, o conceito de massa, considerada constante, e as primeiras teorias acerca das colisões, embora limitadas ao caso das colisões frontais.

No contexto desses estudos, René Descartes (1596–1650) introduziu a quantidade de movimento e sustentou que esta se conservava, com base em especulações metafísico-teológicas; contudo, a ausência da ideia de velocidade como vetor impediu-o de chegar a resultados corretos — em particular, não teve em conta o sinal da componente relevante da velocidade no caso de uma colisão frontal.

Huygens, num artigo escrito em 1669, cujas demonstrações apareceram apenas no seu *De motu corporum ex percussione (Sobre o movimento dos corpos devido à percussão)*, publicado nos *Opuscula posthuma (livretos póstumos)* (1703), mostrou ter compreendido não apenas que a soma — com o sinal correto — das quantidades de movimento conserva o mesmo valor antes e depois de uma colisão elástica, mas também que o mesmo acontece com o produto de cada massa pelo quadrado da velocidade correspondente.

É notável que a primeira destas leis seja deduzida da segunda através do princípio de relatividade de Galileu: Huygens recorre, de

facto, a uma experiência mental e imagina-se numa praia a observar uma colisão que ocorre num navio em movimento, chegando assim a esta dedução.

O primeiro cientista a publicar resultados sobre a conservação da energia foi, contudo, Gottfried Wilhelm Leibniz (1646–1716), que aprendera muito com Huygens, num artigo publicado em 1695[7], no qual critica o erro de Descartes.

Leibniz chamou à energia cinética *vis viva* — força viva —, por oposição à *vis mortua* — força morta —, isto é, a força habitual. Deve também observar-se que Leibniz utilizou o termo *potentia motrix — força motriz —*, que inclui pela primeira vez a energia potencial — pelo menos no caso do peso —: *in natura conservari summam potentiae motricis — na natureza, a soma da força motriz conserva-se —*.

Esta é a sua resposta às objeções levantadas contra as suas conceções[8]:

> **Eu sustentara que as *vis vivae — força vital —* se conservam no mundo. Objetou-se que, numa colisão entre dois corpos moles ou inelásticos, estes perderiam a sua força [viva]. Respondo que as coisas não se passam assim. É verdade que os corpos, considerados como um todo, a perdem no que diz respeito ao movimento total, mas as suas partes adquirem-na, porque a intensidade da colisão cria uma agitação interna. Assim, esta perda é apenas aparente. As forças não são destruídas, mas dissipadas entre as partes mais minúsculas. Não existe perda; tudo se passa como se alguém quisesse trocar uma moeda por outras de menor valor.**

Numa carta de 15 de janeiro de 1696 ao Marquês de l'Hospital, Leibniz parece quase anunciar um programa para uma futura teoria da estrutura da matéria:

> Vê que o princípio da igualdade entre causa e efeito, isto é, a exclusão do movimento perpétuo, está na base da minha medição da força. Esta conserva-se, por força desse princípio, numa igualdade imutável, segundo a qual se conserva sempre a quantidade necessária para produzir uma ação determinada, elevar um peso a uma determinada altura, esticar uma mola, comunicar uma determinada velocidade, e isto sem que, durante essa ação, possa ocorrer o menor ganho ou a menor perda, embora, sem dúvida, uma parte dessa força — parte que nunca devemos deixar de ter em conta — seja absorvida pelas partículas impercetíveis do próprio corpo ou das suas vizinhanças.
>
> Pelo contrário, não há qualquer indicação de que a quantidade de movimento se conserve na natureza. Quanto aos corpos que podemos observar na natureza, a experiência contradiz a hipótese da conservação da quantidade de movimento, e a nossa razão não apresenta qualquer argumento que nos leve a admitir essa conservação nas partes impercetíveis da matéria, onde devemos sempre presumir que ocorrem as mesmas ações que nos objetos percetíveis e visíveis, com a única exceção das suas dimensões.
>
> Mas, no que diz respeito a estes objetos, a opinião que aqui sustento não se baseia evidentemente em experiências relativas a colisões, mas em princípios que explicam essas mesmas experiências e nos permitem julgar casos para os quais ainda não foram realizadas experiências nem formuladas leis; e a única e exclusiva fonte desses princípios é a igualdade entre causa e efeito.

As considerações de Leibniz foram generalizadas e sistematizadas por Johannes Bernoulli (1667–1748), que introduziu o termo «energia», e por Leonhard Euler (1707–83), enquanto Daniel Bernoulli (1700–82) foi o primeiro a restabelecer uma ligação com Galileu e Huygens, evitando qualquer consideração metafísica.

Daniel Bernoulli, sobre quem diremos mais no capítulo seguinte, deu origem a uma nova corrente num período em que os cientistas estavam ocupados a aperfeiçoar os métodos de Newton e a torná-los mais precisos e elegantes, como se pode ver na notável obra de Joseph Louis Lagrange (1736–1813), que forneceu uma técnica sistemática para escrever as equações do movimento de sistemas arbitrariamente complexos constituídos por massas pontuais e corpos rígidos submetidos a forças dadas.

3. A Primavera da Termodinâmica

O conceito e o termo «trabalho» surgem associados ao grande desenvolvimento da mecânica aplicada que ocorreu em França no início do século XIX, graças a Lazare Carnot (1753–1823), o «organizador da vitória» durante a Revolução Francesa, Gustave-Gaspard de Coriolis (1792–1843) e Jean-Victor Poncelet (1788–1867).

Poder-se-ia esperar que o trabalho experimental de Rumford e todas as considerações teóricas que acabámos de descrever tivessem estabelecido a perspetiva de que o calor não é senão uma forma de energia, mas a teoria do calórico exerceu uma forte influência sobre os cientistas dos séculos XVIII e início do XIX.

Quando Rumford salientou que a produção de calor nas suas experiências de perfuração de canhões era praticamente inesgotável, os defensores da teoria do calórico responderam que existe sempre calórico suficiente armazenado no metal e nas suas

vizinhanças para ser transferido do estado latente para o estado livre.

Devemos sublinhar o facto de os geólogos, e em particular James Hutton (1726–97), se terem oposto à teoria do arrefecimento gradual da Terra proposta por Georges-Louis Leclerc, Conde de Buffon (1707–1788).

Embora os argumentos e as experiências laboratoriais de Buffon fossem impecáveis à luz do conhecimento da sua época, Hutton observou que deveria «existir ainda hoje, em pleno vigor, um fogo subterrâneo»[9]. Hoje sabemos que tinha razão, apesar das objeções de muitos críticos ilustres e menos conhecidos até ao século XX — o mais famoso dos quais foi Lord Kelvin. A fonte dessa energia é fornecida pela radioatividade.

Não sabemos se Hutton foi influenciado pelas máquinas a vapor do seu amigo James Watt (1736–1819), nem até que ponto o debate em torno das suas ideias influenciou, por sua vez, o desenvolvimento posterior da física.

Contudo, graças ao impulso da Revolução Industrial e ao fabrico das máquinas a vapor, o problema saiu do debate académico e transformou-se numa necessidade prática amplamente sentida, que tinha de ser submetida a verificação experimental.

A consequência da teoria segundo a qual o calor produzido deveria ser sempre exatamente proporcional à energia cinética

perdida foi confirmada pelas célebres experiências de James Prescott Joule (1818–89), realizadas entre 1838 e 1843.

Joule nasceu em Manchester, o coração do primeiro desenvolvimento industrial de Inglaterra, e começou por estudar o rendimento do motor elétrico, utilizando a nova fonte de energia proporcionada pela pilha elétrica inventada por Alessandro Volta.

O princípio da equivalência entre energia e calor foi enunciado por Julius Robert von Mayer (1814–78), médico, que já tentara publicar um artigo sobre este tema em 1841; o artigo foi rejeitado pelos *Annalen der Physik und Chemie (Anais de Física e Química)* de Poggendorff porque, apesar da sua grande intuição, a física de Mayer era deficiente e ele utilizava um jargão pessoal que certamente desagradava à maioria dos físicos.

O artigo foi recuperado e publicado em 1881, depois da sua morte. Em 1842, Mayer produziu um novo artigo[10], que demonstra uma grande melhoria na sua física e na sua capacidade de dominar os conceitos daquilo a que hoje chamaríamos energia cinética e energia potencial.

Apresentou um valor bastante preciso para a constante de proporcionalidade entre trabalho mecânico e calor, com base — como só revelou três anos depois[11] — na diferença entre as capacidades térmicas específicas de um gás perfeito.

É notável que o interesse de Mayer por este tema tenha sido estimulado pela observação da cor do sangue venoso quando trabalhava como médico de bordo numa viagem às Índias Orientais, tendo posteriormente estudado o papel da energia nos fenómenos biológicos.

Aqui, foi naturalmente levado a introduzir o cavalo-vapor como unidade de potência e, ao estudar o papel desempenhado pelas reações de oxidação nos músculos, a afirmar que o sangue, «um fluido que arde lentamente, é o óleo na chama da vida».

Tentou também explicar a produção de calor no Sol e concluiu corretamente que as reações químicas não eram suficientes; como não dispunha de reações nucleares, propôs uma explicação muito curiosa e questionável, baseada na queda de um enorme número de meteoros sobre o Sol.

O artigo não foi publicado pela Academia das Ciências de Paris, para onde foi enviado em 1846, mas foi revisto e ampliado num ensaio publicado em 1848.[12]

Voltando agora às teorias atómicas, os cientistas do início do século XIX possuíam opiniões bastante precisas. Podemos resumi-las utilizando as palavras de Boltzmann:

> **Pressupunha-se ainda que, nos corpos sólidos, cada partícula oscila em torno de uma determinada posição de repouso e que a configuração dessas posições de repouso determina a forma sólida do corpo. Nos líquidos, os movimentos moleculares são tão intensos**

> **que as partículas deslizam umas pelas outras; a vaporização ocorre pela separação completa das partículas da superfície dos corpos, de modo que, nos gases e vapores, as partículas voam sobretudo em linha reta, como balas disparadas de uma arma.**
>
> **Isto explica de forma natural a ocorrência dos três estados de agregação dos corpos, bem como muitos factos da física e da química. De várias propriedades dos gases decorre que as suas moléculas não podem ser pontos materiais. Supôs-se, portanto, que seriam complexos desses pontos, talvez rodeados por camadas de éter.**

Para além dos átomos ponderáveis que constituem os corpos, admitia-se, de facto, a presença de um segundo tipo de matéria, composto por átomos mais subtis, o éter luminífero, e conseguiu-se explicar — depois de abandonada a teoria da natureza corpuscular da luz favorecida pelos seguidores de Newton — quase todos os fenómenos relacionados com a luz através da hipótese de vibrações transversais regulares do éter, segundo a ousada teoria de Augustin Jean Fresnel (1788–1827).

Persistiam ainda algumas dificuldades, como a completa ausência de ondas longitudinais no éter luminífero, ondas essas que não apenas ocorrem em todos os corpos ponderáveis como predominam, de facto, nos sólidos. O éter de Fresnel tinha de ser simultaneamente etéreo e rígido, sem possuir as propriedades mecânicas de qualquer corpo conhecido!

Em 1796, quando Lazare Carnot era membro do Diretório de França, nasceu o seu filho mais velho, Nicholas Léonard Sadi Carnot (1796–1832). Alguns anos mais tarde, Lazare tornou-se Ministro da

Guerra e levava frequentemente o pequeno Sadi consigo quando visitava Napoleão.

Certa vez, Napoleão divertia-se a atirar pedras para junto de um grupo de senhoras — entre as quais a própria mulher — que se encontravam num barco num lago, salpicando-as com água. O rapazinho correu até ele e gritou: «Tu, Primeiro-Cônsul malvado, deixa de importunar essas senhoras!» Napoleão riu-se e, assim, não houve consequências graves para a história da ciência.

Até aos 24 anos, Sadi Carnot dedicou a vida aos estudos e ao serviço como oficial do exército. Depois passou à situação de meio soldo e começou a estudar problemas concretos de física e economia.

Quando Lazare morreu, em 1823, Sadi e o irmão mais novo, Hippolyte, instalaram-se juntos num pequeno apartamento. Foi aí que Sadi escreveu a sua obra pioneira[13], que abriu caminho a uma nova disciplina: a termodinâmica.

Este pequeno e notável livro estava parcialmente expresso na linguagem do calor enquanto substância, mas esta ideia era utilizada de forma muito cautelosa e crítica. O facto de Carnot ter posteriormente aceite a teoria mecânica do calor está amplamente documentado por algumas notas impressas numa edição publicada postumamente em 1878.

Na verdade, contraiu cólera durante uma epidemia e morreu aos 36 anos. Nessas notas podemos ler — ver a tradução inglesa citada na nota 13:

> **Podemos permitir-nos exprimir aqui uma hipótese acerca da natureza do calor.**
>
> **Atualmente, considera-se geralmente que a luz resulta de um movimento vibratório do fluido etéreo. A luz produz calor ou, pelo menos, acompanha o calor radiante e desloca-se à mesma velocidade que o calor. O calor radiante é, portanto, um movimento vibratório. Seria ridículo supor que se trata de uma emissão de matéria enquanto a luz que o acompanha não poderia ser senão um movimento.**
>
> **Poderia um movimento — o do calor radiante — produzir matéria — calórico?**
>
> **Sem dúvida que não; só pode produzir movimento. O calor é, portanto, o resultado de um movimento.**
>
> **Torna-se então claro que poderia ser produzido pelo consumo de força motriz e que poderia produzir essa força.**

Ao ler esta passagem, um leitor de hoje dificilmente poderá evitar pensar que reflexões semelhantes terão talvez ocorrido a Einstein, cerca de oitenta anos mais tarde, quando chegou à conclusão oposta, segundo a qual a luz é constituída por partículas, antes de alcançar a síntese suprema de que não se pode distinguir entre matéria e energia — ver Capítulo 12.

O notável argumento de Carnot no seu pequeno livro destinava-se a mostrar que a força motriz do calor é uma função universal da temperatura. O seu raciocínio baseava-se no simples processo periódico — ciclo — que hoje leva o seu nome.

O ponto fundamental do ciclo de Carnot é que são necessárias pelo menos duas fontes térmicas, a temperaturas diferentes, para produzir trabalho e que, dadas essas temperaturas, existe uma quantidade máxima de trabalho que pode ser realizada.

O processo concebido por Carnot é descrito em praticamente qualquer livro de termodinâmica. Daremos aqui um breve resumo.

Carnot considera um gás — ar, por exemplo — encerrado num cilindro equipado com um êmbolo que permite alterar o volume do gás, dispositivos para isolar termicamente o cilindro e dois reservatórios térmicos, A e B. Designaremos as temperaturas desses reservatórios por T_A e T_B, admitindo que T_A é superior a T_B.

Pode então fazer-se com que o gás sofra transformações adiabáticas — sem troca de calor — e isotérmicas — a temperatura constante — de volume e pressão.

Na Fig. 2.2, as variações da pressão p são representadas em função do volume V. Os volumes correspondentes a fases particularmente importantes do ciclo são assinalados pela letra V acompanhada de um índice, como V_a, isto é, pelo valor correspondente do volume.

Como seguimos transformações bem definidas — desenhadas por linhas contínuas —, não é necessário indicar os valores correspondentes da pressão. Este tipo de representação não se

encontra na memória de Carnot e foi utilizado pela primeira vez por Clapeyron.[14]

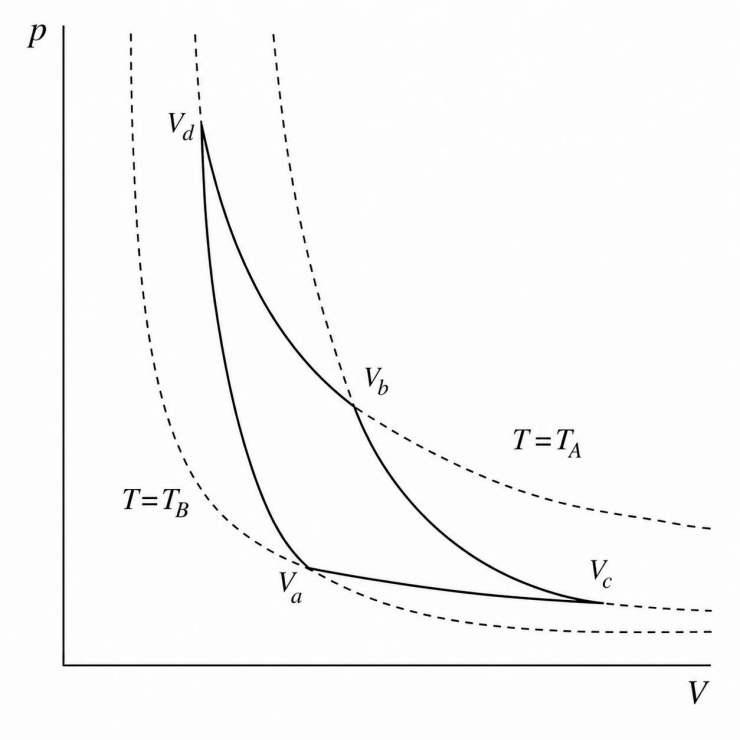


Figura 2.2 Ciclo de Carnot no plano pressão-volume.

Suponhamos inicialmente o gás em contato com A. Movendo o êmbolo, pode deixar-se o gás expandir isotermicamente, de modo que o seu volume passe, por exemplo, de V_a para V_b.

Na Fig. 2.2, a representação da transformação começa na interseção da reta $V = V_a$ com a linha contínua superior.

O gás é então isolado termicamente e deixa-se expandir adiabaticamente até atingir a temperatura T_B — um gás arrefece ao expandir-se se não lhe for fornecido calor. O gás ocupará agora um

volume V_c. Note-se que, enquanto V_b era arbitrário, V_c é agora determinado pelos dados que já mencionámos.

Reduzimos então o volume através de um processo isotérmico à temperatura T_B, até o volume voltar a assumir o valor V_a — agora na curva inferior.

Segue-se uma compressão adiabática até a temperatura voltar a atingir T_A — o volume assumirá então algum valor, digamos V_d.

Finalmente, fazemos o gás sofrer uma transformação isotérmica que o conduz novamente ao volume V_b, passando naturalmente pelo estado inicial. Fechámos assim o ciclo e podemos prosseguir.

Carnot observa que o ciclo é reversível, isto é, pode decorrer na ordem inversa, com todas as alterações evidentes — por exemplo, as expansões serão substituídas por compressões.

Podemos então repetir o ciclo um determinado número de vezes no sentido direto e o mesmo número de vezes no sentido inverso, até regressarmos ao estado de onde partimos. As duas sequências de operações anulam-se mutuamente.

Assim, afirma Carnot, o *calórico* não pode produzir uma quantidade de força motriz superior àquela que dele obtivemos através da primeira sequência de operações. Conclui então que a força motriz do calor é determinada unicamente pelas temperaturas T_A e T_B.

Existe evidentemente uma hipótese oculta, que Carnot considera numa nota de rodapé, isto é, que depois da transformação o gás conterá a mesma quantidade de calor que continha inicialmente. Acrescenta:

> **Este facto nunca foi posto em causa. Foi inicialmente admitido sem reflexão e posteriormente verificado em muitos casos através de experiências com o calorímetro. Negá-lo seria derrubar toda a teoria do calor, da qual constitui uma base. De resto, podemos dizer de passagem que *os princípios fundamentais em que assenta a teoria do calor exigem o exame mais cuidadoso. Muitos factos experimentais permanecem quase inexplicáveis no estado atual desta teoria*.**

Esta nota de rodapé está provavelmente relacionada com a sua nova ideia de que o calor devia ser uma forma de energia e não de matéria, como indicam as suas notas póstumas citadas acima.

Depois da nossa descrição, que segue com bastante fidelidade o argumento de Carnot, é inevitável perguntar: por que razão não começou ele no início de um dos quatro processos que constituem o ciclo? Por que razão não omitiu a mudança de V_a para V_b, ou por que não começou pelo volume a que chamámos V_d?

Como M. Klein[15] sublinhou, não é possível responder a estas perguntas fora do contexto histórico.

Clapeyron apresentou o trabalho de Carnot de forma mais simples e evitou aquilo que parece ser um aspeto desajeitado do

argumento original. Começou pelo volume V_b. Seria Clapeyron mais inteligente do que Carnot? De modo algum.

Na realidade, a sua demonstração depende de forma essencial da hipótese de que o calor é uma substância, o já referido calórico, enquanto a de Carnot não depende dessa hipótese.

Se rejeitarmos a teoria do calórico, resta o problema de definir o ponto do ciclo utilizado por Clapeyron como ponto de partida. Isto pode ser feito, com dificuldade, recorrendo às leis das transformações adiabáticas ou, como fez J. C. Maxwell no seu pequeno livro *Theory of Heat*[16], omitindo a primeira mudança de V_a para V_b.

Este é o procedimento mais claro e elegante para estabelecer o ciclo de Carnot. No entanto, foi concebido por um dos físicos mais talentosos que alguma vez existiram, meio século depois da descoberta de Carnot e depois de a Primeira Lei — ver abaixo — ter sido claramente formulada.

Não podemos deixar de repetir com Klein:

> **A análise daquilo que parecia ser um aspeto desajeitado e desconcertante das *Réflexions* de Carnot apenas reforça o respeito pela sua perspicácia crítica.**

A importância do ciclo de Carnot reside no facto de um aparelho que opere segundo esse ciclo constituir o meio mais simples de

extrair trabalho do calor ou de realizar trabalho para reduzir a temperatura — como acontece num frigorífico.

Possui também grande interesse em considerações teóricas e na determinação do rendimento das máquinas térmicas e dos frigoríficos. Com efeito, fornece um exemplo de rendimento ideal, uma vez estabelecidas as duas temperaturas T_A e T_B.

A termodinâmica nasceu de uma síntese entre o trabalho de Carnot e os resultados das experiências realizadas por Joule. O nascimento da nova disciplina deve-se ao trabalho de Rudolph Clausius (1822–1988), na Alemanha, e de William Thomson — mais tarde Lord Kelvin de Largs, 1824–1907 —, na Grã-Bretanha.

Sem fazer qualquer referência à estrutura atómica da matéria, esta disciplina retirou várias consequências de duas grandes leis: a conservação da energia — a Primeira Lei — e a existência de processos irreversíveis — a Segunda Lei.

A Primeira Lei parte do facto de que, em qualquer sistema físico, existem dois tipos de energia — por simplicidade, ignoramos a possível presença de campos elétricos e magnéticos —, mecânica e térmica.

A soma de ambas pode alterar-se porque se realiza trabalho sobre o sistema ou porque se lhe fornece calor. Aqui, como é tradicional, o sinal do trabalho e/ou do calor pode ser negativo: nesse caso, em linguagem corrente — por oposição à linguagem

matemática geralmente adotada na física —, diríamos que o sistema realiza trabalho e/ou fornece calor.

Do mesmo modo, possuir uma quantidade negativa de dinheiro numa conta bancária significa dever ao banco a correspondente quantidade positiva.

A Primeira Lei afirma simplesmente que a variação da energia total é igual ao trabalho realizado sobre o sistema mais o calor fornecido ao sistema — medidos em unidades adequadas.

A Segunda Lei indica que nem todos os processos compatíveis com a Primeira Lei podem efetivamente ocorrer.

Enquanto é fácil realizar trabalho para aquecer o sistema, nem sempre basta fornecer calor para aumentar a energia mecânica. São necessárias pelo menos duas fontes térmicas a temperaturas diferentes, como demonstrou o argumento de Carnot — por vezes uma das fontes pode ser naturalmente fornecida pelo ambiente.

Essencialmente, a Segunda Lei afirma que o calor nunca pode passar de um corpo mais frio para um corpo mais quente sem que, simultaneamente, ocorra alguma outra alteração relacionada — ver também o capítulo seguinte.

As novas ideias difundiram-se rapidamente graças à exposição viva e elegante de Thomson.[17]

A conservação da energia no modelo atómico encontrou o seu tratamento definitivo nas mãos de Hermann von Helmholtz (1821–1894), que, tal como Mayer, partiu de considerações fisiológicas e sobre quem falámos em pormenor no capítulo anterior.

Na sua obra fundamental de 1847[18], introduziu explicitamente o conceito de energia potencial. Os seus grandes predecessores tinham sido Galileu, Huygens, Leibniz e D. Bernoulli.

As novas ideias termodinâmicas foram facilmente estendidas aos meios contínuos. A mecânica dos meios contínuos fora desenvolvida sobretudo por Leonhard Euler e Augustin Louis Cauchy (1789–1857). O acrescento dos conceitos termodinâmicos conduziu a uma disciplina que hoje é frequentemente designada por termomecânica dos meios contínuos.

A termodinâmica, que pode ser considerada uma limitação da nossa capacidade de atuar sobre a mecânica das partículas mais minúsculas de um corpo, não era suficiente para completar a nossa descrição da natureza.

Mudanças ainda maiores estavam a ocorrer na física, e isso não escapou à atenção de Helmholtz. Numa conferência destinada a um público vasto[19], observou que os êxitos da mecânica tinham maravilhado e embriagado os cientistas a tal ponto que se passou a pensar que a mecânica seria capaz de resolver qualquer problema.

Essa autoconfiança juvenil conduziu não apenas a tentativas ingénuas de interpretar novos fenómenos, mas também à construção de maravilhosos autómatos que procuravam imitar capacidades humanas — tão bem, de facto, que alguns dos seus construtores passaram algum tempo nas prisões da Inquisição Espanhola, por serem suspeitos de magia negra.

Essas pessoas engenhosas propuseram-se um objetivo sério, e não fútil, escolhido com ousadia e perseguido com notável perspicácia. As suas criaturas, que hoje seriam consideradas brinquedos complicados ou curiosidades históricas, enriqueceram a mecânica, mas revelaram também as suas limitações.

Assim, afirma Helmholtz, não procuramos construir máquinas que realizem os milhares de atos típicos de um ser humano, mas antes exigimos que uma máquina realize um único ato e substitua milhares de pessoas.

O estudo da termodinâmica enriqueceu certamente os instrumentos disponíveis, mas ainda faltava uma outra teoria: a do eletromagnetismo.

4. Eletricidade e Magnetismo

O conhecimento dos fenómenos elétricos e magnéticos, depois das experiências realizadas por Charles-Augustin de Coulomb (1736–1806) na mais estrita ortodoxia newtoniana, foi enormemente ampliado graças a Luigi Galvani (1737–1798),

Alessandro Volta (1745–1827), Hans Christian Oersted (1777–1851), André Marie Ampère (1775–1836) e muitos outros, entre os quais devemos recordar Georg Simon Ohm (1787–1854), pela sua célebre lei que relaciona a corrente elétrica com a diferença de potencial eletrostático nas extremidades de um fio condutor.

O toque final no quadro experimental veio das contribuições fundamentais de Michael Faraday (1791–1867). Vale a pena citar as palavras de Boltzmann a seu respeito:

> **Este último, utilizando meios bastante limitados, descobrira uma riqueza tal de novos factos que, durante muito tempo, pareceu que o futuro teria de se limitar simplesmente a explicar e aplicar na prática todas essas descobertas.**

Podemos acrescentar que, naquela época, os *Annalen der Physik — Anais de Física —* de Poggendorff costumavam publicar traduções alemãs dos artigos mais importantes escritos noutras línguas.

Faraday foi o autor que recebeu maior atenção; os seus artigos preencheram o equivalente a quase três volumes, mais do dobro do espaço dedicado a qualquer outro físico estrangeiro.

Faraday nasceu perto de Londres e era filho de um ferreiro. A família era demasiado pobre para suportar as despesas da sua educação e, aos 13 anos, começou a trabalhar como moço de recados numa livraria, onde, um ano mais tarde, se tornou aprendiz de encadernador.

Faraday leu muitos dos livros que encadernava e desenvolveu um interesse apaixonado pela ciência. Começou a realizar experiências e, talvez sem saber que William Nicholson (1753–1815) e Anthony Carlisle (1768–1840) tinham efetuado a decomposição eletrolítica da água cerca de dez anos antes, redescobriu a eletrólise e formulou as suas leis fundamentais.

Depois, aos 22 anos, começou a procurar emprego. Foi assim que, no final de 1812, Sir Humphry Davy, o célebre químico (1778–1829), cujas conferências Faraday frequentava durante o período de aprendizagem, recebeu uma carta em que o autor manifestava o desejo de obter um emprego no laboratório científico de Davy.

A carta incluía um anexo: uma cópia cuidadosamente escrita — ainda hoje conservada na Royal Institution, em Londres — das notas que o jovem tomara durante as conferências públicas do próprio Davy.

Por recomendação de Davy, depois de uma entrevista, Faraday foi nomeado, na primavera seguinte, para um cargo no laboratório da Royal Institution, onde permaneceria durante toda a sua vida profissional ativa: primeiro como assistente, depois — após a morte de Davy — como Diretor dos laboratórios e, a partir de 1833, como titular de uma cátedra de química criada especialmente para ele.

Talvez seja interessante observar que a Royal Institution fora fundada no final do século XVIII sob os auspícios do Conde Rumford, que encontrámos anteriormente.

Durante muito tempo, pensara-se que fluidos elétricos e magnéticos específicos seriam a causa dos fenómenos eletromagnéticos.

Ampère conseguiu explicar o magnetismo através de correntes elétricas moleculares, graças às quais se tornou desnecessário admitir a existência de fluidos magnéticos, e Wilhelm Weber (1804–1891) aperfeiçoou a teoria dos fluidos elétricos, completando-a de tal modo que todos os fenómenos eletromagnéticos então conhecidos podiam ser explicados de forma simples.

Para esse fim, imaginou os fluidos elétricos como constituídos por partículas minúsculas, tal como os corpos ponderáveis e o éter luminífero, e admitiu que entre essas partículas elétricas atuavam forças bastante análogas às existentes entre as outras substâncias, com uma única modificação importante: as forças atuantes entre quaisquer duas partículas dependeriam também das suas velocidades e acelerações relativas.

Em 1831 ficou vaga uma cátedra de física em Göttingen. O cientista mais influente de Göttingen era Karl Friedrich Gauss (1777–1855) — *Princeps mathematicorum (Príncipe dos matemáticos)* — e, naturalmente, foi-lhe pedido um parecer.

Indicou e classificou cinco físicos e, depois, propôs um trio para que a faculdade o recomendasse ao governo de Hanôver. Um deles era Weber, então com 27 anos, mas Gauss manifestou claramente preferência por C. L. Gerling, bom experimentalista e professor, e

essa preferência não escapou ao curador da universidade, o intermediário entre a faculdade e o governo.

O curador transferiu para Weber uma frase elogiosa que Gauss utilizara a propósito de Gerling, e Weber obteve a nomeação. Por vezes, os burocratas não são tão maus como os cientistas os descrevem; pelo menos, não o eram em 1831, em Hanôver.

Em pouco tempo, Weber tornou-se amigo do seu grande colega. Começaram a trabalhar em conjunto sobre o magnetismo terrestre; os resultados experimentais obtidos por Weber ultrapassaram as expetativas de Gauss.

Mais tarde, Weber viu-se envolvido em problemas políticos. Com efeito, em 1837, a união de Hanôver com o Império Britânico, que se mantivera desde a ascensão da dinastia de Hanôver ao trono britânico, foi dissolvida em virtude da Lei Sálica, segundo a qual uma mulher não poderia aceder ao trono nos países onde essa lei vigorava.

Assim, quando a princesa Vitória se tornou Rainha de Inglaterra — onde essa lei de origem francesa não era, naturalmente, aplicada —, o tio Ernest-Augustus sucedeu-lhe na coroa de Hanôver.

Este revogou a constituição liberal de que os habitantes de Hanôver beneficiavam há algum tempo e ordenou aos funcionários públicos, incluindo os professores de Göttingen, que prestassem juramento de lealdade à sua pessoa.

Sete professores, entre os quais Weber e os germanistas Jacob e Wilhelm Grimm — famosos pela sua antologia de contos populares —, recusaram fazê-lo; argumentavam que já tinham prestado juramento de funções sobre a constituição do Estado e que não iriam desonrá-lo.

Para grande desgosto de Gauss, Weber foi privado da sua cátedra. A destituição não foi acompanhada de exílio, como aconteceu com alguns dos seus outros seis colegas.

Por fim, em 1843, aceitou uma cátedra na Universidade de Leipzig, que ocupou até 1849. Foi durante esse período que realizou as suas principais investigações teóricas sobre eletricidade.

Em 1848, tendo-se alterado a situação política em Hanôver, Weber concordou em regressar a Göttingen, onde efetivamente voltou na primavera de 1849.

Antes dos trabalhos descritos na secção anterior e na primeira parte da presente, os físicos tinham admitido, para além das substâncias tangíveis, a existência de uma substância calórica, uma substância luminífera, dois fluidos elétricos, dois fluidos magnéticos e assim por diante.

No ponto a que chegámos na nossa descrição, bastava considerar a matéria ponderável, o éter luminífero e os dois fluidos elétricos.

Pensava-se que cada uma destas substâncias era constituída por átomos, e a tarefa da física parecia limitar-se a determinar a lei de ação da força que atua à distância entre quaisquer dois átomos e, depois, a resolver as equações resultantes de todas essas interações sob determinadas condições iniciais.

É evidente — pelo menos *a posteriori* — que esta tentativa de seguir a todo o custo o esquema de Newton na interpretação das experiências de Oersted e Faraday era altamente artificial e não estava destinada a perdurar.

O novo caminho já fora aberto por Faraday, que admitia não ser capaz de avaliar as teorias do potencial de Laplace e Siméon Denis Poisson (1781–1840) devido à sua própria falta de formação matemática.

Contudo, nas palavras de James Clerk Maxwell (1831–1879)[20] [Prefácio, X], Faraday:

> **via, com os olhos da mente, linhas de força atravessando todo o espaço, onde os matemáticos viam centros de força atraindo à distância; Faraday via um meio onde eles nada viam para além da distância; Faraday procurava a sede dos fenómenos em ações reais que ocorriam no meio, enquanto eles se davam por satisfeitos por tê-la encontrado num poder de ação à distância impresso nos fluidos elétricos.**

Consideremos, por exemplo, o mais simples dos novos fenómenos eletrodinâmicos: a ação de um circuito elétrico sobre um polo magnético situado no mesmo plano; essa ação manifesta-

se através de uma força normal a esse plano, como decorre imediatamente da interpretação da conhecida experiência de H. C. Oersted.

Esta força não é facilmente interpretável segundo a perspetiva mecanicista, que deveria considerá-la como a resultante de forças elementares atuando entre os elementos do circuito e o polo magnético.

Tais forças, conhecidas da teoria newtoniana — atração universal, forças eletrostáticas e magnetostáticas de Coulomb, forças intermoleculares segundo Boscovich e Laplace —, dirigem-se ao longo da linha reta que une os dois elementos em interação e satisfazem o princípio da ação e reação.

Mas o modelo newtoniano penetrara tão profundamente no espírito dos cientistas que até homens da estatura de Laplace, Ampère e Weber tentaram encontrar leis elementares do tipo referido, sem se preocuparem com as dificuldades que acabámos de sugerir.

Essas leis elementares, diferentes umas das outras, conduziam a resultados de acordo com a experiência quando utilizadas para obter leis referentes ao circuito completo, e não aos seus elementos.

O primeiro ataque ao sistema científico que acabámos de ilustrar foi dirigido contra o seu lado mais fraco, a teoria da eletrodinâmica de Weber.

Esta teoria é, nas palavras de Boltzmann:

> **por assim dizer, a flor do trabalho intelectual daquele talentoso investigador, que adquiriu mérito imortal em benefício da teoria elétrica através das muitas ideias e resultados experimentais registados no sistema de unidades eletrodinâmicas e noutros trabalhos. Contudo, apesar de toda a sua engenhosidade e subtileza matemática, traz de tal forma a marca da artificialidade que certamente nunca poderá ter contado com mais do que alguns seguidores entusiásticos que acreditassem incondicionalmente na sua correção.**

Foi contra esta teoria que Maxwell desenvolveu o seu próprio trabalho. Embora reconhecendo francamente as realizações de Weber, procurou desenvolver a conceção de Faraday numa forma matemática.

Maxwell era filho de um proprietário rural de Kirkcudbrightshire e, ao contrário de Faraday, sentia-se à vontade com a matemática.

Aos 14 anos ganhou a medalha de matemática da Edinburgh Academy com um artigo que mostrava como construir uma curva oval perfeita utilizando alfinetes e fio.

Alguns anos mais tarde apresentou à Royal Society dois artigos, um «Sobre a teoria das curvas rolantes» e outro «Sobre o equilíbrio

dos sólidos elásticos». Ambos foram lidos perante a Sociedade por outra pessoa porque, segundo George Gamow[21],

> **não se considerava apropriado que um rapaz de casaco curto subisse ali ao púlpito.**

Depois de concluir os estudos em Edimburgo, Maxwell matriculou-se no Trinity College, em Cambridge, do qual se tornou *fellow* — *amigo* — em 1855, quando tinha 24 anos.

Em 1855–1856, pouco depois da sua eleição para essa posição, apresentou à Cambridge Philosophical Society um artigo sobre a primeira das suas tentativas de formar um conceito mecânico do campo elétrico.

Em 1856 foi nomeado para a cátedra de filosofia natural do Marischal College, em Aberdeen, onde permaneceu até 1860, quando foi nomeado professor no King’s College London.

Mas, em 1865, o desejo de estudar em solidão, e talvez o desconforto perante o ambiente bastante formal da instituição, levou-o de volta à propriedade familiar de Glenlair, onde compôs o seu célebre *Treatise* — Tratado —.

Foi chamado novamente a Cambridge em 1874 como primeiro Diretor do recém-criado Cavendish Laboratory.

Morreu em Cambridge em 1879 — o mesmo ano em que nasceu Einstein —, aos 49 anos, depois de uma doença breve, mas dolorosa, quase certamente cancro.

Depois da sua primeira tentativa de descrição matemática das ideias de Faraday, Maxwell modificou ligeiramente o seu conceito de eletromagnetismo e introduziu um termo adicional numa das suas equações, a chamada corrente de deslocamento.

Os artigos de Maxwell são inovadores em dois aspetos.

Por um lado, advertiu contra a tendência para considerar uma determinada visão da natureza como a única correta apenas porque uma série das suas consequências fora confirmada pela experiência; por outro, introduziu uma teoria completamente nova dos fenómenos eletromagnéticos.

Quanto ao primeiro ponto, Maxwell mostra através de muitos exemplos como um grupo de fenómenos pode frequentemente ser explicado de duas formas completamente diferentes.

Ambos os modos de explicação representam igualmente bem o conjunto total dos factos. Só quando se acrescentam fenómenos novos e até então desconhecidos se torna manifesta a vantagem de um método sobre o outro; mas o primeiro poderá, por sua vez, ter de ceder lugar a um terceiro depois da descoberta de novos factos.

Embora talvez tenham sido mais os sucessores de Newton do que o próprio Newton a afirmar terem reconhecido a verdadeira natureza das coisas através de uma explicação que as reconduzia à teoria newtoniana, Maxwell declarou claramente que a sua própria teoria deveria ser considerada uma simples imagem da natureza, uma analogia mecânica que, naquele momento, permitia sintetizar todos os fenómenos da forma mais abrangente possível.

Esta posição de Maxwell exerceu enorme influência sobre o desenvolvimento posterior das teorias físicas, porque as suas ideias teóricas foram imediatamente acompanhadas por êxitos práticos.

Quanto ao segundo ponto, Maxwell propôs que se concebesse qualquer corpo elétrico ou magnético como atuando apenas sobre as partículas vizinhas de um meio que preenche todo o espaço — o éter; hoje diríamos o campo —; estas partículas do éter atuariam, por sua vez, sobre as partículas vizinhas do meio, até a ação se propagar ao corpo seguinte.

Esta ação de contato — em vez de força à distância — já era conhecida da teoria dos meios contínuos e permitia, entre outras coisas, restabelecer as propriedades mais características das forças elementares, isto é, satisfazer o princípio da ação e reação.

Os fenómenos conhecidos até então eram igualmente bem explicados pelas duas teorias, mas a de Maxwell acabou por prevalecer sobre a antiga.

Segundo a sua teoria, assim que fosse possível produzir movimentos elétricos suficientemente rápidos, estes produziriam no meio ondas que obedeceriam exatamente às leis das ondas luminosas.

Maxwell supôs, portanto, que no interior das partículas dos corpos luminíferos existem movimentos rápidos e constantes de eletricidade e que as oscilações assim provocadas no meio são precisamente a luz.

O meio transmissor dos efeitos eletromagnéticos tornava-se, assim, idêntico ao éter luminífero anteriormente exigido. Podia, portanto, receber o mesmo nome, embora tivesse de possuir muitas outras propriedades para servir de suporte às ações eletromagnéticas.

A existência de outras ondas eletromagnéticas, diferentes da luz, foi demonstrada experimentalmente em 1888 pelo físico alemão Heinrich Hertz (1857–1894) e isto conduziu, depois das experiências pioneiras de Guglielmo Marconi (1874–1937), ao desenvolvimento das técnicas de radiocomunicação, que representaram o primeiro passo em direção a um dos principais ramos do desenvolvimento da chamada Terceira Revolução Industrial que testemunhamos atualmente.

Devemos observar que Maxwell não foi o primeiro a notar a possível ligação entre, por um lado, uma teoria dinâmica da

eletricidade e do magnetismo e, por outro, a teoria ondulatória da luz.

Com efeito, a constante que aparece nas suas equações e que se revela igual à velocidade da luz no vácuo já surgira nos trabalhos de Weber e Carl Neumann, mas estes tendiam a salientar o caráter superficial da analogia, baseada numa coincidência numérica — e, com os dados então disponíveis, nem sequer muito precisa.

O único cientista que precedera Maxwell ao afirmar que esta circunstância não era uma coincidência foi o grande matemático Bernhard Riemann (1826–1866) — mais conhecido pelos seus trabalhos sobre funções de variável complexa e, sobretudo, pelas suas investigações sobre espaços curvos, que abriram caminho à teoria da relatividade geral de Einstein.

Riemann afirmou explicitamente que as ações elétricas se propagavam à velocidade da luz e escreveu uma equação de onda para o potencial elétrico.

Embora não seja fácil interpretar as perspetivas de Riemann — retirou o seu artigo dos *Annalen — anais* — e este só foi publicado depois da sua morte —, possuía certamente uma visão grandiosa de uma teoria de campo, em certo sentido mais moderna do que a de Maxwell.

Na realidade, a observação de Maxwell acerca de Riemann, segundo a qual este evitava falar do meio através do qual a onda

se propagava, não constitui aos nossos olhos uma crítica, uma vez que, no século XX, prevaleceu a conceção de que o éter não existe.

Como veremos no capítulo seguinte, Maxwell foi também o cientista inovador mais original no estudo da teoria cinética dos gases e abriu caminho às grandes descobertas de Boltzmann, que discutiremos em pormenor nos capítulos seguintes.

Quando Boltzmann iniciou os seus estudos universitários, a principal ênfase dos cursos universitários continuava a recair sobre os métodos matemáticos da escola francesa, que tinham dado uma forma elegante à física newtoniana.

Mas, como Boltzmann afirma no seu obituário de Kirchhoff[22],

> **a física teórica lutava então para descer do céu à Terra.**

A combinação entre a matemática da escola francesa e a nova abordagem, parcialmente empírica, de Maxwell acendeu a centelha da inspiração de Boltzmann, que interpretou sempre os modelos contínuos como representações idealizadas de uma realidade atomística[23]:

> **A razão pela qual Laplace, Poisson, Cauchy e outros partiram de considerações atomísticas é evidentemente que, naqueles tempos, os cientistas estavam ainda mais claramente conscientes de que as equações diferenciais são apenas símbolos de conceções atomísticas e que, por isso, é necessário tornar estas últimas simples.**

Assim, Boltzmann viu sempre as propriedades dos contínuos macroscópicos como resultado do estudo de modelos atómicos.

A perspetiva oposta talvez seja aquela apresentada por Euler, que gostava de definir os meios contínuos — a que chama simplesmente materiais, porque não utiliza modelos atómicos — a partir das suas propriedades macroscópicas idealizadas.

Esta é uma frase típica sua[24]:

> **Os materiais ideais devem ser definidos; as suas propriedades devem depois ser exploradas; e o âmbito da sua aplicabilidade a materiais físicos específicos deve ser posteriormente estabelecido através da comparação das previsões detalhadas da teoria com os resultados das medições.**

A ideia de abandonar as conceções atómicas em favor dos contínuos ganhou terreno no século XIX sob a influência de Mach e conduziu ao conceito de «energetismo» — ver Capítulo 11.

Representantes de ambas as perspetivas — os materiais macroscópicos considerados desde o início como contínuos e os mesmos corpos construídos como limites de estruturas atómicas — continuam ainda hoje entre nós.

CAPÍTULO 3

A Teoria Cinética Antes de Boltzmann

1. As Primeiras Teorias Cinéticas

Já em 1738, Daniel Bernoulli[1] apresentou a ideia de que os gases são constituídos por moléculas elásticas que se deslocam de um lado para o outro a grande velocidade, colidindo e ressaltando de acordo com as leis da mecânica elementar. Naturalmente, esta não era uma ideia completamente nova, pois vários filósofos gregos tinham afirmado que todos os corpos são constituídos por partículas em movimento, mesmo quando os próprios corpos parecem estar em repouso. Vimos que Newton e Boscovich partilhavam a mesma perspetiva.

A primeira teoria atómica é, na realidade, atribuída a Demócrito de Abdera, que viveu no século V a.C. Podemos fazer eco aqui daquilo que Maxwell disse numa conferência de divulgação, se alterarmos o número de séculos:

> Não sabemos muito acerca da organização científica da Trácia há vinte e três séculos, nem dos meios então utilizados para difundir o interesse pela investigação física. Havia, contudo, naqueles tempos, homens que dedicavam a vida à busca do conhecimento com um ardor digno dos mais distintos membros da Associação Britânica; e as conferências em que Demócrito explicou a teoria atómica aos

> **seus concidadãos de Abdera renderam-lhe, não apenas opiniões de ouro, mas talentos de ouro, numa soma dificilmente igualada até mesmo na América.**

A teoria atómica foi também defendida por outros filósofos, como Leucipo — século V a.C. — e, através de Epicuro (341–270 a.C.), foi transmitida aos romanos. A exposição mais completa da perspetiva dos antigos encontra-se no famoso poema de Lucrécio (99–55 a.C.), *De rerum natura* («Sobre a natureza das coisas»).

Inicialmente, a doutrina atómica poderia ser considerada um vestígio da antiga maneira de conceber uma grandeza como sendo dada por um número inteiro — em termos de alguma unidade básica —, isto é, o conceito que conduziu aos paradoxos de Zenão, dos quais o de Aquiles e a tartaruga é um exemplo célebre. Esses paradoxos surgiram quando o espaço começou a ser considerado um contínuo, enquanto o tempo continuava a ser concebido como constituído por um número finito de instantes, até Aristóteles salientar que o tempo, tal como o espaço, é divisível sem limite. Torna-se então fácil tentar aplicar argumentos semelhantes à matéria e enaltecer a conceção da matéria como um contínuo, considerando-a mais científica do que o atomismo.

Vale a pena recordar os argumentos de Lucrécio. Considerava que os átomos não preenchiam todo o espaço, porque existia vazio entre eles. Se assim não fosse, não poderia existir movimento:

> Quapropter locus est intactus, inane, vacansque.
> Quod si non esset, nulla ratione moveri

> Res possent; namque, officium quod corporis exstat,
> Officere atque obstare, id in omni tempore adesset
> Omnibus; haud igitur quicquam procedere posset,
> Principium quoniam cedendi nulla daret res.
> (Por conseguinte, existe um espaço intocado, vazio e desocupado. Se este não existisse, as coisas não poderiam mover-se de modo algum; com efeito, a propriedade essencial de um corpo — opor-se e constituir obstáculo — pertenceria sempre a todos eles: nada poderia então avançar, pois nada daria início à cedência. De rerum natura, I, 334.)

A escola do contínuo começou com Anaxágoras, que sustentava que as partes individuais dos corpos — *homoeomerias*, antepassadas dos elementos infinitesimais — são semelhantes ao todo, que não existe vazio e que todo o movimento é semelhante ao de um peixe na água:

> Cedere squamigeris latices nitentibus aiunt
> Et liquidas aperire vias, quia post loca pisces
> Linquant, quo possint cedentes confluere undae.
> (Afirmam que os fluidos cedem aos peixes que avançam e lhes abrem caminhos líquidos, para que os peixes possam deixar atrás de si espaços onde as ondas que cederam possam voltar a confluir. De rerum natura, I, 372.)

A teoria atómica proposta por Epicuro é surpreendentemente moderna em alguns aspetos, mas, para além de ser apenas qualitativa e não quantitativa, continha alguns defeitos

fundamentais. O mais notável parece resultar do desconhecimento do primeiro princípio da mecânica, a lei da inércia. Assim, pensava-se que o movimento perpétuo dos átomos no vazio se devia ao seu peso. Esta hipótese estava relacionada com a ideia de uma Terra plana e, consequentemente, com a crença de que a direção descendente era absoluta.

Além disso, segundo Lucrécio, a velocidade dos átomos seria superior à velocidade da luz, porque, argumentava ele, os átomos da luz se movem no ar, enquanto os átomos materiais se deslocam no vazio. Finalmente, Lucrécio introduz o *clinamen* — desvio —, do qual não existe evidência nos escritos dos filósofos gregos; trata-se de um desvio aleatório e ocasional em relação à vertical. Esta estranha hipótese tinha uma dupla finalidade: permitir que os átomos se encontrassem e, assim, formassem objetos materiais, em vez de continuarem simplesmente a cair, e abrir espaço para o livre-arbítrio nos animais e nos seres humanos.

Na Idade Média, alguns pensadores árabes aceitaram a teoria atómica, que, pelo contrário, foi violentamente atacada pelos teólogos escolásticos no Ocidente, por considerarem que entrava em conflito com o dogma da transubstanciação. Durante o Renascimento, ideias relacionadas com o atomismo aparecem nos escritos de Giordano Bruno (1548–1600), Galileo Galilei (1564–1642) e Francis Bacon (1561–1626). Posteriormente, o filósofo francês Petrus Gassendi (1592–1655) considerou a ideia da constituição atómica da matéria como um ponto fundamental da sua filosofia.

Mais tarde, Descartes sustentou que a propriedade fundamental do espaço é estar ocupado por matéria e negou a existência de átomos. Leibniz, por outro lado, considerava a sua mónada como o elemento último de todas as coisas.

Assim, desde o início, a ciência moderna viu-se confrontada com duas perspetivas opostas da realidade, que pode ser considerada como um contínuo ou como constituída por partículas discretas.

Por vezes, ambas as descrições podem ser aplicadas com os mesmos resultados. A teoria do contínuo utiliza um pequeno número de quantidades contínuas, como a densidade, a velocidade macroscópica e a pressão de um gás, cuja evolução temporal é regida por leis essencialmente irreversíveis, que implicam dissipação e aumento de entropia — ver abaixo. Estas leis são, em geral, assimétricas relativamente à variável temporal, apontando a «seta do tempo» do passado para o futuro, isto é, com uma orientação coincidente com a do aumento da entropia.

A teoria atómica, por outro lado, concebe a matéria como descontínua e constituída por um número extremamente elevado de partículas, que se movem segundo as leis da mecânica, simétricas relativamente ao tempo.

Uma vez que, como acabámos de dizer, estas duas descrições conduzem frequentemente aos mesmos resultados, temos de explicar como os processos físicos regulares, descritos por variáveis contínuas, emergem, ao nível macroscópico da vida quotidiana, dos

movimentos extremamente complexos de um número enorme de partículas; e também por que razão a passagem para uma descrição contínua é acompanhada pela quebra da simetria temporal e conduz de movimentos microscópicos reversíveis a fenómenos macroscópicos irreversíveis.

Este problema constitui o tema principal da obra científica de Boltzmann, e iremos desenvolvê-lo neste capítulo e nos seguintes.

No capítulo anterior referimo-nos à teoria de Boscovich, que pode ser tomada como exemplo do monadismo mais puro. A sua teoria era algo qualitativa.

Como já mencionámos, porém, foi Daniel Bernoulli (1700–1782) quem introduziu a ideia da estrutura atómica da matéria tal como hoje a entendemos. Explicou a origem da pressão e deu origem à teoria cinética dos gases. A nova ideia consistia em que o efeito mecânico do impacto dessas moléculas em movimento, quando chocam contra um sólido, constitui aquilo a que habitualmente se chama a pressão do gás. De facto, se fôssemos guiados apenas pela hipótese atómica, poderíamos supor que a pressão seria produzida pela repulsão entre as moléculas.

Daniel Bernoulli pertencia a uma grande família de matemáticos e físicos matemáticos — o nome aparece por vezes grafado Bernouilli. Descendiam de uma família protestante que fugira de Antuérpia em 1583 para escapar a um massacre de huguenotes por católicos. Mudaram-se primeiro para Frankfurt e depois para

Basileia. Tornaram-se comerciantes ricos. Um deles, Nicholas, o Velho, foi o fundador da família de matemáticos.

São tão numerosos que os primeiros nomes não bastam para os distinguir. Com efeito, três deles chamavam-se Nicholas, três Johann — ou Jean — Bernoulli, dois Daniel e dois Jakob — ou Jacques. Existe também alguma confusão entre os historiadores da matemática quanto às respetivas posições na árvore genealógica, sobretudo no que diz respeito aos três Nicholas. Aqui diremos apenas algumas palavras acerca de Jakob I — o primeiro matemático da família, 1654–1705 —, Johann I (1667–1748) e Daniel I (1700–82). Como todos eles são os primeiros da família a ostentar esses nomes característicos, utilizaremos simplesmente os seus primeiros nomes.

Nicholas, o Velho, desejava que o primeiro filho seguisse a carreira eclesiástica, mas uma vocação irresistível levou Jakob para a ciência. Foi praticamente autodidata e viajou primeiro pela Suíça e França, mais tarde por Inglaterra e pelos Países Baixos. Em 1687 obteve uma cátedra na Universidade de Basileia, onde atraiu muitos estudantes.

Era admirador e correspondente de Leibniz e foi eleito para as Academias de Paris e Berlim. Foi um dos fundadores do cálculo das variações e deu importantes contributos para a geometria analítica e a teoria das probabilidades. Parece também ter sido o primeiro a utilizar o termo «cálculo integral», embora essa prioridade tenha sido posteriormente reivindicada pelo irmão e aluno Johann.

O décimo filho de Nicholas, o Velho, deve ter sido, em igual medida, um grande matemático e uma pessoa desagradável. Desconfiado e invejoso, entrou em conflito tanto com o irmão e professor Jakob como com o filho Daniel. O pai queria que Johann se tornasse comerciante, mas viu melancolicamente os seus desejos voltarem a não se concretizar. Johann tornou-se primeiro médico, mas mais tarde dedicou-se à matemática sob a orientação de Jakob.

Foi inicialmente professor em Groningen — onde nasceu o filho Daniel — e mais tarde sucedeu ao irmão em Basileia. Johann foi um matemático notável e contribuiu enormemente para a difusão do cálculo diferencial e integral na Europa. Os seus concidadãos veneravam-no, embora certamente tivessem algumas reservas quanto ao segundo verso da seguinte quadra, escrita por Voltaire como epígrafe para as obras reunidas de Johann:

> Son Esprit vit la vérité
> Et son Coeur connut la justice
> Il a fait honneur de la Suisse
> Et celui de l'humanité
> (O seu Espírito viu a verdade / e o seu Coração conheceu a justiça. / Honrou a Suíça / e também a humanidade.)

Apesar dessas reservas, encontram-se gravadas na sua lápide as seguintes palavras:

HOC SUB LAPIDE REQUIESCIT
VIR QUO MAIOREM INGENIO BASILEA NON TULIT
SAECULI SUI ARCHIMEDES
NON ILLIS EUROPAE LUMINIBUS
CARTESIIS, NEWTONIS, LEIBNITZIIS
MATHEMATUM SCIENTIA SECUNDUS
JOANNES BERNOULLI
(Sob esta pedra repousa um homem de génio como Basileia nunca teve maior, o Arquimedes do seu século, não inferior nas ciências matemáticas àqueles luminares da Europa, os Descartes, os Newton, os Leibniz: Johann Bernoulli.)

Johann viveu com o filho Daniel o mesmo problema que o próprio pai tivera com ele. Queria que Daniel se tornasse comerciante, mas o jovem tornou-se primeiro médico e depois matemático. Esta rebelião constituiu a principal causa da implacável discórdia que em breve surgiria entre pai e filho.

A discórdia transformou-se numa guerra aberta em 1734, quando a Academia de Paris dividiu entre ambos o prémio de um concurso — Daniel ganhou prémios deste género dez vezes. Johann não hesitou em apropriar-se de alguns resultados publicados na *Hydrodynamica — Hidrodinâmica* — do filho. Esta circunstância alimentou certamente ainda mais as chamas do conflito entre ambos.

Entre os muitos Bernoulli, Daniel deve ser considerado o mais profundo na aplicação da matemática aos problemas físicos.

Partilha, de facto, com Euler a honra de ter fundado a física matemática.

Foi nomeado professor de matemática em São Petersburgo aos 25 anos, mas considerou que, do ponto de vista da civilização, o lugar deixava muito a desejar. Regressou então a Basileia, onde foi sucessivamente anatomista, botânico e físico.

Contribuiu para a teoria das probabilidades e para as suas aplicações a temas tão diferentes como o casamento e a vacinação contra a varíola, para as equações diferenciais e para a hidrodinâmica — com o conhecido teorema que leva o seu nome.

Existe uma anedota interessante de que se orgulhava. Durante uma viagem, quando era jovem, apresentou-se modestamente a um estrangeiro com quem mantivera uma conversa interessante, dizendo: «Sou Daniel Bernoulli», ao que o estrangeiro respondeu: «E eu sou Isaac Newton!»

Embora o esquema de Daniel Bernoulli fosse capaz de explicar as propriedades elementares dos gases — compressibilidade, tendência para se expandirem, aumento da temperatura durante a compressão e diminuição durante a expansão, tendência para a uniformidade ou homogeneidade espacial —, não poderia formar-se uma opinião definitiva acerca dele enquanto não fosse investigado quantitativamente.

Consequentemente, o verdadeiro desenvolvimento da teoria cinética dos gases ocorreu muito mais tarde, no século XIX.

Por uma questão de simplicidade, salvo indicação em contrário, neste livro as moléculas de um gás serão concebidas como esferas perfeitamente homogéneas, rígidas e elásticas, que se movem segundo as leis da mecânica clássica.

Assim, se nenhuma força externa, como a gravidade terrestre, atuar sobre as moléculas, cada uma delas mover-se-á em linha reta, a menos que choque com outra esfera ou com uma parede sólida. Corpos deste tipo são habitualmente chamados bolas de bilhar, por razões óbvias.

Admitiremos também que as esferas são perfeitamente lisas — sem atrito —, de modo que qualquer possível movimento de rotação em torno de um eixo que passe pelo seu centro possa ser completamente ignorado, uma vez que permanece inalterado; a velocidade do centro será simplesmente designada por velocidade da molécula, sem qualquer outra especificação.

Só no Capítulo 8, quando tratarmos de moléculas poliatómicas, nos afastaremos significativamente deste modelo de gás.

Embora as regras que geram a dinâmica destes sistemas sejam fáceis de estabelecer, os fenómenos associados não são tão simples. Na realidade, são bastante difíceis de compreender, sobretudo quando estamos interessados na evolução do sistema ao longo de

grandes períodos de tempo — as chamadas propriedades ergódicas — ou quando o número de esferas é muito elevado — limites cinético e hidrodinâmico.

Ambos os aspetos da dinâmica de esferas rígidas são relevantes quando tratamos de um gás, mas estaremos geralmente mais interessados no problema de descrever o comportamento deste sistema quando o número de partículas é muito elevado. Isto porque existem cerca de $2{,}7\ x\ 10^{19}$ moléculas num centímetro cúbico de gás à pressão atmosférica e à temperatura de 0 °C.

Dado o enorme número de partículas a considerar, seria naturalmente uma tarefa impossível tentar descrever o estado do gás especificando o chamado estado microscópico — a posição e a velocidade de cada esfera individual; temos de recorrer à estatística.

Uma descrição deste género é possível porque, na prática, tudo o que as nossas observações típicas conseguem detetar são alterações no estado macroscópico do gás, descritas por quantidades como a densidade, a velocidade macroscópica — por exemplo, a velocidade do vento —, a temperatura, a pressão, as tensões viscosas e o fluxo de calor, que podem ser relacionadas com médias adequadas de quantidades que descrevem o estado microscópico.

Um exemplo simples, cuja ideia fundamental já se encontra no trabalho de Bernoulli, é fornecido por um cálculo elementar da

pressão num recipiente em repouso e a temperatura uniforme. Este cálculo é apresentado no Apêndice 3.1, uma vez que constitui o protótipo de todos os cálculos que podem ser efetuados na teoria cinética.

Neste ponto, porém, temos de considerar uma questão fundamental. Se conhecêssemos a posição e a velocidade exatas de todas as moléculas do gás num determinado instante, a evolução posterior do sistema ficaria completamente determinada pelas leis da mecânica.

Mesmo que admitamos, como é permitido, que num determinado momento as posições e velocidades das moléculas satisfazem certas leis estatísticas, não temos qualquer direito de esperar que, num instante posterior, o estado do gás continue a obedecer às mesmas hipóteses estatísticas.

É este o caso das hipóteses incorporadas na equação (A3.1) do Apêndice. Essa equação exprime a igualdade entre as médias dos quadrados das três componentes ortogonais da velocidade quando o gás se encontra num estado de equilíbrio.

Embora isto pareça estatisticamente óbvio, temos de demonstrar que é efetivamente aquilo que a mecânica prevê. No exemplo que acabámos de mencionar, verifica-se que a mecânica fornece facilmente a justificação necessária.

Contudo, as coisas deixam de ser tão fáceis se dermos um passo em frente e perguntarmos como podemos garantir que a hipótese estatística anterior terá importância prática, isto é, que será efetivamente satisfeita por um gás em equilíbrio dentro de um recipiente.

E as questões tornam-se, naturalmente, muito mais complicadas se o gás não estiver em equilíbrio, como acontece, por exemplo, com o ar em torno de um veículo que se desloca a grande velocidade.

Questões deste género têm sido colocadas desde os primórdios da teoria cinética dos gases; atualmente, este assunto é bastante bem compreendido e começa a emergir uma teoria cinética rigorosa.[2],[3],[4]

A importância destes desenvolvimentos resulta da necessidade não apenas de fornecer uma base sólida a uma teoria física tão fundamental, mas também de apresentar um protótipo de construção matemática central para a teoria dos fenómenos macroscópicos fora do equilíbrio. Retomaremos este assunto no Capítulo 5.

Voltando agora à pré-história da teoria cinética, podemos observar que a teoria proposta por Bernoulli foi pouco depois apresentada independentemente por George-Louis Lesage de Genebra (1724–1803), que, contudo, dedicou a maior parte do seu

trabalho à explicação da gravitação como resultado do impacto de átomos.

Depois, John Herapath (1790–1869), na sua *Mathematical Physics — Física Matemática —*, publicada em 1847, fez uma aplicação muito mais extensa da teoria. Nasceu em Bristol, filho de um fabricante de malte, e, apesar da escassa educação inicial, conseguiu estudar matemática e francês por conta própria.

Aparentemente sem conhecer o trabalho de Bernoulli, foi mais longe e foi o primeiro a formular a ideia de uma temperatura absoluta dependente das velocidades moleculares, embora utilizasse um conceito bastante invulgar de temperatura — essencialmente, o quadrado da nossa temperatura absoluta.

Não nos deteremos aqui nas imprecisões da sua teoria nem nos seus estudos sobre o efeito das moléculas de ar no movimento dos comboios. Foi ele quem apresentou o primeiro valor explícito para a velocidade média de uma molécula num gás.

James Prescott Joule (1818–1889), a quem esta prioridade é geralmente atribuída, parece ter baseado os seus cálculos nos de Herapath. Em qualquer caso, os resultados eram espantosos: a velocidade média de uma molécula de hidrogénio revelou-se próxima de dois quilómetros por segundo, superior a qualquer velocidade alguma vez encontrada na prática da artilharia!

Outro cientista britânico que redescobriu a teoria cinética elementar e não recebeu reconhecimento dos contemporâneos foi John James Waterston (1811–1883). Muito poucas pessoas prestaram atenção ao seu trabalho, mesmo na Grã-Bretanha. É particularmente notável a ausência de referências aos seus artigos nos escritos de Maxwell. Rankine citou-o duas vezes, em 1864 e 1869. O seu trabalho foi redescoberto, demasiado tarde, por Lord Rayleigh, em 1891.

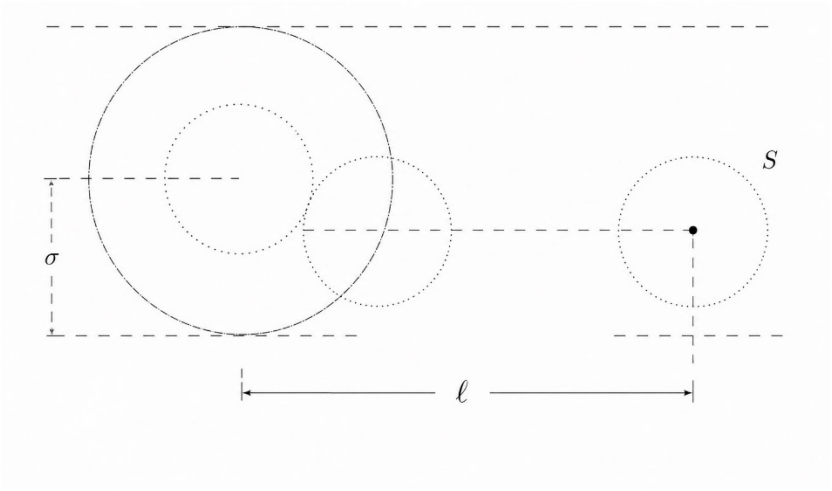


Figura 3.1 O percurso livre de uma molécula entre duas colisões. A molécula em movimento *S* é representada como um ponto e as restantes moléculas como esferas com o dobro do raio — a distância entre os centros no ponto de contato. Os círculos a tracejado representam as esferas reais.

Assim, a glória da descoberta das primeiras ideias da teoria cinética moderna deslocou-se para a Alemanha. Um artigo não particularmente entusiasmante de August Karl Krönig (1822–79) é, contudo, frequentemente citado porque poderá ter desempenhado

o importante papel de chamar a atenção de Rudolf Clausius (1822–1888) para o assunto.

Clausius acabara de se mudar para a *Eidgenössische Polytechnikum — Politécnico Federal —*, em Zurique, quando apareceu o artigo de Krönig, mas parece plausível que tivesse realizado anteriormente algum trabalho não publicado sobre o tema.

Clausius levou a teoria cinética a uma fase madura, reconhecendo explicitamente que a energia térmica não é senão a energia cinética do movimento aleatório das moléculas e explicando a Primeira Lei da Termodinâmica em termos cinéticos.

Como sabemos, Clausius fora o primeiro a formular a Segunda Lei da Termodinâmica e a descobrir o conceito oculto de entropia.

O seu primeiro artigo sobre a teoria cinética dos gases, intitulado *Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen* («Sobre o tipo de movimento a que chamamos calor»), publicado em 1857 nos *Annalen — anais —* de Poggendorff, definiu o âmbito de grande parte do trabalho realizado no século XIX sobre teoria cinética.

A experiência anterior de Clausius em física atmosférica e termodinâmica levou-o a procurar uma resposta para as objeções ingénuas à ideia de que as moléculas se deslocam a velocidades muito elevadas. Assim, estabeleceu o programa e alguns dos conceitos da nova teoria.

Um dos primeiros cientistas a reagir ao primeiro artigo de Clausius foi o químico italiano Stanislao Cannizzaro (1826–1910), que revitalizara a teoria atómica química na sua forma moderna, baseada na hipótese de Amedeo Avogadro (1776–1856).

O seu conhecido *Sunto di un corso di Filosofia Chimica (Resumo de um curso de Filosofia Química)* — publicado em 1858 e reeditado como *Sketch of a Course of Chemical Philosophy (Esboço de um Curso de Filosofia Química)*, The Alembic Club, Edimburgo, 1961 — foi distribuído numa reunião realizada em Karlsruhe, em 1860, e citava as novas investigações — «de Gay-Lussac a Clausius» — em apoio das conceções de Avogadro.

Clausius introduziu também, em 1858, o conceito de percurso livre médio — *normale mittlere Weglänge*.[5]

O percurso livre médio é a distância média percorrida por uma molécula, isto é, por uma esfera rígida cujo diâmetro designaremos por σ, entre duas colisões sucessivas.

Podemos considerar uma molécula em movimento que colide com qualquer uma das restantes moléculas, que admitiremos estarem imóveis — isto não introduz qualquer diferença essencial e simplifica a explicação. Uma colisão ocorre quando o centro da esfera em movimento chega a uma distância igual a σ do centro de uma esfera em repouso.

Assim, para calcular o comprimento do percurso entre duas colisões, podemos considerar a esfera móvel S como um ponto e a esfera em repouso como possuindo um raio duplicado σ (Fig. 3.1).

Se S percorre, em média, uma distância ℓ entre dois impactos, isto significa que existe apenas uma molécula, isto é, S, num cilindro de base $\pi\sigma^2$ e altura ℓ, ou seja, $n\pi\sigma^2\ell = 1$, onde $n = N/V$ é o número de moléculas por unidade de volume. Portanto, $\ell \cong \frac{1}{n\pi\sigma^2}$.

Para visualizar melhor esta situação, podemos considerar o problema de um homem que dispara uma arma numa determinada direção e a uma determinada altura numa floresta em que todas as árvores possuem o mesmo diâmetro.

Consideremos o alcance médio ℓ das balas no interior da floresta. Para podermos realizar um cálculo estatístico, podemos imaginar muitos homens ocupando posições ligeiramente diferentes, cada um disparando uma bala na mesma direção, digamos de norte para sul (Fig. 3.2).

Para evitar o problema de algumas árvores não poderem ser atingidas porque as balas colidirão com outra árvore antes de conseguirem chegar perto delas, consideraremos uma floresta idealizada de tal modo que, se a dividirmos em muitas faixas paralelas de norte para sul, com uma largura igual ao diâmetro comum das árvores, exista exatamente uma árvore em cada faixa. A localização da árvore numa determinada faixa é escolhida aleatoriamente.

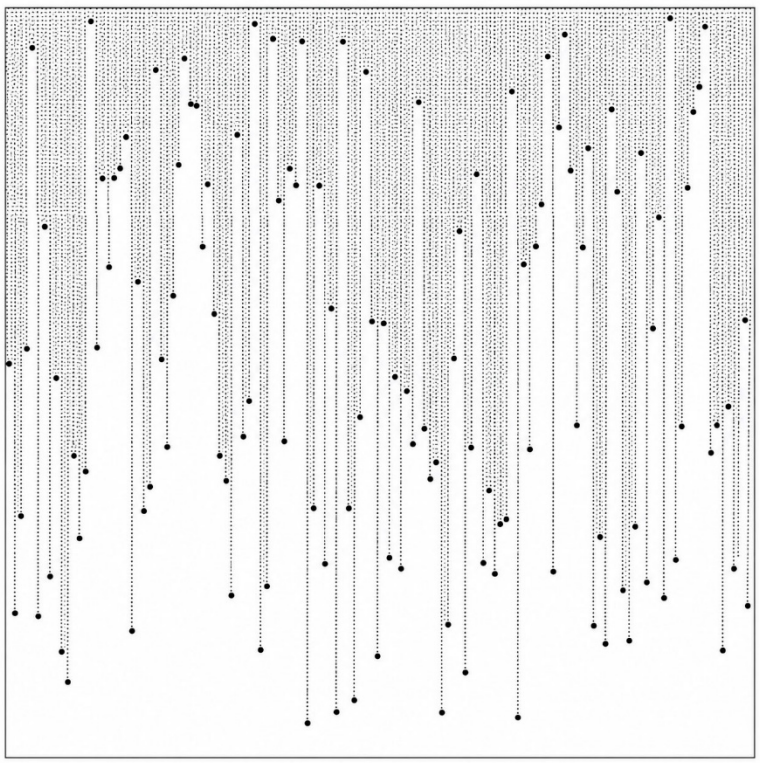


FIG. 3.2. Os possíveis percursos livres de uma bala numa floresta — vista da secção transversal num plano horizontal, utilizando as convenções habituais para norte e sul. Existe exatamente uma árvore em cada faixa com uma largura igual ao diâmetro comum das árvores — círculos pretos. A localização da árvore numa determinada faixa é escolhida aleatoriamente. As áreas cinzentas representam os possíveis percursos de uma bala e cobrem aproximadamente metade da floresta.

Se desenharmos as secções das árvores numa folha de papel, podemos sombrear a cinzento a parte da faixa correspondente ao percurso da bala. Se existirem N árvores, teremos N faixas e a parte cinzenta tenderá a cobrir metade de toda a floresta, se desprezarmos as pequenas áreas das secções das árvores — ver Fig. 3.2.

Isto resulta da localização aleatória das árvores: alguns percursos serão maiores, outros menores do que o comprimento da

floresta de norte a sul, mas a média estatística corresponderá a metade desse comprimento.

Assim, a área da floresta será aproximadamente $A = 2N\ell\sigma$ onde ℓ é o percurso médio da bala e, portanto, ℓ será igual a $(1/2)A/(N\sigma)$. O problema das moléculas em três dimensões será diferente por duas razões.

Primeiro, para além dos homens situados fora da floresta, temos de considerar vários homens no interior, cada um encostado de costas a uma árvore e disparando na mesma direção; isto elimina o fator 1/2 do cálculo anterior. — Os homens do exterior só são necessários se houver poucas árvores na direção do disparo, como na Fig. 3.2; caso contrário, o seu papel é negligenciável.

Segundo, as moléculas são esferas e não círculos como as secções das árvores desenhadas no papel. Assim, a sua secção, em vez de ser um segmento — o diâmetro de uma árvore —, será um círculo com área $\pi\sigma^2$, e o volume V ocupado pelo gás substituirá a área ocupada pela floresta.

Portanto, a fórmula obtida no caso plano será substituída por $\boldsymbol{V = N\ell\pi\sigma^2}$ e, consequentemente, $\boldsymbol{\ell = V/(N\pi\sigma^2)}$, como indicado acima.

Com este argumento elementar relacionámos o comprimento do percurso livre médio com o produto $\boldsymbol{N\sigma^2}$. Assim, medindo o percurso livre médio, obtemos alguma informação acerca do número — num determinado volume — e das dimensões das moléculas de um gás.

Tanto os métodos diretos como os indiretos fornecem para $\boldsymbol{\ell}$, à pressão atmosférica, um valor de cerca de um milionésimo de centímetro. Podemos assim obter o produto $\boldsymbol{N\sigma^2}$ num determinado volume.

Para obter separadamente N e σ, precisamos de recorrer a argumentos mais elaborados, nos quais não entraremos aqui. Basta dizer que todos os diferentes métodos propostos — começando por Loschmidt, em 1865 — concordam em atribuir ao número de moléculas num centímetro cúbico um valor próximo de 10^{19}, isto é, 1 seguido de dezanove zeros.

Como consequência, σ\ revela-se da ordem de 10^{-8} centímetros, isto é, um centésimo de um milionésimo de centímetro. Isto significa que, se colocássemos dez milhões de moléculas lado a lado numa fila, essa fila teria um milímetro de comprimento.

Ora, todas estas minúsculas balas, deslocando-se a velocidades extremamente elevadas — da ordem da velocidade do som —, felizmente não voam todas na mesma direção; caso contrário, constituiriam um vento soprando a uma velocidade terrível, e como conseguiríamos manter-nos de pé?

Na realidade, não são nocivas, mas vitais, porque nos permitem respirar. O impulso das que nos atingem pela frente é compensado pelo das que nos atingem pelas costas.

Não colidem apenas connosco ou com as paredes de uma casa; colidem também umas com as outras, com bastante frequência segundo os nossos padrões, embora percorram aproximadamente cem vezes o seu próprio tamanho entre um encontro e outro.

Quando colidem, as suas trajetórias alteram-se e seguem em novas direções. Assim, cada molécula tem continuamente o seu percurso modificado. Consequentemente, apesar da sua elevada velocidade, pode demorar bastante tempo até se afastar significativamente do ponto de onde partiu.

Isto pode ser verificado observando a difusão de um gás noutro, que pode tornar-se visível através da cor ou ser detetada pelo olfato através de um perfume.

Utilizando um exemplo apresentado pela primeira vez por Maxwell, podemos visualizar aquilo que acontece entre as moléculas no ar calmo observando um enxame de abelhas, em que cada abelha individual voa furiosamente, primeiro numa direção e depois noutra, enquanto o enxame como um todo permanece em repouso ou se desloca lentamente pelo ar.

Recorrendo a um truque utilizado por alguns apicultores para identificar as suas abelhas quando estas tendem a voar para grandes distâncias, suponhamos que lançamos uma mão-cheia de farinha sobre o enxame, de modo a embranquecer apenas as abelhas que, naquele momento, se encontravam na metade inferior do enxame.

Se as abelhas continuarem a voar irregularmente de um lado para o outro, as abelhas cobertas de farinha serão encontradas em proporções continuamente crescentes na parte superior do enxame, até ficarem igualmente difundidas por todas as suas regiões.

A difusão não é, naturalmente, causada pelo facto de as termos marcado com farinha, mas pelo seu voo; o único efeito da marcação é permitir-nos identificar determinadas abelhas. Mas, se não estivermos interessados em distinguir individualmente as abelhas, poderemos continuar interessados em contar a proporção de abelhas enfarinhadas em determinadas camadas — uma propriedade inteiramente estatística.

Ora, não dispomos de uma maneira simples de marcar um determinado número de moléculas de ar para podermos segui-las depois de se terem difundido entre as restantes. Contudo, podemos facilmente comunicar-lhes alguma propriedade através da qual obtenhamos evidência da sua difusão.

Podemos transmitir-lhes um movimento preferencial numa determinada direção ou fornecer uma certa quantidade de energia a uma parte selecionada do gás — colocando-a em contato com uma parede em movimento ou aquecida —; essa propriedade será então transportada por difusão para outros locais.

Criamos assim aquilo a que se chama um processo de transporte, que possui interesse tanto conceptual como prático. Aqui não existe nenhuma forma prática de saber qual molécula esteve próxima da

parede móvel ou quente. Mas, se nos contentarmos apenas com uma contagem estatística, a analogia com o exemplo das abelhas enfarinhadas torna-se clara.

Em 1860, dois anos depois de Clausius ter introduzido o percurso livre médio com base neste conceito, James Clerk Maxwell (1831–1879) desenvolveu uma teoria preliminar dos processos de transporte, como a transferência de calor, o arrasto viscoso e a difusão.

Observou também que a abordagem que consistia em considerar todas as moléculas em repouso e apenas uma em movimento era demasiado simplista: era necessário calcular de que modo as moléculas se distribuem relativamente às suas velocidades.

Introduziu assim o conceito de função de distribuição — um instrumento para calcular a probabilidade de encontrar uma molécula dentro de um determinado intervalo de velocidades.

No mesmo artigo apresentou uma derivação — muito — heurística da função de distribuição de velocidades que leva o seu nome.[6]

Considerou o vetor velocidade $\boldsymbol{\xi}$ e projetou essa seta, que nos fornece simultaneamente a rapidez e a direção do movimento, sobre três eixos cartesianos ortogonais, obtendo três números, ξ_1, ξ_2, ξ_3, as componentes do vetor $\boldsymbol{\xi}$.

Ora, diz Maxwell, com uma intuição notável mas sem rigor suficiente, a existência da velocidade ξ_1 não afeta de modo algum as velocidades ξ_2 e ξ_3, «uma vez que todas estas são perpendiculares entre si e independentes», pelo que se pode admitir que o quadrado da rapidez — isto é, o quadrado do comprimento da seta — possui uma distribuição de probabilidade que é o produto das distribuições de probabilidade dos quadrados de cada uma das três componentes.

Isto conduz, através de um argumento matemático simples, à afirmação de que tanto o módulo como cada componente possuem uma distribuição dada pela conhecida curva em forma de sino da estatística, inicialmente introduzida por Gauss para descrever os erros aleatórios nas observações experimentais e habitualmente chamada gaussiana. No contexto da teoria cinética utiliza-se, por razões óbvias, o nome *maxwelliana*.

2. Os Primórdios da Teoria Cinética Moderna e o Problema da Justificação da Segunda Lei

Maxwell apercebeu-se quase imediatamente de que o conceito de percurso livre médio era inadequado como fundamento da teoria cinética e, em 1867, desenvolveu um método muito mais preciso[7], baseado nas chamadas equações de transferência.

Apercebeu-se também das propriedades particularmente simples de um modelo molecular segundo o qual as moléculas são pontos materiais — portanto, não esferas rígidas — que interagem à

distância através de uma força repulsiva inversamente proporcional à quinta potência da distância. Estas moléculas fictícias são hoje habitualmente chamadas moléculas de Maxwell.

No mesmo artigo apresentou uma justificação melhor da sua fórmula para a função de distribuição de velocidades de um gás em equilíbrio.

Com as suas equações de transferência, Maxwell aproximara-se muito de uma equação de evolução para a função de distribuição, mas este último passo[8] deve, sem qualquer dúvida, ser atribuído a Ludwig Boltzmann (1844–1906), como veremos mais detalhadamente no capítulo seguinte.

A equação em questão é habitualmente chamada equação de Boltzmann, mas por vezes também equação de Maxwell-Boltzmann — em reconhecimento do importante papel desempenhado por Maxwell na sua descoberta.

Conheceremos melhor este trabalho de Maxwell no capítulo seguinte, quando discutirmos a equação de Boltzmann.

Em qualquer caso, permanecia por resolver o importante problema de deduzir a Segunda Lei da Termodinâmica. Como é bem conhecido da física elementar, este princípio é frequentemente dividido em duas partes, consoante consideremos apenas processos reversíveis ou também processos irreversíveis.

A ideia moderna de irreversibilidade nos processos físicos baseia-se na Segunda Lei da Termodinâmica na sua forma mais geral.

O primeiro a apresentar esta lei foi, como vimos no capítulo anterior, Sadi Carnot, em 1824, num artigo sobre o rendimento da máquina a vapor.[9] Indicámos também que foi um motivo extremamente prático que o conduziu a esse estudo, isto é, o problema de obter a máxima quantidade possível de trabalho a partir de uma determinada quantidade de combustível.

A sua análise levou-o a um teorema completamente geral que proporcionava, como Emile Clapeyron[10] o expressou dez anos mais tarde, «o elo comum entre os fenómenos causados pelo calor nos corpos sólidos, líquidos e gases».

Tratava-se da ideia do ciclo de Carnot que discutimos no capítulo anterior.

Vinte e cinco anos depois do artigo de Carnot, William Thomson continuava espantado com este resultado e comentou que «nada em todo o domínio da Filosofia Natural é mais notável do que o estabelecimento de leis gerais através de um processo de raciocínio deste género»[11].

Como vimos, Carnot estava muito à frente do seu tempo e, embora mencionasse o calórico no artigo, utilizou essa teoria de forma mínima, cautelosa e crítica, chegando mesmo a rejeitá-la em

trabalhos que só foram publicados muitos anos depois da sua morte.

A versão do argumento de Carnot e do seu ciclo tornou-se conhecida entre um grande número de cientistas através da exposição de Clapeyron, que procurou transformar aquilo a que chamou a «cadeia de argumentos difíceis e esquivos» de Carnot numa discussão matemática mais facilmente compreensível.

Clapeyron fez amplo uso do conceito de calórico. Alguns pormenores deste importante aspeto da história da termodinâmica foram apresentados no Capítulo 2. O leitor é também remetido para o artigo de M. Klein[12], já citado nesse capítulo.

Na literatura científica anterior a 1850 encontram-se afirmações dispersas acerca de algo que se perde ou dissipa quando o calor é utilizado para produzir trabalho mecânico, mas só em 1852 William Thomson — que mais tarde se tornaria Lord Kelvin — afirmou a existência de «uma tendência universal na natureza para a dissipação da energia mecânica».[13]

As consequências do Princípio da Dissipação de Thomson foram desenvolvidas por Hermann von Helmholtz, que, dois anos mais tarde, descreveu a «morte térmica» do Universo, consequência da transformação de toda a energia em calor.[14]

Importa salientar que Clausius já observara, em 1850[15], que, embora o argumento de Carnot pudesse ser conciliado com a

equivalência entre trabalho e calor através de uma ligeira modificação, era necessário invocar como postulado algo mais do que a impossibilidade do movimento perpétuo.

Na realidade, nem a Primeira Lei — equivalência entre calor e trabalho — nem o argumento de Carnot apresentam qualquer característica de irreversibilidade, enquanto o calor «manifesta sempre uma tendência para igualar diferenças de temperatura e, portanto, para passar de corpos mais quentes para corpos mais frios».

Uma formulação mais precisa e sucinta da Segunda Lei pode ser encontrada noutro artigo de Clausius, publicado em 1855[16]:

> **O calor nunca pode passar de um corpo mais frio para um corpo mais quente sem que, simultaneamente, ocorra alguma outra alteração relacionada com essa passagem.**

A formulação moderna do Princípio da Dissipação baseia-se na noção de entropia, introduzida por Clausius em 1866.[17]

Embora a formulação de Clausius não acrescentasse qualquer novo conteúdo físico, o simples facto de escolher um novo nome para algo que anteriormente fora representado apenas por fórmulas matemáticas e por circunlóquios bastante pesados exerceu uma influência indiscutível sobre o desenvolvimento posterior do tema.

Entropia deriva do grego *ἐντροπή*, «conversão», «mutação», «evolução», mas também «confusão» e «vergonha» — este último

significado encontra-se nos escritos de Hipócrates sob a forma *ἐντροπία*.

A palavra *entropia* foi escolhida deliberadamente pela sua semelhança com a palavra *energia*. Contudo, em vez de se conservar num sistema isolado, como acontece com a energia, a entropia possui a propriedade de não diminuir — na realidade, normalmente aumenta, e esta é a característica distintiva dos processos irreversíveis.

Com efeito, Clausius mostrou que, para qualquer sistema termodinâmico, existe uma função do estado do sistema, a sua entropia, designada por S.

Esta é definida através de uma relação diferencial para o aumento dS da entropia do sistema durante um intervalo de tempo infinitesimalmente curto, ao longo do qual ocorre um processo reversível no tempo:

$$dS = \frac{d^*Q}{T}$$

onde $\mathrm{d}^*\mathrm{Q}$ é o calor fornecido ao sistema e T é a temperatura absoluta. — A notação $\mathrm{d}^*\mathrm{Q}$ salienta que Q não é uma função de estado e, portanto, em linguagem matemática, $\mathrm{d}^*\mathrm{Q}$ não é uma diferencial exata.

Para processos irreversíveis, só podemos afirmar que o aumento da entropia num processo que conduz de um estado de equilíbrio a outro é superior ao aumento que ocorreria num processo reversível entre os mesmos dois estados.

Na realidade, esta afirmação fora demonstrada com base em resultados experimentais e assentava apenas em considerações acerca de estados de equilíbrio.

A tarefa de demonstrar pela primeira vez a afirmação numa forma mais geral — para sistemas gasosos — estava reservada a Boltzmann, que recorreu aos instrumentos da teoria cinética, de modo algum desconhecidos de Clausius, como vimos.

Observamos que, ocasionalmente, se afirma que aquilo a que Carnot chamava calor era, na realidade, entropia, que se conserva no seu ciclo. Embora fosse absurdo afirmar que Carnot descobriu a entropia, podemos compreender por que razão o seu argumento funcionava e por que razão Clausius e Thomson conseguiram recuperar o seu ciclo e incorporá-lo na nova disciplina.

Essencialmente, Carnot percebeu que existia algo que se conservava nos processos reversíveis; esse algo não era, contudo, o calor nem o calórico, mas aquilo a que mais tarde se chamou entropia.

Na descrição da matéria como uma coleção de moléculas, em vez de um contínuo, as questões relacionadas com a reversibilidade

surgem pela primeira vez na invenção, quase como uma brincadeira, daquilo que hoje é conhecido como «demónio de Maxwell».

Como vimos, Maxwell já descobrira a sua lei da distribuição das velocidades em 1860, e era conhecimento corrente que temperaturas mais elevadas correspondem a velocidades mais elevadas no movimento aleatório das moléculas de um gás.

Em 1867, durante discussões com P. G. Tait e W. Thomson, concebeu um ser cujas faculdades seriam tão apuradas que lhe permitiriam acompanhar o movimento de cada molécula.

Este «demónio» é descrito pela primeira vez numa carta de Maxwell a Tait, em 1867.[18] Mas a sua primeira aparição pública ocorreu em *Theory of Heat — Teoria do Calor —*, de Maxwell, publicado em 1871.[19]

Imagine-se um ser assim, minúsculo e extremamente ativo, capaz de ver as moléculas individualmente e suficientemente rápido para as manobrar como um campeão de ténis manobra bolas de ténis.

Um demónio deste género poderia conseguir contrariar a lei do aumento da entropia, abrindo e fechando uma abertura microscópica construída na parede que separa dois compartimentos de um recipiente cheio de gás, de modo que apenas as moléculas

mais rápidas atravessassem a abertura numa direção e apenas as mais lentas na direção oposta.

Dadas as dimensões das moléculas e, consequentemente, da abertura, o trabalho necessário para abrir e fechar a comporta seria desprezável.

Deste modo, o demónio produziria um aumento de temperatura num dos compartimentos praticamente sem realizar trabalho, algo que seria proibido pela Segunda Lei.

O ponto essencial desta construção imaginária é que a lei não é necessariamente verdadeira ao nível molecular. Na realidade, a existência física de um demónio com as características que Maxwell lhe atribuiu seria impossível.

Poderíamos, evidentemente, pensar em substituí-lo por uma máquina capaz de simular as suas faculdades. Calculou-se, contudo, que esse dispositivo, dada a complexidade da estrutura que lhe seria necessária, aumentaria a sua própria entropia para poder diminuir a do ambiente.

A invenção do demónio mostra até que ponto Maxwell compreendeu claramente o cerne da questão, e só podemos lamentar que os seus escritos sobre o caráter estatístico da Segunda Lei sejam penetrantes, mas fragmentários.

A este propósito, M. Klein[20] cita adequadamente uma passagem de Tait acerca de uma característica particular da abordagem de Maxwell à ciência:

> **É inteiramente característico deste homem que a sua mente nunca conseguisse passar por qualquer fenómeno sem se satisfazer, pelo menos, quanto à sua natureza e às suas causas[21].**

As primeiras tentativas de explicar a Segunda Lei com base na teoria cinética devem-se a Rankine.[22,23] Pressupôs trajetórias atómicas que não se alteram durante uma transformação termodinâmica.

Por essa razão, foi criticado por Boltzmann[24], pois tal hipótese é incompatível com a deformação sofrida pelo sistema durante a referida transformação.

O próprio Boltzmann faz a sua primeira aparição neste domínio com um artigo[25] em que tenta demonstrar a Segunda Lei a partir de teoremas puramente mecânicos, sob a hipótese bastante restritiva de que os movimentos moleculares são periódicos, com período τ, e com a observação incómoda, embora talvez justificável, de que «se as órbitas não se fecharem ao fim de um tempo finito, pode pensar-se que o fazem num tempo infinito».

Essencialmente, Boltzmann observa que a temperatura pode ser concebida como a média temporal da energia cinética, enquanto o calor pode ser equiparado ao aumento médio da energia cinética; se calcularmos o período não especificado a partir de uma das

relações e substituirmos o resultado na outra, verifica-se que o calor dividido pela temperatura constitui uma diferencial exata.

Esta parte do artigo parece constituir uma justificação bastante primitiva da primeira parte da Segunda Lei. Quanto à segunda parte, o argumento de Boltzmann pertence mais à termodinâmica pura do que à mecânica estatística e conduz à conclusão de que a entropia deve aumentar num processo irreversível.

Em 1866, Boltzmann era praticamente desconhecido e o artigo recebeu pouca atenção. Não surpreende, portanto, que Clausius não o tivesse lido e publicasse, cinco anos mais tarde, um artigo completamente análogo.[26]

Boltzmann estava então pronto para publicar um comentário[27] que citava palavra por palavra cerca de dez páginas do artigo anterior e concluía dizendo:

> **Penso ter estabelecido a minha prioridade. Finalmente, desejo exprimir a minha satisfação pelo facto de uma autoridade como o Dr. Clausius contribuir para a divulgação das ideias contidas nos meus artigos sobre a teoria mecânica do calor.**

Clausius reconheceu a prioridade de Boltzmann[28], desculpando-se com o facto de, nos últimos anos, quase não ter tido tempo para se manter atualizado acerca do tema.

Acrescentou também que, na sua opinião, os argumentos de Boltzmann não eram tão gerais como os seus. Boltzmann não

respondeu a esta observação; nessa altura, como veremos no capítulo seguinte, os seus interesses científicos já tinham seguido outro caminho.

Como observa Klein,

> **Maxwell assistiu a esta e a posteriores disputas acerca da interpretação mecânica da Segunda Lei com distanciamento — e não pouco divertimento.**

Nas palavras de Maxwell:

> **É um raro divertimento ver aqueles eruditos alemães disputarem a prioridade da descoberta de que a 2.ª lei da $\theta\Delta cs$ [uma espécie de abreviatura de termodinâmica] é o *Hamiltonsche Princip — princípio hamiltoniano* —, quando durante todo o tempo pressupõem que a temperatura de um corpo não é senão outro nome para a *vis viva — força viva* — de uma das suas moléculas, algo sugerido pelos trabalhos de Gay-Lussac, Dulong, etc., mas deduzido pela primeira vez a partir de considerações dinâmicas por dp/dt [um *nom de plume — pseudónimo* — do próprio Maxwell; para uma explicação detalhada desta estranha escolha, ver o artigo de Klein].**

Entretanto, o *Hamiltonsche Princip — princípio hamiltoniano* — eleva-se numa região não perturbada por considerações estatísticas, enquanto os Ícaros alemães batem as suas asas de cera em *Nephelococcygia*[*], entre aquelas formas nebulosas que a

[*] **Nephelococcygia** — cidade imaginária nas nuvens em As Aves, de Aristófanes; por extensão, mundo fantasioso ou desligado da realidade. Aqui, Maxwell usa o termo ironicamente.

ignorância e a finitude da ciência humana revestiram dos atributos incomunicáveis da invisível Rainha dos Céus.

(de uma carta de Maxwell a Tait, de 1 de dezembro de 1873).

Por que razão Maxwell era tão mordaz em relação «àqueles eruditos alemães»? Porque o prémio pelo qual disputavam era uma ilusão.

Já sabia, como demonstra a sua discussão do demónio que leva o seu nome, que, se o calor é movimento, então a Segunda Lei «equivale à negação da nossa capacidade de realizar a operação que acabámos de descrever [transformar calor em movimento ordinário], quer através de um mecanismo, quer por qualquer método até agora descoberto. Portanto, se o calor consiste no movimento das suas partes, as partes individuais que se movem têm de ser tão pequenas que não conseguimos, de modo algum, agarrá-las para as deter».

Por outras palavras, a Segunda Lei exprime uma limitação da possibilidade de atuar sobre esses objetos minúsculos — os átomos — com os nossos instrumentos macroscópicos habituais.

Quanto a Clausius, manteve sempre a sua perspetiva mais mecânica; a sua utilização das probabilidades parece restringir-se essencialmente ao uso de valores médios.

Parece apropriado citar aqui as palavras de Gibbs no seu obituário de Clausius:

> **Ao ler Clausius, parece-nos estar a ler mecânica; ao ler Maxwell e grande parte do trabalho mais valioso de Boltzmann, parece-nos antes estar a ler teoria das probabilidades.**[29]

Boltzmann ainda não descobrira a verdade simples, mas profunda acerca da natureza estatística do segundo princípio.

O seu doloroso caminho em direção à própria abordagem estatística e, sobretudo, a uma compreensão clara do profundo significado das suas próprias descobertas bem-sucedidas será descrito nos próximos capítulos.

Por outro lado, Maxwell parece também não ter compreendido a importância do principal resultado de Boltzmann, o chamado teorema H, talvez porque o tivesse classificado como uma forma nebulosa numa região não perturbada por considerações estatísticas. Voltaremos a isto no Capítulo 11.

Aqui faremos apenas uma observação. *Se um cientista da estatura de Maxwell não compreendeu a importância de um resultado que oferecia uma forma de medir a nossa incapacidade de transformar calor em movimento ordinário, então devemos ser compreensivos com os nossos contemporâneos quando não conseguem compreender o significado da descoberta de Boltzmann.*

O leitor deste livro terá de ser paciente se quiser compreender. A razão por que avançamos lentamente prende-se com as dificuldades e armadilhas do tema.

Na realidade, chegámos agora ao ponto deste livro em que é apropriado dizer, com Virgílio:

> Paulo maiora canamus.
> (Cantemos coisas um pouco maiores.)

CAPÍTULO 4

A Equação de Boltzmann

1. Irreversibilidade e Teoria Cinética

O problema da irreversibilidade passou para o primeiro plano na teoria cinética, como já foi sugerido no capítulo anterior, com Boltzmann. Em 1872[1], não só deduziu a equação que leva o seu nome, como introduziu também uma definição de entropia em termos da função de distribuição das velocidades moleculares.

Demonstrou que, como consequência da sua equação, a entropia que definira deveria aumentar sempre ou, pelo menos, numa situação de equilíbrio estatístico, permanecer constante.

A maior parte deste capítulo será dedicada à equação fundamental descoberta por Boltzmann, deixando os aspetos relacionados com a irreversibilidade na teoria cinética para serem discutidos no Capítulo 5. Esta escolha é feita tendo em vista a clareza da exposição, embora seja ligeiramente inexata do ponto de vista histórico, porque é este segundo problema que parece constituir a principal motivação do artigo de Boltzmann.

Antes de escrever esse artigo, Boltzmann aprendera a dominar as técnicas de Maxwell[2], às quais já aludimos. Em 1868, já tinha estendido a distribuição de Maxwell ao caso em que as moléculas se encontram em equilíbrio num campo de forças com potencial[3], incluindo o caso das moléculas poliatómicas.[4]

O teorema da equipartição da energia, que discutiremos mais detalhadamente no Capítulo 9, foi também por ele estendido ao caso das moléculas poliatómicas.[5] Entretanto, estabelecera contatos com Kirchhoff e Helmholtz.

Como observa M. J. Klein[6], Boltzmann interpreta a função de distribuição de Maxwell de duas maneiras diferentes, que parece considerar *a priori* equivalentes: a primeira baseia-se na fração de um intervalo de tempo suficientemente longo durante a qual a velocidade de uma determinada molécula assume valores dentro de um certo elemento de volume no espaço das velocidades; a segunda — citada numa nota de rodapé do artigo — baseia-se na fração de moléculas que, num determinado instante, possuem uma velocidade dentro desse mesmo elemento de volume.

Parece claro que Boltzmann não sentia, nessa altura, qualquer necessidade de analisar a equivalência implicitamente admitida entre estes dois significados tão diferentes.

Contudo, cedo percebeu — numa nota de rodapé do artigo — que era necessário formular uma hipótese relacionada, «não improvável», para corpos reais constituídos por moléculas em

movimento porque possuem «o movimento a que chamamos calor».

Esta hipótese, segundo a qual as coordenadas e velocidades das moléculas assumem, num estado de equilíbrio, todos os valores compatíveis com a energia total atribuída ao gás, tornou-se mais tarde conhecida como *hipótese ergódica*, nome que lhe foi dado por Paul e Tatiana Ehrenfest.[7]

Adiaremos a discussão deste tema para o Capítulo 7, dedicado à mecânica estatística de equilíbrio.

Antes de iniciarmos a discussão do artigo fundamental de 1872, observemos que, em 1871, Boltzmann considerou-se preparado para uma nova tentativa de compreender a Segunda Lei[8], partindo da lei de equilíbrio que obtivera nos artigos anteriores e ilustrando a diferença entre calor e trabalho.

Equiparou, como já fizera anteriormente e como se tornara corrente depois dos trabalhos de Clausius e Maxwell, uma quantidade que designava por T e a que chamava temperatura à energia cinética média por átomo.

Assim, não utilizava a chamada constante de Boltzmann, que foi introduzida por Planck muito mais tarde.

Esta identificação, à parte um fator, só é facilmente justificável se existir proporcionalidade entre energia térmica e temperatura; é

esse o caso dos gases perfeitos e dos sólidos à temperatura ambiente.

O conceito de temperatura é, de facto, bastante subtil, porque não possui um significado dinâmico direto. Numa perspetiva mais moderna, como veremos adiante, o conceito de entropia introduzido por Boltzmann na teoria cinética — juntamente com a energia térmica — surge como mais fundamental, embora reconhecidamente menos intuitivo, enquanto a temperatura aparece como um conceito mais restrito, estritamente significativo apenas para estados de equilíbrio.

Estes problemas, contudo, não surgem no caso dos estados de equilíbrio considerados por Boltzmann, e podemos aceitar a sua identificação sem objeções.

É então claro que a energia total E, soma das energias cinética e potencial, terá o seguinte valor médio:

$$(4.1)$$

$$\{E\} = NT + \{\chi\},$$

onde χ é a energia potencial, (g) representa a média de uma quantidade g, e N é o número total de moléculas.

É então claro que podemos alterar o valor de {E} de duas maneiras, isto é, alterando a temperatura ou o potencial médio, de

forma suficientemente lenta para atravessar sucessivos estados de equilíbrio, obtendo:

(4.2)

$$\delta\{E\} = N\delta T + \delta\{\chi\}$$

onde δ\ representa uma variação infinitesimal.

Se designarmos por $\delta^* Q$ o calor fornecido ao sistema durante o processo e o calcularmos como a diferença entre o aumento da energia total média e o trabalho médio realizado sobre o sistema, teremos:

(4.3)

$$\delta^* Q = \delta\{E\} - \{\delta\chi\} = N\delta T + \delta\{\chi\} - \{\delta\chi\}.$$

Observemos que $\delta\{\chi\}$ e $\{\delta\chi\}$ são diferentes; com efeito, a operação de calcular a média dependerá de determinados parâmetros macroscópicos, tipicamente a temperatura, que podem variar durante o processo considerado.

Assim, não é a mesma coisa calcular primeiro a média do potencial e depois considerar a variação dessa média — que depende da temperatura —, ou calcular primeiro a variação de χ — que não depende da temperatura — e só depois tirar a média.

A expressão da eq. (secção 3 deste capítulo) não é a diferencial de uma função de estado Q, circunstância aqui salientada pela presença de um asterisco associado ao símbolo δ.

Boltzmann mostrou, contudo, que, se dividirmos a expressão em causa por T, obtemos a diferencial exata de uma função, que identificou com a entropia.

Assim, obtivera o conteúdo essencial da Segunda Lei para processos reversíveis.

Prosseguiu também com o cálculo explícito da entropia para um gás perfeito e para um modelo simples de um corpo sólido, encontrando, no primeiro caso, um resultado bem conhecido da termodinâmica e, no segundo, uma expressão a partir da qual conseguiu obter facilmente a fórmula de Dulong–Petit para as capacidades térmicas específicas — ver Capítulos 8 e 12.

Embora alguém familiarizado com os cálculos termodinâmicos habituais possa achar estranho que o trabalho realizado sobre o sistema resulte da alteração do potencial e não do movimento de um êmbolo, a dedução de Boltzmann é impecável se admitirmos que a distribuição de equilíbrio é aquilo a que hoje se chama distribuição de Maxwell-Boltzmann, sendo atualmente mais ou menos padrão — ver o apêndice ao Capítulo 7.

2. O Grande Artigo de 1872

O artigo de Boltzmann discutido na secção anterior constituiu um importante avanço.

Contudo, tratava-se de uma abordagem que excluía os fenómenos irreversíveis, e não poderia ser de outro modo, uma vez que a referida distribuição só é válida para estados de equilíbrio.

Mas Boltzmann estava então preparado para o passo final, isto é, a extensão do tratamento estatístico aos fenómenos irreversíveis, com base numa nova equação integrodiferencial, anunciada no título do presente capítulo.

Assim que se convenceu deste resultado, quis publicar um artigo curto nos *Annalen — Anais* — de Poggendorff, de modo a assegurar a prioridade da descoberta, e posteriormente desenvolver os resultados de forma completa para a Academia de Viena.

Como Stefan se opunha à publicação do mesmo material duas vezes, restou-nos apenas a memória de quase 100 páginas apresentada à Academia.

Isto poderá explicar o estranho título, «Investigações adicionais sobre o equilíbrio térmico das moléculas dos gases», escolhido para apresentar uma grande riqueza de novos resultados.

O artigo começava com uma crítica à dedução da distribuição de velocidades num gás em estado de equilíbrio apresentada por Maxwell, salientando que essa dedução apenas demonstrara que a distribuição maxwelliana, uma vez atingida, não é alterada pelas colisões.

Contudo, afirmava Boltzmann, «ainda não foi demonstrado que, qualquer que seja o estado inicial do gás, este tenha sempre de se aproximar do limite encontrado por Maxwell».

Ao escrever esta afirmação, Boltzmann tinha obviamente em mente o caso espacialmente homogéneo, ao qual é efetivamente dedicada a primeira parte da memória.

Com base num «tratamento exato dos processos de colisão», obteve uma equação para a função de distribuição, geralmente designada por f, $p^{(1)}$ ou simplesmente P, isto é, a densidade de probabilidade de encontrar uma molécula numa determinada posição x , com uma determinada velocidade ξ, num determinado instante t — daremos em breve uma definição mais precisa de f.

Na primeira parte da memória, restringiu-se ao caso em que f depende apenas do tempo e da energia cinética.

Esta equação poderá parecer um pouco estranha aos olhos daqueles que têm em mente a versão encontrada nos tratamentos mais recentes, e não apenas devido ao uso da letra x para representar a energia cinética.

Com efeito, o facto de adotar esta variável como variável independente em vez da velocidade introduz várias raízes quadradas na equação; estas resultam do facto de o elemento de volume cuja medida não se altera com o tempo durante a evolução do sistema, graças a um teorema de Liouville — ver Apêndice 4.1 — conter o elemento de volume no espaço das velocidades $d\xi_1\, d\xi_2\, d\xi_3$.

Ao transformar as variáveis em coordenadas polares, obtém-se, além do elemento de ângulo sólido, o elemento $|\boldsymbol{\xi}|^2 d|\boldsymbol{\xi}|$ ou, em termos da energia cinética E_k e à parte fatores constantes, $(E_k)^{1/2} dE_k$ — ver Apêndice 4.5.

Observe-se, como curiosidade, que, se fizermos os mesmos cálculos em duas dimensões, o fator elevado à potência $1/2$, ou equivalentemente as raízes quadradas de Boltzmann, desaparece.

Por meio da sua equação, Boltzmann mostrou não apenas que a distribuição de Maxwell é uma solução estacionária da equação, mas também que não pode existir qualquer outra solução desse tipo.

Este objetivo é alcançado através da introdução de uma quantidade que se revela ser, à parte um fator constante, o oposto da entropia.

A possibilidade de exprimir a entropia em termos da função de distribuição, embora em certo sentido não fosse inesperada, não

deixa de constituir um facto notável, que deve ter causado profunda impressão nos contemporâneos de Boltzmann.

Com efeito, como o próprio autor observou, isto implicava uma abordagem inteiramente diferente à demonstração da Segunda Lei, mostrando não apenas a existência de uma função de entropia para os estados de equilíbrio, mas permitindo também estudar o seu aumento nos processos irreversíveis.

Como já referimos, trataremos deste aspeto fundamental no capítulo seguinte.

O artigo prossegue com uma dedução alternativa baseada num modelo com energias discretas, de modo que a equação integro-diferencial para a função de distribuição se transforma num sistema de equações diferenciais ordinárias não lineares.

A utilização de energias discretas sempre pareceu a Boltzmann «muito mais clara e intuitiva», como veremos também no Capítulo 6.

Esta afirmação poderá parecer ingénua, mas poderá igualmente indicar uma surpreendente intuição acerca das dificuldades inerentes a uma demonstração rigorosa da tendência para o equilíbrio, questão a que regressaremos no capítulo seguinte.

Na realidade, essas dificuldades na demonstração da tendência que acabámos de mencionar desaparecem quando lidamos com um

sistema discreto e finito de equações, uma vez que a incógnita f, em cada instante, é um conjunto finito de números em vez de uma função.

Em linguagem matemática, diríamos que estamos a trabalhar num espaço de dimensão finita, e não num espaço de funções.

Esta simplificação permite recorrer a uma propriedade já conhecida no tempo de Boltzmann — o chamado teorema de Bolzano-Weierstrass — para deduzir a tendência em causa sem argumentos matemáticos particularmente sofisticados.

Muitos historiadores da ciência salientaram que estes modelos discretos utilizados por Boltzmann conduziram Planck à descoberta dos seus quanta de energia, como o próprio Planck reconheceu[9] e como discutiremos no Capítulo 12.

Apenas algumas páginas da volumosa memória de Boltzmann dizem respeito ao cálculo das propriedades de transporte num gás.

É, contudo, nessas páginas que Boltzmann apresenta a sua equação na forma que nos é mais familiar, em que a função de distribuição depende do tempo t, da velocidade $\boldsymbol{\xi}$ e da posição x — a notação vetorial é, naturalmente, anacrónica.

Os seus cálculos mostram que os coeficientes de viscosidade, condução térmica e difusão podem ser calculados através da sua equação, com resultados idênticos aos de Maxwell para as

chamadas moléculas maxwellianas, já mencionadas no capítulo anterior.

Boltzmann, contudo, advertiu os leitores contra a ilusão de que os seus cálculos poderiam ser facilmente estendidos ao caso de leis de interação mais complicadas.

Para explicar as contribuições de Boltzmann neste artigo excecionalmente importante, começaremos precisamente por esta última parte.

Utilizaremos uma abordagem anacrónica não apenas na notação, mas também na argumentação, porque, de outro modo, não parece possível tratar o assunto de forma simultaneamente compreensível e breve.

Como já indicámos, imaginaremos, salvo indicação em contrário, as moléculas como esferas rígidas, elásticas e perfeitamente lisas.

Esta escolha não só simplificará a nossa exposição como está também razoavelmente de acordo com a experiência.

A utilização de modelos mais refinados melhoraria quantitativamente essa concordância, mas introduziria várias complicações sem alterar nada do ponto de vista conceptual.

Para discutir o comportamento de um sistema de N esferas rígidas idênticas, é muito conveniente introduzir o chamado *espaço*

de fases, isto é, um espaço de dimensão $6N$, cujas coordenadas cartesianas são as $3N$ componentes dos N vetores posição dos centros das esferas, x_i, e as $3N$ componentes das N velocidades, $\boldsymbol{\xi_i}$.

Neste espaço, o estado do sistema, se conhecido com precisão absoluta, é representado por um ponto com determinados valores das coordenadas acima referidas.

Sempre que for conveniente, falaremos de *espaço das velocidades* — um espaço de dimensão $3N$, cujas coordenadas cartesianas são as $3N$ componentes das N velocidades — e de *espaço de configuração* — um espaço de dimensão $3N$, cujas coordenadas cartesianas são as $3N$ componentes dos N vetores posição dos centros das esferas, x_i.

Designemos por z o vetor posição de dimensão $6N$ deste ponto no espaço de fases.

Se o estado não for conhecido com precisão absoluta, teremos de introduzir uma densidade de probabilidade $P(z,t)$, que fornece a distribuição de probabilidade no espaço de fases.

A probabilidade de encontrar z numa região D do espaço de fases no instante t é:

(4.4)

$$Prob(z \in D) = \int_D P(z,t)\, dz,$$

onde dz representa o elemento de volume no espaço de fases. A equação (4.4) fornece-nos a definição exata de P.

Dado $P_0(z)$, o valor de P para $t = 0$, podemos calcular $P(z,t)$, para $t > 0$, desde que disponhamos de uma equação que descreva a sua evolução temporal.

Aqui encontramos o facto de a evolução temporal das esferas rígidas ser descontínua; com efeito, quando duas esferas colidem, as suas velocidades mudam instantaneamente de determinados valores — aqueles que possuem enquanto se aproximam — para outros valores — aqueles que possuem quando se afastam.

Para lidar com esta dificuldade, eliminamos primeiro as partes do espaço de fases correspondentes a esferas sobrepostas e acrescentamos depois condições de fronteira adequadas no limite do domínio restante.

No que se segue, designaremos por Λ o subconjunto do espaço de configuração obtido eliminando a região em que as esferas se sobrepõem parcialmente; isto é, Λ será o conjunto das posições permitidas ao sistema.

A evolução temporal do estado inicial, dada por um ponto de fase z_0, transportá-lo-á no instante t para outro estado associado a um ponto z_t.

Este ponto fica então definido de forma única — exceto no instante da colisão — desde que se despreze o conjunto J_0 dos pontos do espaço de fases que conduzem a colisões triplas ou de ordem superior, bem como aqueles que conduzem a um número infinito de colisões num tempo finito.

Hoje estamos bem equipados, do ponto de vista matemático, para discutir estas hipóteses, que poderão parecer suspeitas; com efeito, a probabilidade de existir um estado inicial pertencente ao conjunto J_0 acima referido é rigorosamente nula, no sentido de que o volume de J_0 no espaço de fases é zero[10],[11].

A probabilidade da eq. (4.4) é igual à probabilidade de o ponto representativo se encontrar, em $t = 0$, na região D_0, constituída pelos pontos z_0 que, através da evolução temporal, terminarão como pontos z de D no instante t.

Assim:

(4.5)

$$\int_D P(z,t)dz = \int_{D_0} P_0(z_0)dz_0 \,.$$

Podemos agora explorar o facto de o conjunto dos pontos z pertencentes a D coincidir com o conjunto de pontos obtidos, por evolução temporal, a partir dos pontos z_0 pertencentes a D_0, e obter — ver Apêndice 4.1 — que, sob condições bastante gerais, $P(z_t, t) =$

$P_0(z_0)$, isto é, a densidade de probabilidade permanece inalterada ao longo das trajetórias do sistema no espaço de fases.

Desta circunstância podemos obviamente obter:

$$(4.6)$$

$$\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{dt}} = 0$$

onde a derivada temporal é, naturalmente, tomada ao longo de uma trajetória.

Escrevendo esta derivada de forma explícita, obtemos a chamada *equação de Liouville*, que rege a evolução temporal da função P — ver Apêndice 4.1.

A equação de Liouville que acabámos de mencionar é um instrumento conceptual útil, mas não pode de modo algum ser utilizada em cálculos práticos devido ao enorme número de variáveis reais das quais depende a incógnita — da ordem de 10^{20}.

Maxwell e Boltzmann aperceberam-se disto, de forma mais ou menos explícita, quando começaram a trabalhar com a densidade de probabilidade de uma partícula, ou função de distribuição $P^{(1)}(x, \boldsymbol{\xi}, t)$.

Esta última, ao contrário da função $P(z,t)$ que utilizámos até agora, depende apenas de sete variáveis reais, isto é, das componentes dos dois vetores x e $\boldsymbol{\xi}$ e do tempo t.

Em particular, Boltzmann escreveu uma equação de evolução para $P^{(1)}$ através de um argumento heurístico, que tentaremos apresentar ao leitor de modo a tornar claro onde são introduzidas hipóteses adicionais.

Consideremos primeiro o significado de $P^{(1)}(x,\boldsymbol{\xi},t)$: esta função fornece a densidade de probabilidade de encontrar uma determinada partícula — digamos, a partícula identificada pelo número 1 — num certo ponto $(x,\boldsymbol{\xi})$ do espaço de fases reduzido de seis dimensões associado à posição e à velocidade dessa molécula.

É, portanto, claro que existe uma relação simples entre $P^{(1)}$ e P; com efeito:

(4.7)

$$P^{(1)}(x_1,\xi_1,t) = \int_{\Omega^{N-1}\times\mathbb{R}^{3N-3}} P(x_1,\xi_1,x_2,\xi_2,\ldots,x_N,\xi_N,t)\; dx_2\; \mathrm{d}\xi_2 \cdots dx_N\; \mathrm{d}\xi_N$$

uma vez que $P^{(1)}$ fornece a densidade de probabilidade de encontrar a primeira partícula num determinado estado, independentemente dos estados das partículas identificadas por $2,\ldots,\mathrm{N}$.

Na eq. (4.7), Ω representa a região ocupada pelo gás no espaço físico — por exemplo, o interior de um recipiente —, descrita por cada um dos $N-1$ vetores de posição das $N-1$ moléculas; $\mathbb{R}$ representa o eixo real descrito por cada uma das $3N-3$ componentes das $N-1$ velocidades dessas mesmas moléculas; e, naturalmente, P é tomado como igual a zero fora de $\Lambda\, x\, \mathbb{R}^{3N}$.

Assim, em princípio, a evolução de $P^{(1)}$ está contida na equação de Liouville; esta observação será útil mais tarde, mas por enquanto será deixada de lado.

Na realidade, a equação exata para $P^{(1)}$, que pode ser obtida a partir da equação de Liouville, contém a função de duas partículas $P^{(2)}$ — ver abaixo.

Obter uma equação que contenha apenas $P^{(1)}$ constitui um passo extremamente importante no tratamento do problema.

É precisamente essa a equação escrita por Boltzmann e que leva o seu nome.

Em vez de partirmos da equação de Liouville, tentaremos antes escrever uma equação para $P^{(1)}$ com base no seu significado físico.

Observe-se que, na ausência de colisões, $P^{(1)}$ satisfaria a mesma equação que P, isto é, a eq. (4.6), exceto pelo facto de a derivada temporal ter de ser tomada ao longo de uma trajetória num espaço

de seis dimensões, em vez de num espaço de dimensão $6N$ — deveríamos, portanto, tomar $N = 1$ na eq. (A4.9).

[Nota editorial — A remissão foi ajustada para a equação de evolução livre (A4.9). A equação (A4.11) é uma condição de fronteira.]

Consequentemente, o novo efeito que temos de avaliar é o efeito das colisões sobre a evolução temporal de $P^{(1)}$.

Observe-se que a probabilidade de ocorrência de uma colisão está relacionada com a probabilidade de encontrar outra molécula cujo centro se encontre exatamente a um diâmetro de distância do centro da primeira, cuja função de distribuição é $P^{(1)}$.

Assim, em termos gerais, para escrever a equação de evolução de $P^{(1)}$, precisaremos de outra função, $P^{(2)}$, que fornece a densidade de probabilidade de encontrar, no instante t, a primeira molécula em x_1, com velocidade $\boldsymbol{\xi_1}$, e a segunda em x_2, com velocidade $\boldsymbol{\xi_2}$. Evidentemente, $P^{(2)} = P^{(2)}\,(x_1, \boldsymbol{\xi_1}, x_2, \boldsymbol{\xi_2}, t)$

De modo geral, teremos:

(4.8)

$$\frac{dP^{(1)}}{dt} = G - L$$

Aqui, $L\,dx_1\,d\boldsymbol{\xi_1}\,dt$ fornece o número esperado de partículas com posição entre x_1 e $x_1 + dx_1$ e velocidade entre $\boldsymbol{\xi_1}$ e $\boldsymbol{\xi_1} + d\boldsymbol{\xi_1}$ que desaparecem desses intervalos de valores devido a uma colisão durante o intervalo de tempo compreendido entre t e $t + dt$.

Por sua vez, $G\,dx_1\,d\boldsymbol{\xi_1}\,dt$ fornece o número análogo de partículas que entram no mesmo intervalo durante o mesmo intervalo de tempo.

A contagem destes números é análoga à realizada no Apêndice 3.1 para calcular a transferência de quantidade de movimento das moléculas para uma parede, desde que recorramos ao artifício de imaginar a partícula 1 como uma esfera em repouso, com diâmetro igual ao dobro do diâmetro real σ, e as restantes partículas como massas pontuais com velocidade $V_i = \boldsymbol{\xi_i} - \boldsymbol{\xi_1}$.

Com efeito, cada colisão retirará a molécula 1 dos conjuntos acima referidos, e o número das suas colisões será o número esperado de colisões de qualquer outra massa pontual com essa esfera.

Como existem exatamente $N - 1$ massas pontuais idênticas e se desprezam as colisões múltiplas, $G = (N-1)g$ e $L = (N-1)l$, onde as letras minúsculas representam a contribuição de uma partícula fixa, digamos a partícula 2.

Para os pormenores do cálculo de g e l, ver Apêndice 4.2.

Neste ponto estamos preparados para compreender o argumento de Boltzmann.

Num gás, mesmo rarefeito, N continua a ser um número enorme e σ — expresso em unidades adequadas aos objetos com que lidamos na vida quotidiana, como centímetros — é muito pequeno.

Para fixar ideias, consideremos uma caixa com volume de $1\,cm^3$ à temperatura ambiente e à pressão atmosférica. Então, $N \cong 10^{20}$ e $\sigma = 10^{-8}\,cm$.

Assim, $(N-1)\sigma^2 \cong N\sigma^2 = 10^4\,cm^2 = 1\,m^2$ é uma quantidade de magnitude apreciável, ao passo que podemos desprezar a diferença entre $\boldsymbol{x}_1$ e $\boldsymbol{x}_1 + \sigma\boldsymbol{n}$, onde $\boldsymbol{n}$ é o vetor unitário na direção de $\boldsymbol{x}_2 - \boldsymbol{x}_1$.

No instante em que ocorre a colisão, o módulo deste último vetor é, obviamente, igual ao diâmetro molecular σ.

Isto leva-nos a pensar que a equação a escrever só poderá ser rigorosamente válida no chamado limite de Boltzmann-Grad, quando $N \to \infty$ e $\sigma \to 0$, mantendo-se $N\sigma^2$ finito.

Além disso, como o volume ocupado pelas moléculas é extremamente pequeno, da ordem de $N\sigma^3 \cong 10^{-4}\,cm^3$, uma colisão entre duas moléculas previamente escolhidas constitui um acontecimento bastante raro.

Assim, duas esferas que por acaso colidam podem ser consideradas como duas moléculas escolhidas aleatoriamente.

Por conseguinte, faz sentido admitir que a densidade de probabilidade de encontrar a primeira molécula em $\boldsymbol{x_1}$, com velocidade $\boldsymbol{\xi_1}$, e a segunda em $\boldsymbol{x_2}$, com velocidade $\boldsymbol{\xi_2}$, seja o produto da densidade de probabilidade de encontrar a primeira molécula em $\boldsymbol{x_1}$, com velocidade $\boldsymbol{\xi_1}$, pela densidade de probabilidade de encontrar a segunda em $\boldsymbol{x_2}$, com velocidade $\boldsymbol{\xi_2}$.

Estas considerações podem ser entendidas no contexto de um esquema mais geral, concebido para desenvolver a seguinte perspetiva: o facto de as descrições contínua e molecular possuírem um domínio comum de validade conduz à ideia de que podemos desenvolver um método que permita deduzir rigorosamente as equações macroscópicas a partir de um modelo microscópico.

O método baseia-se essencialmente na ideia de que o comportamento macroscópico surge como um comportamento-limite das leis microscópicas e resulta, em grande medida, do número extremamente elevado de moléculas envolvidas.

Isto faz parte de uma visão mais geral da nossa compreensão dos fenómenos naturais em diferentes níveis de descrição.

As descrições mais grosseiras correspondem aos fenómenos que encontramos na vida quotidiana, mas temos de descer a níveis

inferiores para compreender as razões subjacentes a determinados tipos de comportamento macroscópico e obter leis mais precisas.

Por enquanto, aceitaremos a ideia de independência estatística entre duas moléculas que por acaso se encontram num gás diluído, mas regressaremos mais tarde à sua justificação.

Assim, escrevemos — admitindo o caos molecular:

(4.9)

$$P^{(2)}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{\xi}_2, t) = P^{(1)}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{\xi}_1, t) P^{(1)}(\boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{\xi}_2, t)$$

para duas moléculas que estão prestes a colidir, ou:

(4.10)

$$P^{(2)}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{x}_1 + \sigma n, \boldsymbol{\xi}_2, t) = P^{(1)}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{\xi}_1, t) P^{(1)}(\boldsymbol{x}_1 + \sigma n, \boldsymbol{\xi}_2, t)$$

para

$$(\boldsymbol{\xi}_2 - \boldsymbol{\xi}_1) \cdot \boldsymbol{n} < 0$$

Podemos, portanto, aplicar esta regra ao termo de perda L na forma (A4.15) do Apêndice 4.2, mas não ao termo de ganho na forma (A4.16).

É possível, contudo, aplicar a eq. (4.10) — com $\boldsymbol{\xi_1'}$, $\boldsymbol{\xi_2'}$ em lugar de $\boldsymbol{\xi_1}$, $\boldsymbol{\xi_2}$ — à forma (A4.20) do termo de ganho, porque a transformação (A4.4) do Apêndice 4.1 transforma o hemisfério dos vetores unitários $\boldsymbol{n}$ correspondente a moléculas que se aproximam no hemisfério dos mesmos vetores correspondente a moléculas que se afastam.

Se aceitarmos todas as hipóteses simplificadoras formuladas, de modo mais ou menos implícito, por Boltzmann, continuaremos a obter, para os termos de ganho e perda G e L, expressões que contêm apenas $P^{(1)}$.

Com efeito, a função P, tal como $P^{(2)}$, é contínua durante uma colisão, apesar de as velocidades moleculares sofrerem uma transformação descontínua.

Podemos, portanto, igualar o valor de $P^{(2)}$ depois de uma colisão ao seu valor antes da mesma colisão — para valores diferentes das velocidades, naturalmente, como explicado nos apêndices — e aplicar a eq. (4.10) apenas à distribuição existente antes da colisão — ver Apêndice 4.2.

3. Uma Crítica à Abordagem de Boltzmann

A equação de Boltzmann é uma equação de evolução para $P^{(1)}$, sem qualquer referência a P ou $P^{(2)}$.

Esta é a sua principal vantagem.

Contudo, foi obtida ao preço de várias hipóteses; a hipótese de caos presente na eq. (4.10) é particularmente forte e exige alguma discussão.

A principal dificuldade neste domínio consiste em distinguir entre argumentos probabilísticos e dinâmicos; é, com efeito, a utilização da probabilidade que torna os resultados aceitáveis e evita os paradoxos que surgem de uma interpretação puramente dinâmica.

O caos molecular admitido na eq. (4.10) é claramente uma propriedade de aleatoriedade.

Intuitivamente, sentimos que as colisões exercem uma influência aleatorizadora, e isto pode tornar-se convincente através de considerações adicionais; contudo, seria completamente errado argumentar que a independência estatística descrita pela eq. (4.10) é uma consequência da dinâmica — como Boltzmann parece ter sustentado nos seus primeiros artigos sobre a equação.

É bastante claro que não podemos esperar que qualquer escolha do valor inicial de P produza um $P^{(1)}$ que esteja de acordo com a solução da equação de Boltzmann no limite de Boltzmann-Grad.

Com efeito, uma vez que a equação de Liouville é linear, metade da soma de dois dados iniciais para P, cada um dos quais produz, por hipótese, um $P^{(1)}$ de acordo com a equação de Boltzmann, não poderia proporcionar a mesma concordância, dado que a equação de Boltzmann é não linear.

Por outras palavras, o caos molecular tem de estar presente inicialmente, e só podemos perguntar se ele é preservado pela evolução temporal do sistema de esferas rígidas.

É evidente que a propriedade de caos (4.10), se inicialmente presente, é imediatamente destruída, pelo menos se insistirmos em que deve ser válida em toda a parte.

Com efeito, se fosse estritamente válida em qualquer ponto do espaço de fases, os termos de ganho e perda, no limite de Boltzmann-Grad, seriam exatamente iguais.

Consequentemente, as colisões não produziriam qualquer efeito na evolução temporal de $P^{(1)}$.

O ponto essencial é que necessitamos da propriedade de caos apenas para moléculas que estão prestes a colidir, isto é, precisamente na forma indicada na eq. (4.10).

Torna-se então claro que, mesmo que $P^{(1)}$, tal como previsto pela equação de Liouville, convirja adequadamente para uma solução da equação de Boltzmann, $P^{(2)}$ só poderá convergir para um produto, como indicado na eq. (4.10), de uma maneira que é, em certo sentido, muito singular.

Com efeito, não basta demonstrar que a convergência ocorre em todos os pontos do espaço de fases, exceto nos pertencentes a um conjunto de volume zero, porque precisamos de utilizar a

propriedade de caos precisamente num conjunto de volume zero — correspondente aos estados das moléculas que estão prestes a colidir.

Por outro lado, também não podemos tentar demonstrar que a convergência ocorre em toda a parte, porque isso seria falso; com efeito, acabámos de observar que a eq. (4.10), em geral, simplesmente não é verdadeira para moléculas que acabaram de colidir.

Como podemos abordar a questão da justificação da equação de Boltzmann sem invocar a hipótese do caos molecular como hipótese *a priori*?

Evidentemente, uma vez que $P^{(2)}$ aparece na equação de evolução de $P^{(1)}$, temos de investigar a evolução temporal de $P^{(2)}$.

Ora, como é claro e será ilustrado no Apêndice 4.3, a equação de evolução de $P^{(2)}$ contém outra função, $P^{(3)}$, que depende do tempo e das posições e velocidades de três moléculas e fornece a densidade de probabilidade de encontrar, no instante t, a primeira molécula em $\boldsymbol{x}_1$, com velocidade $\boldsymbol{\xi}_1$, a segunda em $\boldsymbol{x}_2$, com velocidade $\boldsymbol{\xi}_2$, e a terceira em $\boldsymbol{x}_3$, com velocidade $\boldsymbol{\xi}_3$.

De modo geral, se introduzirmos uma função $P^{(s)} = P^{(s)}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{x}_2, \dots, \boldsymbol{x}_s . \boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{\xi}_2, \dots, \boldsymbol{\xi}_s, t)$ a chamada *função de distribuição de s moléculas*, que fornece a densidade de probabilidade de encontrar, no instante t, a primeira molécula em $\boldsymbol{x}_1$, com velocidade $\boldsymbol{\xi}_1$, a

segunda em $\boldsymbol{x}_2$, com velocidade $\boldsymbol{\xi}_2$, ..., e a s-ésima em $\boldsymbol{x}_s$, com velocidade $\boldsymbol{\xi}_s$, verificamos que a equação de evolução de $P^{(s)}$ contém a função seguinte, $P^{(s+1)}$, até chegarmos a $s = N$.

Com efeito, $P^{(N)}$ não é senão P e satisfaz a equação de Liouville.

É, portanto, claro que não podemos prosseguir a menos que tratemos simultaneamente todas as funções $P^{(s)}$ e tentemos demonstrar uma forma generalizada de caos molecular, isto é:

(4.11)

$$P^{(s)}(\boldsymbol{x}_1, \boldsymbol{\xi}_1, \boldsymbol{x}_2, \boldsymbol{\xi}_2, \dots, \boldsymbol{x}_s, \boldsymbol{\xi}_s, t) = \prod_{i=1}^{s} P^{(1)}(x_i, \xi_i, t).$$

onde

$$\prod_{i=1}^{s} F_i$$

significa o produto dos s fatores $F_1, F_2, F_3, \dots, F_s$.

Assim, a tarefa passa a consistir em demonstrar que, se esta propriedade for verdadeira em $t = 0$, permanece preservada — para qualquer s fixo e para moléculas prestes a colidir — no limite de Boltzmann-Grad.

Este tema é discutido em pormenor nos Apêndices 4.3 e 4.4.

Resta o problema de justificar a hipótese inicial de caos, segundo a qual a eq. (4.11) é satisfeita em $t = 0$.

Podem apresentar-se duas justificações, uma de natureza física e outra matemática; essencialmente, ambas dizem a mesma coisa: é difícil preparar um estado inicial para o qual a eq. (4.11) não seja válida.

A razão física é que, em geral, não conseguimos manipular moléculas individualmente, atuando antes sobre o gás como um todo quando operamos ao nível macroscópico, normalmente partindo de um estado de equilíbrio — para o qual a eq. (4.11) é válida.

O argumento matemático indica que, se escolhermos aleatoriamente os dados iniciais das moléculas, existe uma probabilidade esmagadora de a eq. (4.11) ser satisfeita em $t = 0$.

Retomaremos este problema no Apêndice ao Capítulo 7, depois de desenvolvermos os instrumentos necessários.

Esta clarificação do ponto de vista físico deve-se aos Ehrenfest, enquanto os problemas colocados por uma justificação matematicamente rigorosa estão, neste momento, apenas parcialmente resolvidos.

O caminho a seguir será brevemente discutido no capítulo seguinte.

Deve dizer-se ainda uma palavra acerca das condições de fronteira.

Ao demonstrar que o caos se preserva no limite, é absolutamente necessário possuir uma condição de fronteira compatível — pelo menos no limite — com a eq. (4.11).

Se as condições de fronteira forem de periodicidade ou de reflexão especular, não surgem problemas.

Mais geralmente, é suficiente que as moléculas sejam dispersas pela fronteira sem adsorção, de uma forma que não dependa do estado das restantes moléculas do gás.

É apropriado comentar aqui as equações de transferência de Maxwell mencionadas no capítulo anterior.

Na realidade, encontravam-se muito próximas da equação de Boltzmann, embora não exista qualquer indício de que Maxwell tenha pensado que poderiam ser utilizadas para estudar a evolução temporal da função de distribuição.

Com efeito, podem ser escritas da seguinte forma:

(4.12)

$$\int_{\Re^3} \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\phi(\xi)P^{(1)}(x,\xi,t)\right]\mathrm{d}\xi = \int_{\Re^3} \phi(\xi)G(x,\xi,t)\,\mathrm{d}\xi - \int_{\Re^3} \phi(\xi)L(x,\xi,t)\,\mathrm{d}\xi.$$

onde ϕ é uma função essencialmente arbitrária de ξ, sendo G e L os mesmos termos da eq. (4.8).

A equação (4.12) é uma equação para a variação média da função ϕ devida às colisões.

É evidente que, se ϕ for suficientemente geral, a eq. (4.12) implica a equação de Boltzmann, eq. (4.8); mas foi precisamente este o passo que Maxwell não deu.

CAPÍTULO 5

Irreversibilidade Temporal e o Teorema H

1. Introdução

Boltzmann não só mostrou que a equação que leva o seu nome admite a distribuição de Maxwell como solução de equilíbrio, como também apresentou uma demonstração heurística de que essa é a única solução possível. Para esse efeito, introduziu[1] uma quantidade, que designou por E e que mais tarde passou a ser designada — como aqui — por H, definida em termos da distribuição das velocidades moleculares.

Demonstrou então que, como consequência da sua equação, esta função deve diminuir sempre num sistema isolado ou, no máximo, permanecer constante, ocorrendo este último caso apenas quando prevalece um estado de equilíbrio estatístico. Este resultado é habitualmente referido como o *«teorema H»* e indica que H deve ser proporcional ao negativo da entropia.

Boltzmann definiu essencialmente H como o integral de $f \log f$ relativamente à energia cinética, onde «log» representa o logaritmo natural. Através de uma análise detalhada das propriedades da sua equação (Apêndice 5.1), mostrou que a derivada temporal de H

(Apêndice 5.2) nunca é positiva e se anula se, e somente se, a distribuição de velocidades for maxwelliana. Como H é limitada inferiormente pelo seu valor de equilíbrio, não pode diminuir abaixo desse valor e tenderá, portanto, para ele; ao mesmo tempo, f tenderá para uma distribuição maxwelliana.

Na verdade, uma demonstração rigorosa deste resultado está longe de ser simples (ver Apêndice 5.3); decorreram muitos anos antes de Carleman[2,3] conseguir apresentar uma demonstração inatacável do *«teorema H»* de Boltzmann. Recordemos, do capítulo anterior, que Boltzmann recorrera a um modelo discreto para tornar o resultado intuitivo.

É notável que a demonstração possa também ser estendida aos gases poliatómicos. Na verdade, a demonstração original de Boltzmann para este caso não é completamente geral, como H. A. Lorentz assinalou pela primeira vez em 1887[4,5,6,7]; uma versão «corrigida» por Boltzmann, baseada nos chamados «ciclos fechados de colisões», não chegou verdadeiramente a satisfazer ninguém.

Durante algum tempo, este aspeto da questão foi esquecido, até que, utilizando métodos quânticos, se mostrou que a propriedade necessária decorre da unitariedade da chamada matriz de dispersão — matriz S — utilizada para descrever os fenómenos de colisão na mecânica quântica[8,9]. Uma demonstração satisfatória da desigualdade necessária no caso de moléculas poliatómicas, recorrendo exclusivamente a métodos clássicos, só foi apresentada em tempos relativamente recentes[10], mas parece ter escapado à

atenção dos historiadores da teoria cinética[11]. Voltaremos a este ponto no Capítulo 8.

Boltzmann formulou as suas observações sobre os gases poliatómicos e sobre a importância do seu resultado a meio de uma secção, cerca de um terço do percurso do seu artigo, mas regressou ao assunto no final. A «molécula complexa» no gás poderia ter sido um corpo macroscópico em interação com o meio circundante. Boltzmann pensou, assim, ter fornecido uma demonstração da Segunda Lei com base puramente mecânica.

O teorema H conduziu a uma situação estranha, talvez única na história da ciência: por um lado, a equação de Boltzmann fora aplicada com sucesso a um grande número de fenómenos físicos; por outro, as ideias de Boltzmann encontraram violentas objeções, apresentadas tanto por físicos como por matemáticos. Estas objeções são habitualmente formuladas sob a forma de dois paradoxos: o paradoxo de Loschmidt e o paradoxo de Zermelo.

Antes de examinarmos essas objeções, importa, porém, observar que a equação de Boltzmann é, historicamente, a primeira equação a governar a evolução temporal de uma probabilidade.

Ora, a teoria das probabilidades é muito difícil de compreender corretamente. A maioria das pessoas — incluindo alguns matemáticos — pensa que se trata de algo não rigoroso, não científico e aproximativo, embora tenha hoje evoluído para uma das áreas mais profundas e úteis da matemática. O facto é que a

maioria das pessoas pensa no uso da probabilidade nos termos descritos no delicioso pequeno poema seguinte, do arquiteto dinamarquês e dirigente da resistência durante a invasão nazi, Piet Hein. Foi retirado do seu livrinho *Grooks*[12] — título que talvez soe ainda mais misterioso do que a própria probabilidade; presumivelmente significa poemas epigramáticos:

Uma dica psicológica

> Sempre que fores chamado a tomar uma decisão,
> e não tiveres decisão alguma para tomar,
> a melhor maneira de resolver o dilema, descobrirás,
> é simplesmente lançar uma moeda ao ar.
> Não — não para que o acaso decida a questão,
> enquanto ali permaneces passivamente a lamentar-te;
> mas porque, no instante em que a moeda sobe no ar,
> subitamente sabes aquilo que esperas.

No que se segue, começaremos por discutir os paradoxos, apresentando as objeções ao argumento de Boltzmann e a resposta do próprio Boltzmann. Trataremos depois da compreensão — e da incompreensão — modernas da questão.

2. O Paradoxo de Loschmidt

O teorema H de Boltzmann possui uma importância fundamental porque mostra que a sua equação contém uma característica básica de irreversibilidade: a quantidade H diminui sempre com o tempo

— quando o gás não troca massa nem energia com uma fronteira sólida.

Este resultado parece entrar em conflito com o facto de as moléculas que constituem o gás obedecerem às leis da mecânica clássica, que são reversíveis no tempo. Assim, dado um movimento num determinado instante, com determinadas velocidades moleculares, podemos sempre considerar, nesse mesmo instante, o movimento com velocidades opostas e com as mesmas posições moleculares de antes; a evolução para trás deste último estado será igual à evolução para a frente do estado original.

Portanto, se H diminui no primeiro caso, aumentará no segundo, o que contradiz o teorema H de Boltzmann.

Este paradoxo é mencionado por Thomson num breve artigo raramente citado[13]. Surgiu em 1874 e contém uma parte substancial dos aspetos físicos da interpretação moderna da irreversibilidade, não apenas para os gases, mas também para sistemas mais gerais constituídos por moléculas. Thomson observa que

> **«a inversão instantânea do movimento de cada partícula móvel de um sistema faz com que o sistema se mova para trás, seguindo cada partícula o seu antigo percurso e com a mesma velocidade de antes quando volta a encontrar-se na mesma posição. Isto é, em linguagem matemática, qualquer solução permanece solução quando t é substituído por $-t$.»**

Mesmo sem invocar a termodinâmica, estaríamos aqui perante fenómenos paradoxais do ponto de vista do senso comum.

Se, então, o movimento de cada partícula de matéria do universo fosse precisamente invertido num determinado instante, o curso da natureza seria simplesmente invertido para sempre a partir daí. A bolha de espuma que rebentou no sopé de uma queda de água voltaria a reunir-se e desceria para a água; os movimentos térmicos reconcentrariam a sua energia e lançariam a massa de novo para cima da queda sob a forma de gotas, recompondo uma coluna compacta de água ascendente. O calor que tivesse sido gerado pelo atrito dos sólidos e dissipado por condução, radiação e radiação com absorção regressaria ao ponto de contato e lançaria o corpo móvel para trás, contra a força à qual anteriormente cedera. Os blocos rochosos recuperariam da lama os materiais necessários para se reconstruírem nas suas antigas formas irregulares e voltar-se-iam a unir ao pico montanhoso de onde outrora se haviam desprendido. E, se a hipótese materialista da vida também fosse verdadeira, os seres vivos cresceriam para trás, com conhecimento consciente do futuro, mas sem memória do passado, e acabariam por voltar a não ter nascido.

Thomson observa ainda:

> **«Se nenhuma influência seletiva, como a do "demónio" ideal, orientar as moléculas individuais, o resultado médio dos seus movimentos livres e colisões deverá consistir em igualar, de modo global, a distribuição da energia entre elas…»**

Por outras palavras, a impossibilidade de observar fenómenos macroscópicos que decorram ao contrário daqueles que efetivamente observamos deve-se, em última análise, ao enorme número de moléculas presentes mesmo em volumes macroscopicamente pequenos.

Josef Loschmidt, a quem o paradoxo é habitualmente atribuído, mencionou-o brevemente no primeiro de quatro artigos dedicados ao equilíbrio térmico de um sistema de corpos sujeitos a forças gravitacionais[14]. A sua intenção era demonstrar que a morte térmica do universo — que parece decorrer da Segunda Lei da Termodinâmica — não é inevitável. Procurava

> **«destruir o terrível nimbo da segunda lei, que a fez surgir como um princípio de destruição de todos os seres vivos do universo; e, ao mesmo tempo, abrir a perspetiva reconfortante de que a raça humana não depende do carvão nem do Sol para transformar calor em trabalho, podendo dispor de uma reserva inesgotável de calor transformável.»**

No decurso de uma tentativa de demonstrar — contrariando as afirmações de Maxwell — que a temperatura de um gás em repouso num campo gravitacional depende da altura, observa que, em qualquer sistema,

> **«todo o curso dos acontecimentos será novamente percorrido se, num determinado instante, forem invertidas as velocidades de todas as suas partes.»**

Já encontrámos Loschmidt nos Capítulos 1 e 3. Do último sabemos que era um atomista convicto; do primeiro, que era um

bom amigo de Boltzmann. Recordemos o episódio em que Loschmidt propôs que ele e Boltzmann polissem algumas esferas feitas de cristais de enxofre enquanto esperavam na fila para comprar bilhetes para o Burgtheater.

Podemos acrescentar aqui que, numa carta escrita a Boltzmann pela sua mulher, ficamos a saber que Loschmidt ficara encantado com a cafeteira dela e comprara outra para si próprio. Provavelmente, os dois amigos discutiram juntos a objeção. Isto poderá explicar como Boltzmann, apesar da formulação obscura de Loschmidt, apreendeu imediatamente o ponto essencial.

Boltzmann publicou um artigo[15] no qual presta uma bela homenagem ao seu crítico, pois a dúvida quanto à demonstração do teorema H

> **«foi engenhosamente concebida e parece ser de grande importância para uma correta compreensão da Segunda Lei.»**

Prossegue então formulando o paradoxo de modo muito mais claro,

> **«porque a formulação original de Loschmidt poderá parecer difícil de compreender aos físicos, devido ao seu caráter bastante filosófico.»**

Finalmente, Boltzmann apresenta uma discussão aprofundada do paradoxo, chegando a uma conclusão semelhante à de Thomson.

Assinalemos que, neste artigo, Boltzmann reconhece explicitamente a natureza probabilística da Segunda Lei:

> **«Devemos fazer a seguinte observação: não se pode demonstrar que, depois de um determinado tempo t, as esferas tenham necessariamente de ficar uniformemente misturadas, qualquer que seja a distribuição inicial dos estados. Isto é, na realidade, uma consequência da teoria das probabilidades, pois qualquer distribuição não uniforme dos estados, por mais improvável que seja, continua a não ser absolutamente impossível.»**

Com efeito, é claro que qualquer distribuição uniforme individual que possa surgir, ao fim de um certo tempo, a partir de um determinado estado inicial é tão improvável como uma distribuição não uniforme individual; tal como, no jogo do Euromilhões, qualquer conjunto individual de cinco números é tão improvável como 1, 2, 3, 4, 5.

É apenas porque existem muito mais distribuições uniformes do que não uniformes que a distribuição dos estados se tornará uniforme no decurso do tempo.

Não se pode, portanto, demonstrar que, quaisquer que sejam as posições e velocidades iniciais das esferas, a distribuição tenha necessariamente de se tornar uniforme ao fim de muito tempo; pode apenas demonstrar-se que existem infinitamente mais estados iniciais que conduzirão, depois de um determinado período, a um estado uniforme do que a um estado não uniforme.

O teorema de Loschmidt diz-nos apenas respeito aos estados iniciais que conduzem efetivamente, ao fim de um certo tempo t_1, a uma distribuição muito não uniforme; mas não demonstra que não existam infinitamente mais condições iniciais que conduzam, ao fim desse mesmo tempo, a uma distribuição uniforme.

Pelo contrário, decorre do próprio teorema que, como existem infinitamente mais distribuições uniformes do que não uniformes, o número de estados que conduzem a distribuições uniformes ao fim de um determinado tempo t_1 é muito maior do que o número daqueles que conduzem a distribuições não uniformes; e são estes últimos que devem ser escolhidos, segundo Loschmidt, para se obter uma distribuição não uniforme em t_1.

Convém observar que a utilização de termos como «*estados ordenados*» ou «*uniformidade*» pode ser enganadora, uma vez que existem vários níveis de descrição a partir dos quais podemos considerar a «*ordem*».

Quando falamos de mínimos na quantidade de ordem, ou de um estado invulgarmente ordenado, nunca devemos esquecer que existem sempre restrições determinadas pelo nível a que pretendemos descrever o sistema.

Voltaremos a comentar esta questão na Secção 4 deste capítulo; por agora, podemos observar que, se considerarmos as moléculas individualmente, todos os estados são ordenados. Isto continua a ser verdade mesmo que o estado não seja conhecido com precisão

perfeita, desde que insistamos numa probabilidade referente às posições e quantidades de movimento de todas as moléculas — e que satisfaça a equação de Liouville.

Só quando passamos para uma descrição reduzida, baseada na função de distribuição de uma partícula, agrupamos muitos estados num único estado e podemos falar de estados altamente prováveis — desordenados. São estados nos quais, dentro da descrição reduzida, se encontra agrupado um número extremamente elevado de estados microscópicos.

3. Recorrência de Poincaré e Paradoxo de Zermelo

Existe outra objeção que pode ser levantada contra o teorema H quando este é apresentado como consequência rigorosa das leis da dinâmica. Este paradoxo recebe o nome do famoso matemático Zermelo, então jovem assistente de Max Planck no Instituto de Física Teórica de Berlim.

Zermelo formulou-o em 1896, embora não tenha sido o primeiro a apresentar este argumento. Mesmo deixando de lado uma afirmação do filósofo Friedrich Nietzsche (1844–1900)[16], baseada na ideia de que, tendo o mundo existido desde sempre, não poderia possuir um estado final — pois, se assim fosse, esse estado já teria sido alcançado — e, portanto, os mesmos acontecimentos teriam necessariamente de se repetir infinitas vezes, encontramos o argumento pela primeira vez num breve artigo de Poincaré[17].

O famoso matemático francês preocupa-se com os obstáculos encontrados pela

> **«conceção mecanicista do universo que seduziu tantos homens de valor.»**

Com efeito, afirma:

> **«um teorema, fácil de demonstrar, diz-nos que um mundo limitado, governado pelas leis da mecânica, passará sempre por um estado muito próximo do seu estado inicial.»**

Depois de observar a contradição com a Segunda Lei, prossegue — aparentemente ignorando Boltzmann:

> **«Não sei se já foi observado que as teorias cinéticas inglesas conseguem libertar-se desta contradição. Segundo elas, o mundo tende inicialmente para um estado no qual permanece durante muito tempo sem mudança aparente; e isto é compatível com a experiência.»**

Mas não permanece assim para sempre, se o teorema acima citado não for violado; permanece apenas durante um tempo enormemente longo, tanto mais longo quanto maior for o número de moléculas.

Este estado não será a morte final do universo, mas uma espécie de sono do qual despertará ao fim de milhões de milhões de séculos.

Segundo esta teoria, para vermos o calor passar de um corpo frio para um corpo quente não será necessário possuir a visão aguçada, a inteligência e a destreza do demónio de Maxwell; bastará ter um pouco de paciência.

Poincaré combatia, assim, a ideia de que tudo pudesse ser reduzido ao movimento dos átomos ou, nos versos de Piet Hein já anteriormente citado:

Atomiríades

> A Natureza, ao que parece, é o nome popular
> para milhares de milhões e milhares de milhões e milhares de milhões
> de partículas que jogam o seu jogo infinito
> de bilhar e bilhar e bilhar.

O teorema a que Poincaré alude na passagem acima citada fora apresentado por ele três anos antes, num famoso artigo sobre o problema dos três corpos[18], no qual o demonstrara para o caso particular de um sistema governado por três equações diferenciais de primeira ordem.

Em 1896, Zermelo[19], partindo desta memória de Poincaré e ignorando o breve artigo deste último, apresentou uma demonstração curta do teorema da recorrência para um sistema com qualquer número finito de graus de liberdade. Aplicou-o depois

à teoria cinética dos gases, com observações semelhantes às de Poincaré. A sua conclusão é que

> **«é, em qualquer caso, impossível, com base na teoria atual, obter uma derivação mecânica da segunda lei sem especificar o estado inicial.»**

É igualmente impossível demonstrar que a conhecida distribuição de velocidades será atingida como estado final estacionário, como pretendiam os seus descobridores Maxwell e Boltzmann.

Não examinei em detalhe as várias tentativas de Boltzmann e Lorentz para obter tal demonstração, pois, devido às dificuldades do assunto, prefiro explicar o mais claramente possível aquilo que pode ser rigorosamente demonstrado e aquilo que parece possuir maior importância, contribuindo assim para uma renovada discussão e para a solução definitiva destes problemas.

Zermelo não teve de esperar muito pela resposta de Boltzmann, que foi bastante incisiva[20]. Tal como na resposta a Loschmidt, Boltzmann salientou que não estava em causa demonstrar a Segunda Lei sobre uma base mecânica. Pelo contrário, a validade geral do princípio era posta em causa precisamente porque a teoria cinética mostrava que o seu conteúdo não era completamente certo, mas apenas altamente provável.

Esta afirmação é seguida por uma frase bastante amarga:

> **«O artigo de Zermelo mostra que os meus escritos foram mal compreendidos; ainda assim, agrada-me, pois parece ser o primeiro indício de que esses escritos receberam alguma atenção na Alemanha.»**

O teorema de Poincaré, que Zermelo explica no início do seu artigo, está evidentemente correto, mas a sua aplicação à teoria do calor não está.

O ponto principal sublinhado por Boltzmann é que, ao contrário da opinião de Zermelo — mas em concordância com o artigo de Poincaré acima mencionado —, os estados que, ao fim de um tempo suficientemente longo, conduzem a um estado de equilíbrio constituem uma esmagadora maioria.

Quanto ao tempo de recorrência, Boltzmann observa que deve ser enorme. Assinala que, para um gás de 10^{18} partículas numa caixa de $1\,cm^3$, o tempo de recorrência — em segundos — deveria ser dado por um número com 10^{18} algarismos decimais, um número absolutamente inconcebível; a idade atualmente estimada do Universo, expressa em segundos, possui apenas 17 algarismos.

Boltzmann prossegue:

> **«Assim, quando Zermelo conclui, a partir do facto teórico de que os estados iniciais de um gás devem repetir-se — sem ter calculado quanto tempo isso demoraria —, que as hipóteses da teoria dos gases devem ser rejeitadas ou fundamentalmente modificadas, comporta-se como um jogador de dados que calculou que a probabilidade de obter uma sequência de 1000 uns não é zero e**

> **conclui depois que os seus dados devem estar viciados porque ainda não observou tal sequência!»**

Os artigos de Zermelo e Boltzmann acabados de discutir foram seguidos por outros dois artigos dos mesmos autores[21],[22] nos quais repetem essencialmente os seus argumentos e pontos de vista.

Contudo, depois de sugerir que devemos ser prudentes ao aplicar uma teoria — «as nossas imagens mentais» — para além do domínio em que foi experimentalmente testada, Boltzmann indica, na sua segunda resposta, duas possíveis formulações alternativas acerca do estado e da evolução do universo que devem ser tidas em conta para obtermos uma visão coerente. Vale a pena citar integralmente a passagem:

> **«Podemos escolher entre dois tipos de imagens. Podemos supor que todo o universo se encontra atualmente num estado muito improvável. Contudo, podemos admitir que os éones durante os quais este estado improvável persiste, assim como a distância daqui a Sírio, são minúsculos quando comparados com a idade e a dimensão do universo.»**

Deverão então existir no universo, que no seu conjunto se encontra em equilíbrio térmico e está, portanto, morto, aqui e ali regiões relativamente pequenas com a dimensão da nossa galáxia — a que chamamos mundos — que, durante períodos relativamente curtos de éones, se desviam significativamente do equilíbrio térmico.

Entre estes mundos, a probabilidade dos estados aumenta tantas vezes quantas diminui. Para o universo como um todo, as duas direções do tempo são indistinguíveis, tal como no espaço não existe um cima e um baixo absolutos.

Contudo, assim como num determinado lugar da Terra podemos chamar «baixo» à direção que aponta para o centro da Terra, também um ser vivo que se encontre num desses mundos durante um determinado período pode definir a direção do tempo como aquela que vai dos estados menos prováveis para os mais prováveis — os primeiros serão o «passado», os segundos o «futuro» — e, em virtude desta definição, verificará que essa pequena região, isolada do resto do universo, se encontra «inicialmente» sempre num estado improvável.

Este ponto de vista parece-me ser a única maneira de compreender a validade da Segunda Lei e a morte térmica de cada mundo individual sem invocar uma transformação unidirecional de todo o universo desde um estado inicial definido até um estado final.

Boltzmann faz várias outras observações importantes. Começa por rejeitar uma possível objeção «machiana»* à sua teoria dos universos mortos:

* **Machiano** — relativo a Ernst Mach (1838–1916), físico e filósofo austríaco. Aqui, o termo remete para o seu princípio de economia do pensamento: evitar construções teóricas consideradas desnecessárias ou excessivas.

> **«A objeção de que seria pouco económico e, portanto, inútil imaginar uma parte tão grande do universo como morta apenas para explicar por que razão uma pequena parte está viva — considero-a inválida.»**

Recordo demasiado bem uma pessoa que se recusava absolutamente a acreditar que o Sol pudesse estar a 20 milhões de milhas da Terra, com o argumento de que era inconcebível poder existir tanto espaço preenchido apenas por éter e tão pouco por vida.

Depois de observar que abandonar a descrição estatística empobreceria a nossa compreensão teórica do universo, e de discutir o comportamento de H em função do tempo — a chamada curva H; ver Capítulo 6 —, Boltzmann conclui o artigo com a seguinte observação:

> **«O teorema de Poincaré é, naturalmente, inaplicável a um corpo terrestre que possamos observar, uma vez que esse corpo não se encontra completamente isolado; do mesmo modo, é inaplicável ao gás completamente isolado tratado pela teoria cinética se fizermos primeiro tender para infinito o número de moléculas e, em seguida, fizermos tender para zero o quociente entre o tempo decorrido entre colisões sucessivas e o tempo de observação.»**

4. A Resolução Física e Matemática dos Paradoxos

Quem venceu a batalha? Zermelo ou Boltzmann?

Os físicos decidiram seguir o ponto de vista de Boltzmann, sobretudo depois de se ter demonstrado, para além de qualquer

dúvida, a existência dos átomos — dois anos após Boltzmann se ter suicidado, em 1906.

Antes disso, Albert Einstein explicara o movimento browniano recorrendo às ideias de Boltzmann e, ainda antes, Max Planck fora obrigado a utilizar conceitos estatísticos para explicar o espectro da radiação de corpo negro (ver Capítulo 12). Em 1930, a justificação estatística da Segunda Lei constituía um facto solidamente estabelecido para qualquer físico.

Os matemáticos puros, contudo, não podiam aceitar os argumentos de Boltzmann; um teorema pode ser verdadeiro ou falso, mas não provavelmente verdadeiro. Por outras palavras: ou o teorema H é um verdadeiro teorema que pode ser aplicado aos gases reais, ou não é um teorema — e, nesse caso, de que estamos a falar?

Assim, segundo os matemáticos puros, Zermelo vencera.

Por outro lado, tratava-se de uma vitória de Pirro. Boltzmann não conseguira demonstrar um teorema matemático porque lhe faltava a linguagem matemática adequada para exprimir as suas ideias.

Foi observado, aliás, que o mesmo se aplica a Poincaré e Zermelo, cujos teoremas não são muito mais rigorosos do que a afirmação de Nietzsche, uma vez que a teoria da medida, necessária para formular rigorosamente o teorema da recorrência, só foi introduzida por Lebesgue em 1902.

Esta observação é, contudo, bastante pedante, porque as propriedades essenciais necessárias à demonstração do teorema de Poincaré são a invariância do volume de um conjunto em evolução no espaço de fases e o facto de o volume da união de um número finito de subconjuntos ser igual à soma dos respetivos volumes individuais.

Por volta de 1950, começou, porém, a considerar-se a possibilidade de formular um teorema não paradoxal, ainda que pudesse ser extremamente difícil demonstrá-lo.

Em 1949, Harold Grad escreveu um artigo[23] que se tornou amplamente conhecido por conter um método sistemático de resolução aproximada da equação de Boltzmann. Contudo, nesse mesmo artigo, Grad deu uma contribuição ainda mais fundamental para a teoria cinética dos gases.

Formulou, com efeito, uma conjetura acerca da validade da equação de Boltzmann, que recorda a passagem citada no final da secção anterior e as passagens das lições de Boltzmann sobre a teoria dos gases que citámos no capítulo anterior. Nas palavras de Grad:

> **«Da discussão precedente é possível perceber segundo que linhas deverá ser conduzida uma derivação rigorosa da equação de Boltzmann.**
>
> **Primeiro, a partir de considerações de equilíbrio, devemos fazer aumentar sem limite a densidade numérica das moléculas, N.»**

> **«Ao mesmo tempo, gostaríamos que as propriedades macroscópicas do gás permanecessem inalteradas. Para tal, fazemos m tender para zero de modo que $mN = \rho$ permaneça constante.**
>
> **A equação de Boltzmann para esferas elásticas, (2.37), possui no termo de colisão um fator σ^2/m. Se fizermos σ tender para zero a uma taxa tal que σ^2/m permaneça constante, a equação de Boltzmann mantém-se inalterada. […]**
>
> **No processo limite aqui descrito, parece provável que as soluções da equação de Liouville adquiram muitas das propriedades significativas da equação de Boltzmann.»**

Aqui, m é a massa de uma molécula, σ o seu diâmetro e ρ a densidade do gás.

No artigo do mesmo autor para o *Handbuch der Physik*[24] — *Manual de Física* —, encontramos afirmações semelhantes. A expressão *gás de Boltzmann* é aí utilizada para descrever o sistema cuja dinâmica resulta do limite acima referido.

Na literatura mais recente, o limite em que se faz tender para infinito o número de moléculas por unidade de volume N, fazendo simultaneamente tender para zero o diâmetro das moléculas, de modo que $N\sigma^2$ permaneça finito, é designado por *limite de Boltzmann-Grad*.

Este nome é extremamente apropriado porque, embora a formulação precisa do procedimento limite se deva a Grad, Boltzmann indicara que tinha em mente algo deste género, como mostram a passagem citada no final da secção anterior e as

passagens das suas lições citadas no capítulo anterior, às quais podemos acrescentar a seguinte [6, Vol. 2, Sec. 39]:

> **«Propomo-nos, portanto, encontrar as leis-limite dos fenómenos para um número infinito de moléculas por unidade de volume, na presença de forças externas, e supor depois que os fenómenos reais não se desviarão de modo apreciável desses limites.»**

Como observámos no Capítulo 4, estas afirmações deixam por vezes os físicos perplexos, pois parece-lhes estranho que Boltzmann falasse de dimensões infinitesimais e de um número infinito de moléculas por unidade de volume, quando sabia que o tamanho das moléculas, embora extremamente pequeno, é finito, e que o número de moléculas por unidade de volume, embora extremamente elevado, também é finito.

As afirmações constituem, por outro lado, uma indicação precisa de que Boltzmann compreendia plenamente que qualquer teoria estatística deve deixar espaço para flutuações, por menores que sejam; essas flutuações só podem desaparecer e dar origem a uma espécie de teoria determinista quando tomamos limites apropriados.

Voltemos aos desenvolvimentos mais recentes.

As ideias acerca da entropia estavam a mudar, sob a influência dos progressos da física e da teoria da informação. Grad, novamente, num artigo escrito em 1961[25], observa:

«Uma das razões da perplexidade que por vezes se sente perante o aparecimento inesperado do termo entropia é a superabundância de objetos que recebem esse nome.

Por um lado, existe uma vasta escolha de quantidades macroscópicas — funções de variáveis de estado — chamadas entropia; por outro, existe uma variedade de quantidades microscópicas, igualmente designadas assim, associadas ao logaritmo de uma probabilidade ou ao valor médio do logaritmo de uma densidade.

Cada um destes conceitos é adequado a uma finalidade específica.

Mais confuso, contudo, do que a falta de imaginação terminológica é o facto de vários destes conceitos distintos, diferentes tanto no significado como no valor numérico, poderem ser relevantes para o mesmo problema. [...]

Nem sempre é possível atribuir a um determinado objeto de estudo um único valor, «a sua entropia». Poderá possuir muitas entropias diferentes, todas elas úteis.

A escolha adequada dependerá dos interesses do indivíduo, dos fenómenos particulares em estudo, do grau de precisão disponível ou arbitrariamente escolhido, ou do método de descrição utilizado; e cada um destes critérios encontra-se, em larga medida, sujeito à discricionariedade do indivíduo.

A fecundidade deste conceito deve-se, em grande parte, à sua flexibilidade e multiplicidade de significados. Por outro lado, grande parte da confusão existente neste domínio pode ser atribuída à crença aparentemente unificadora — possivelmente de origem teológica! — de que existe uma única entropia.

Embora a necessidade de lidar com entropias distintas se tenha tornado convencional em algumas áreas, noutras existe uma extraordinária relutância em fazê-lo.

A conceção errada, amplamente difundida, de que existe um paradoxo na mecânica estatística clássica associado ao nome de Gibbs [ver Capítulo 7], assim como as frequentes dificuldades ligadas

> **à dicotomia clássica reversibilidade–irreversibilidade, podem ser diretamente atribuídas a esta origem.»**

Chegara-se à ideia de que a entropia, numa teoria estatística, descreve algo de qualitativo acerca do nosso conhecimento do sistema, uma medida da sua desordem. E, naturalmente, uma coisa é mais ou menos ordenada consoante o nível de descrição — e é aqui que entra a discricionariedade do indivíduo.

Este aspeto será retomado na secção seguinte.

O progresso da ciência trouxe mais do que novas ferramentas e conceitos. Por um lado, a técnica experimental passou efetivamente a permitir a observação de estados altamente ordenados e a possibilidade de inverter temporalmente um número invulgarmente elevado de partículas de um sistema, através do efeito de *eco de spin*[26], no qual um número extraordinariamente elevado de graus de liberdade pode ser efetivamente invertido no tempo.

Por outro lado, o uso de computadores eletrónicos tornou possíveis experiências numéricas em sistemas com um grande número de graus de liberdade. Entre elas encontram-se experiências invulgares, como o cálculo da quantidade H através da dinâmica molecular e o estudo do efeito da inversão temporal sobre essa quantidade.

As ideias de Boltzmann foram, naturalmente, confirmadas[27,28]. A quantidade H diminui em média — existem flutuações, devido ao número finito e até relativamente pequeno de partículas — e o

sistema alcança o equilíbrio estatístico ao fim de algumas colisões por partícula (Fig. 5.1).

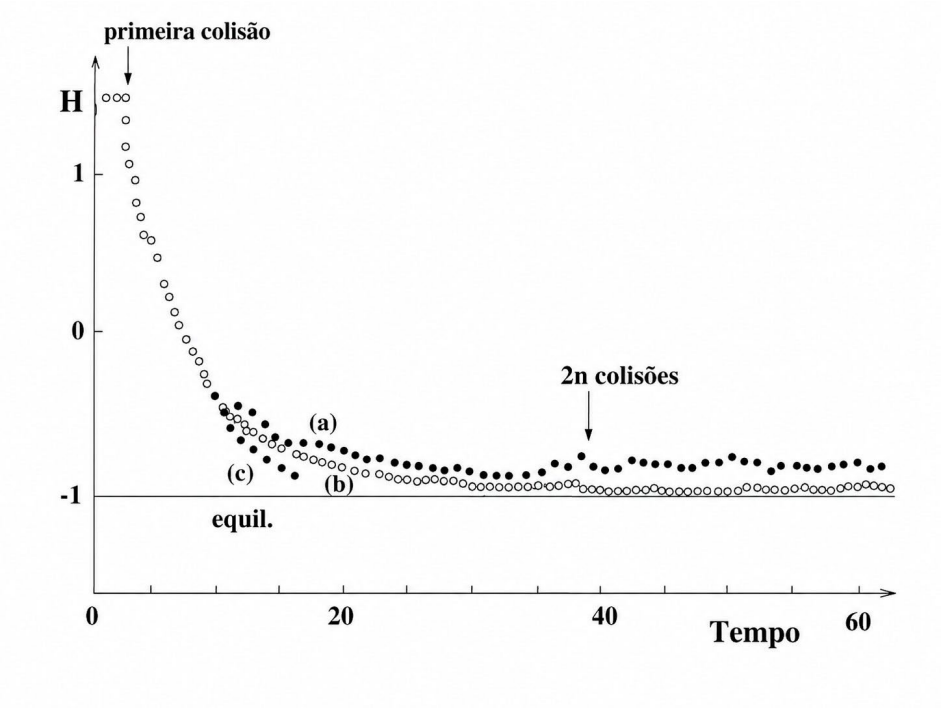


FIG. 5.1. Comportamento de H numa experiência computacional. O número total de discos é 100 no caso (a), 484 no caso (b) e 1225 no caso (c).

Se, porém, ao fim de 50 ou 100 colisões invertermos as velocidades e acompanharmos a evolução de H, verificamos que inicialmente aumenta até atingir o seu valor inicial — isto é verdadeiro com autómatos celulares modernos ou com esquemas numéricos concebidos para preservar a simetria temporal[29], mas era apenas aproximadamente verdadeiro nos cálculos originais, devido a erros de arredondamento —, começando depois novamente a diminuir de modo semelhante ao observado na ausência de inversão temporal (Fig. 5.2).

Podemos, assim, observar uma violação da Segunda Lei.

Esta circunstância, longe de entrar em conflito com a interpretação estatística, confirma-a plenamente.

Boltzmann salientara que a sua derivação da equação de evolução para a função de distribuição dependia não apenas das leis da mecânica, mas também das condições iniciais.

O facto de observarmos habitualmente um H decrescente, em vez de crescente, está relacionado com o reduzido valor da probabilidade dos dados iniciais que conduzem a um aumento de H. Entre esses estados iniciais encontram-se, contudo, aqueles que podem ser obtidos invertendo temporalmente um estado atingido pelo sistema quando evolui a partir de um estado provável.

O *eco de spin* e as experiências numéricas constituem exemplos concretos daquilo que um hipotético *«demónio de Loschmidt»*, capaz de inverter todas as velocidades moleculares, poderia fazer.

No início da década de 1970, era claro qual o teorema que se deveria tentar demonstrar:

> **«Se a distribuição das velocidades e posições das moléculas estiver inicialmente fatorizada, isto é, se a densidade de probabilidade de encontrar as N moléculas do sistema num determinado estado correspondente às posições e velocidades $x_1, \xi_1; x_2, \xi_2; \ldots; x_N, \xi_N$ for simplesmente o produto das densidades de probabilidade de encontrar a primeira molécula no estado x_1, ξ_1, a segunda no estado x_2, ξ_2, ..., a N-ésima no estado x_N, ξ_N, então a função de distribuição**

de uma partícula será, *assintoticamente, quando* N *tende para infinito e* σ *tende para zero de modo que* $N\sigma^2$ *permaneça finito*, uma solução da equação de Boltzmann; em particular, a quantidade H que lhe está associada será, nesse mesmo limite, uma função monotonicamente decrescente do tempo.»

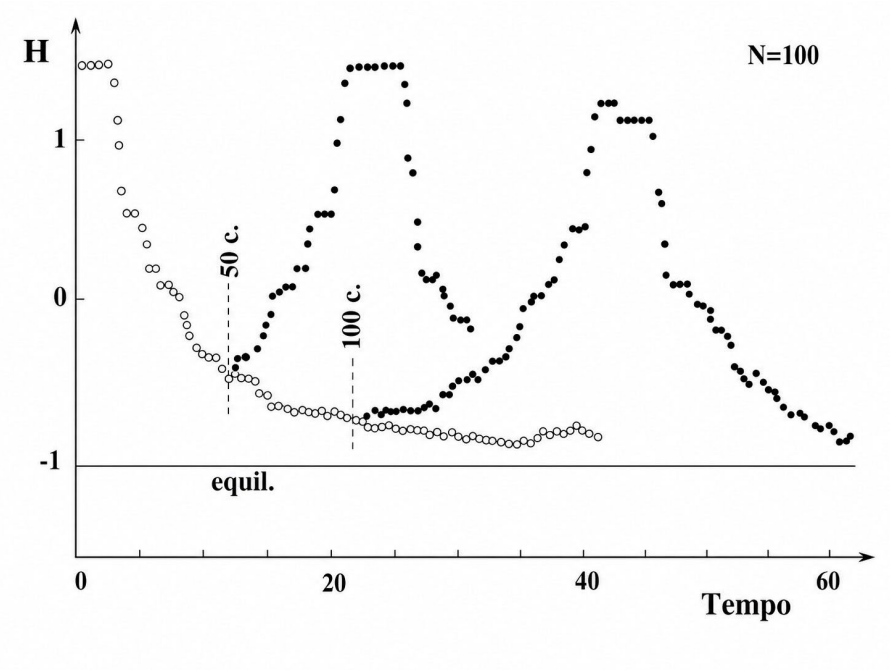


FIG. 5.2. Efeito da inversão temporal sobre o comportamento de *H* numa experiência computacional realizada com um sistema de 100 discos. Os pontos brancos correspondem a dados iniciais obtidos a partir dos da Fig. 5.1 mediante inversão das velocidades, enquanto as duas sequências de pontos negros são obtidas invertendo as velocidades após 50 e 100 colisões na solução da Fig. 5.1.

Quem tente demonstrar este resultado recorrendo às técnicas rigorosas da análise matemática percebe imediatamente que a tarefa é, pelo menos, tão difícil como demonstrar um chamado teorema de existência para a própria equação de Boltzmann, isto é, um teorema que garanta que, dado f para $t = 0$, podemos encontrar f para $t > 0$.

Mas o autor deste livro perguntou a si próprio, em 1972[30]: se o teorema for verdadeiro, não seria possível, pelo menos, verificar a sua validade supondo que todos os limites necessários existem efetivamente em algum sentido; que são suficientemente regulares para podermos operar sobre eles, em algum sentido, da maneira necessária para escrever a equação de Boltzmann; e, finalmente, que é válido um teorema de unicidade para as equações de evolução que obtemos para as funções de distribuição quando fazemos N tender para infinito?

Escreveu então um artigo no qual verificou este aspeto da questão.

O problema de justificar a equação de Boltzmann ficou essencialmente reduzido à demonstração da existência de determinados limites e da existência ou unicidade da solução de determinadas equações. *Reduzido* é, naturalmente, um verbo bastante inadequado, dada a complexidade da tarefa que enfrenta quem pretenda avançar para o passo seguinte — tarefa que permanece incompleta ainda hoje.

O. E. Lanford, contudo, percebeu que existia um passo intermédio ao nosso alcance.

Com efeito, demonstrou[31] que a derivação informal se torna rigorosa se nos limitarmos a um intervalo de tempo suficientemente curto — na realidade, muito curto à escala macroscópica, pois é da ordem de um quinto do tempo médio entre duas colisões sucessivas

de uma determinada molécula —, mas bastante suficiente do ponto de vista conceptual, uma vez que cerca de 20% das moléculas sofreram uma colisão nesse intervalo.

Graças ao trabalho de Lanford, a equação de Boltzmann é finalmente um teorema, embora tenha sido demonstrada apenas para um curto intervalo de tempo!

Os físicos tinham razão, mas, para que as suas afirmações adquirissem a força de um teorema, foi necessário tomar o limite $N \to \infty$.

Qual é a situação para tempos superiores ao tempo crítico de Lanford?

A derivação informal não revelava qualquer dificuldade associada à extensão do intervalo temporal; a restrição surgia antes da necessidade de demonstrar a existência, para intervalos temporais arbitrariamente longos, dos objetos matemáticos de que estamos a falar.

A teoria rigorosa da equação de Boltzmann começou em 1933 com um artigo de Torsten Carleman, que demonstrou um teorema de existência global e unicidade para um gás de esferas duras no chamado caso espacialmente homogéneo. O teorema foi demonstrado sob a hipótese restritiva de que os dados iniciais dependem da velocidade molecular apenas através da sua

magnitude. Esta restrição foi eliminada num livro póstumo do mesmo autor.

A teoria da existência foi ampliada por D. Morgenstern[32], que demonstrou um teorema de existência global para um gás de moléculas maxwellianas no caso espacialmente homogéneo. O seu trabalho foi depois desenvolvido por L. Arkeryd, em 1972[33].

Métodos importantes de análise desenvolvidos por H. Grad foram muito mais tarde levados à sua plena realização por autores japoneses[34,35,36,37,38].

O problema de demonstrar teoremas rigorosos acerca da equação de Boltzmann recebeu novo impulso quando se tornou clara a sua ligação a uma justificação rigorosa e globalmente válida da própria equação de Boltzmann.

Os resultados de Carleman, Morgenstern e Arkeryd referiam-se ao caso em que a solução da equação de Boltzmann não depende das coordenadas espaciais e, portanto, não se prestavam à aplicação ao problema da validade da equação de Boltzmann — porque as correlações espaciais que surgem para N finito estão igualmente presentes no caso espacialmente homogéneo.

Em 1983, contudo, Reinhard Illner e o já falecido Marvin Shinbrot[39] demonstraram um teorema de existência global, isto é, válido para um tempo arbitrariamente longo, para a equação de

Boltzmann no caso de um gás suficientemente rarefeito que se expande para o vácuo.

Quando Marvin Shinbrot apresentou este resultado ao autor, em outubro de 1983, este último chamou-lhe a atenção para o facto de a mesma técnica, com os ajustamentos apropriados e combinada com os argumentos de Lanford, dever ser aplicável ao problema de justificar a equação de Boltzmann, na mesma situação física, para tempos arbitrariamente longos.

A demonstração detalhada foi efetivamente obtida por Reinhard Illner e Mario Pulvirenti em dois artigos subsequentes[40,41].

O que falta ainda para completar a teoria?

O caso de um gás numa caixa, como o considerado por Lanford, sem qualquer restrição sobre o intervalo temporal.

Mais uma vez, as nossas esperanças dependem do teorema de existência e unicidade para a equação de Boltzmann.

Há alguns anos, o já falecido Ronald DiPerna e Pierre-Louis Lions apresentaram uma engenhosa demonstração de existência para a equação de Boltzmann[42]. Em 4 de agosto de 1994, P. L. Lions recebeu a Medalha Fields — assim chamada em homenagem ao matemático canadiano Fields, que concebeu este prémio como substituto de um inexistente Prémio Nobel da Matemática —, e o

seu trabalho sobre a equação de Boltzmann é fortemente salientado na fundamentação da escolha do comité.

Vários pormenores técnicos da demonstração de DiPerna–Lions, juntamente com o facto de o seu teorema de existência não ser acompanhado por um teorema de unicidade, tornam, no mínimo, problemática a aplicação de ideias análogas ao problema da validade da equação de Boltzmann.

Com os instrumentos matemáticos atuais, estamos mais preparados para discutir os paradoxos descritos nas secções anteriores.

Com efeito, observamos que, ao justificar a equação de Boltzmann, utilizamos as leis das colisões elásticas e a continuidade da densidade de probabilidade no impacto para exprimir as funções de distribuição correspondentes ao estado posterior à colisão em termos das funções de distribuição correspondentes ao estado anterior à colisão, e não estas últimas em termos das primeiras.

É evidente que este é o caminho correto se pretendemos utilizar as equações para prever o futuro a partir do passado, e não o contrário; é igualmente claro, contudo, que esta escolha introduz uma ligação aos conceitos quotidianos de passado e futuro, estranha à dinâmica molecular e baseada na nossa experiência macroscópica.

Quando tomamos o limite de Boltzmann-Grad, obtemos equações que descrevem o comportamento estatístico das moléculas do gás. Uma consequência marcante da nossa escolha é que a equação de Boltzmann descreve movimentos para os quais a quantidade H apresenta uma tendência para diminuir, ao passo que a escolha oposta conduziria a uma equação com sinal negativo diante do termo de colisão e, portanto, descreveria apenas movimentos com H crescente.

Devemos observar que, para derivar a equação de Boltzmann, tomamos dados iniciais especiais — embora altamente prováveis — e excluímos, assim, determinados dados especiais. Como já referido, estes dados excluídos correspondem a estados nos quais as velocidades das moléculas prestes a colidir apresentam uma correlação invulgar.

Dado que afirmamos a validade da equação de Boltzmann apenas no limite de Boltzmann-Grad, também não precisamos de nos preocupar com o paradoxo da recorrência. Com efeito, o teorema de Poincaré deixa de poder ser aplicado ao conjunto dos estados possíveis do sistema quando $N \to \infty$ e espera-se que o tempo de recorrência tenda igualmente para infinito com N, a uma taxa muito mais rápida do que o próprio N.

Uma discussão mais aprofundada deste ponto conduz-nos necessariamente ao problema da seta do tempo e à sua ligação com a expansão do Universo. Antes de o fazermos na próxima secção, devemos discutir uma objeção moderna ao trabalho de Boltzmann.

Poder-se-ia, com efeito, objetar que os átomos de hoje não são os mesmos átomos considerados por Boltzmann. Não é fácil apresentar uma discussão completa desta questão, nos seus aspetos relevantes e irrelevantes.

Mas o próprio Boltzmann tinha consciência de uma evolução do conceito de átomo e, na verdade, de toda a estrutura da física teórica. O seu ponto de vista encontra-se bem expresso nesta citação de 1899[43]:

> **«Continuará a velha mecânica, mesmo despida da metafísica, a existir nas suas características fundamentais, ou sobreviverá um dia apenas na história, substituída [...] por ideias completamente diferentes?**
>
> **Da atual teoria molecular, apesar de quaisquer acréscimos e modificações, sobreviverão ainda assim as características essenciais, ou trará o futuro, um dia, uma teoria atómica inteiramente diferente da atual; ou, contrariando a minha demonstração, descobrir-se-á um dia que a ideia de um continuum puro oferece a melhor imagem?...**
>
> **Perguntas verdadeiramente interessantes! Quase lamentamos ter de morrer muito antes de serem decididas.**
>
> **Como somos imoderados, nós, mortais! A verdadeira sorte que nos cabe é deleitarmo-nos a observar as flutuações da disputa.»**

É uma observação muito profunda. Para que soe um pouco menos triste, gostaria de recorrer novamente aos versos de Piet Hein:

Gostaria

> Gostaria de saber
> o que significa todo este espetáculo
> antes que termine.

O que significa esta citação?

Que, como Boltzmann salientou, as nossas teorias nunca constituem uma imagem definitiva do mundo e que, presumivelmente, vamos descobrindo sucessivamente diferentes camadas da realidade; uma posição filosófica profunda sobre se a matéria é contínua ou discreta poderá ser verdadeira, falsa ou até destituída de significado, dependendo da teoria que melhor sintetize as nossas conceções a uma determinada profundidade da escavação.

Este ponto de vista não dogmático foi igualmente adotado por Boltzmann nas suas lições sobre a teoria dos gases:

> **«…uma vez que a história da ciência mostra quantas vezes as generalizações epistemológicas se revelaram falsas, não poderá acontecer que a atual aversão «moderna» às representações particulares, assim como a distinção entre formas qualitativamente diferentes de energia, venha um dia a revelar-se um retrocesso?**
>
> **Quem vê o futuro?**
>
> **Demos plena liberdade a todas as direções da investigação; abaixo todo o dogmatismo, seja atomista ou antiatomista!**
>
> **Ao descrevermos a teoria dos gases como uma analogia mecânica, já indicámos, através da escolha desta expressão, quão afastados estamos do ponto de vista que pretenderia ver, na matéria visível, as verdadeiras propriedades das partículas mais pequenas do corpo.»**

Parece, contudo, que Boltzmann captou uma característica importante que parece reaparecer, sob uma forma ou outra, em diferentes níveis de profundidade.

A irreversibilidade pode surgir mesmo quando as leis fundamentais são reversíveis.

Os dados iniciais e a probabilidade são igualmente importantes.

Certamente, o futuro poderá reservar-nos alguma surpresa, como uma ligação entre a Segunda Lei e o colapso do pacote de ondas na mecânica quântica, questão amplamente discutida por Roger Penrose[44].

Faz parte da natureza da ciência especular e propor novas perspetivas, mas não devemos apressar-nos a aderir a uma ideia brilhante antes de ela ter sido cuidadosamente testada.

5. A Seta do Tempo e o Universo em Expansão

A ligação entre a irreversibilidade temporal e a Segunda Lei da Termodinâmica foi popularizada pelo célebre astrónomo inglês Sir Arthur Eddington, nas suas *Messenger Lectures — Palestras do Mensageiro —*, proferidas na Universidade Cornell em 1934[45]. Depois de se perguntar

> **«… existe, em todos os lugares e em todos os tempos do universo físico, um sinal com um braço a indicar "Para o Futuro" e outro "Para o Passado"?»**

conclui que esse sinal — a seta que nos indica a direção do tempo — é fornecido pela entropia e assenta na Segunda Lei da Termodinâmica.

Eddington — mas não Boltzmann, como vimos — não parece alimentar dúvidas de que mesmo o tratamento estatístico revelaria uma seta do tempo. O que podem dizer-nos os tratamentos matemáticos de que acabámos de falar?

À primeira vista, pareceriam confirmar a existência dessa seta, que aponta para valores crescentes da entropia e confere uma direção ao eixo temporal; mas uma análise mais cuidadosa mostra-nos que, de certo ponto de vista, isso é uma ilusão.

Com efeito, se, em vez de estudarmos o movimento molecular a partir de um determinado instante fazendo o tempo aumentar, o tivéssemos estudado fazendo o tempo diminuir, teríamos concluído que a entropia aumenta à medida que os valores da variável temporal diminuem.

Por outras palavras, as equações da dinâmica, como já sabíamos, não conseguem estabelecer uma distinção entre as duas direções ao longo do eixo temporal. Se o fizessem, teríamos um paradoxo lógico, uma vez que as próprias equações são completamente reversíveis.

E não é tratando o problema estatisticamente — isto é, ignorando parte da informação sobre o nosso gás — que podemos fazer com que as equações nos indiquem uma direção do tempo que, de outro modo, não indicariam.

Concluímos, portanto, que os teoremas demonstrados mostram apenas que, para o nosso gás, desde que os dados iniciais não pertençam a um conjunto improvável, a entropia aumenta quando t aumenta ou quando t diminui.

Uma maneira de reconciliar este resultado com a experiência seria dizer:

> **«Muito bem! Basta definir como direção de aumento do tempo aquela em que a entropia aumenta.»**

Como vimos anteriormente, foi mais ou menos isto que Boltzmann sugeriu.

Isto seria satisfatório se existisse apenas uma caixa cheia de gás no universo: seria um universo muito simples, embora bastante aborrecido.

O nosso universo é muito mais complicado. Ignorando muitas outras coisas, somos obrigados a admitir, no mínimo, que existe mais de uma caixa cheia de gás e que algumas delas poderiam indicar um aumento da entropia com o aumento do tempo, enquanto outras indicariam um aumento da entropia com a

diminuição do tempo — relativamente a um eixo orientado arbitrariamente.

Na terminologia dos filósofos do século XX, estes subsistemas são designados *sistemas-ramos*. Nesta terminologia, não seria possível alterar a direção do eixo temporal de modo que a entropia aumentasse em todos os sistemas-ramos. E um dos problemas consiste precisamente em explicar por que razão esses sistemas-ramos concordam em apresentar a mesma seta do tempo, como mostra a experiência.

Então, o que acontece?

Temos de admitir que, na realidade, esses sistemas não estão isolados, mas acoplados ao resto do universo, de modo que, mesmo quando se diz que um sistema está isolado, ele deve, na realidade, ser capaz de trocar — ou ter trocado no passado — quantidades muito pequenas de energia, por exemplo sob a forma de radiação eletromagnética e gravitacional.

O aumento da entropia poderá então ser aplicado apenas ao universo como um todo — supondo que este seja descrito por um sistema dinâmico que conduza a conclusões semelhantes às encontradas para um gás clássico — e às suas partes suficientemente isoladas, como Boltzmann indicara na sua segunda resposta a Zermelo, anteriormente citada. Mas agora a seta é a mesma para todas as partes.

Na realidade, uma vez que corpos muito distantes só podem trocar energia por radiação e observamos que a radiação tende a afastar-se em vez de chegar — paradoxo de Olbers[46] —, o universo é bastante diferente de uma caixa cheia de gás, pois não parece refletir radiação.

Isto relaciona-se com o facto de o universo estar em expansão e de a matéria se afastar da matéria com extrema rapidez. Mas o próprio fenómeno da expansão — desconhecido para Boltzmann — lança luz sobre uma direção privilegiada do tempo; e é esta, em última análise, a verdadeira seta do tempo.

Esta observação parece ter sido formulada explicitamente pela primeira vez por Thomas Gold[47].

A expansão do universo está, assim, intimamente relacionada com todos os processos físicos, até às mais diminutas escalas, e uma compreensão mais profunda das leis da física poderá permitir-nos, um dia, deduzir a expansão do universo a partir da observação de fenómenos de escala extremamente pequena.

O universo parece estar em expansão e não em contração; significará isto, porventura, que, entre as duas direções possíveis do movimento, a natureza escolheu uma delas?

Certamente que não.

Isso seria verdade se as leis naturais não fossem simétricas relativamente à inversão temporal: nesse caso, um universo em expansão seria distinguível de um universo em contração e o nosso pertenceria ao primeiro tipo. Poderíamos então perguntar por que razão não vivemos no outro tipo de universo.

Mas não é isso que acontece, e a única seta do tempo — a nível macroscópico — é fornecida precisamente por essa expansão.

Naturalmente, nada há de novo na ideia de que as leis da física são mais simétricas do que o universo ao qual se aplicam.

Embora todos os sistemas inerciais sejam equivalentes, tanto segundo a mecânica de Galileu e Newton como segundo a relatividade restrita de Einstein, é sempre possível encontrar um sistema privilegiado definido pelo facto de, a partir dele, o observador ver uma expansão isotrópica do universo em seu redor.

E a temperatura tornou-se uma pista fundamental para a maioria das teorias modernas das partículas elementares.

Assim, as leis da física fornecer-nos-iam dois universos, simétricos um do outro relativamente ao tempo; não faz sentido perguntar por que razão nos encontramos num em vez de no outro, porque não podem ser distinguidos.

O mesmo raciocínio, como observa Gold, pode ser aplicado à simetria entre matéria e antimatéria: um mundo de antimatéria é indistinguível de um mundo de matéria.

Quando escreveu isto, a violação da simetria entre matéria e antimatéria[48] ainda não tinha sido descoberta; verifica-se apenas a combinação dessa simetria com a simetria temporal.

Isto é ainda mais satisfatório do ponto de vista conceptual, porque apenas dois universos são possíveis[49]: um difere do outro pela distinção entre matéria e antimatéria e pela direção do tempo, mas ambos são indistinguíveis.

As simetrias das leis da física são precisamente as necessárias para descrever um único universo observável.

Neste ponto, torna-se inevitável perguntarmo-nos por que razão, subjetivamente, temos tanta certeza de que o tempo «realmente passa» numa direção e não na outra.

Com leis físicas simétricas relativamente à inversão temporal, podemos, afinal, prever o presente a partir do conhecimento do futuro tão bem como a partir do conhecimento do passado.

Por que razão, então, passado e futuro são tão diferentes para todos nós?

Por que não pensamos na evolução em direção ao passado, em vez de ao futuro, utilizando as leis da física?

Por que consideramos a informação acerca do passado como completamente definida, enquanto, como escreveu um poeta anónimo do Renascimento — provavelmente Lourenço, o Magnífico —, *del doman non v'è certezza* («do amanhã não há certeza»)?

Por que pensamos que o estado de um sistema hoje é a causa do seu estado amanhã e não do seu estado ontem?

Do estudo de sistemas complexos — como um gás — temos de concluir que estamos apenas perante uma precisão enormemente maior na previsão, a nível macroscópico, do futuro — abstraindo de flutuações estatísticas pouco significativas. Prever o passado seria como tentar determinar em que posição se encontrava um dado no instante em que foi lançado, sabendo apenas que repousa num certo ponto da mesa e apresenta a face com seis pontos.

E nós próprios estamos orientados temporalmente: somos sistemas ainda mais complexos, tão complexos que, para nós, essa precisão de natureza puramente estatística na previsão do futuro, efetuada na ausência de informação detalhada sobre os dados, aproxima-se da certeza absoluta, desde que aceitemos a mesma falta de detalhe nos resultados da nossa previsão.

Note-se ainda que o termo *reversível* — relativamente a uma inversão temporal — possui diferentes significados na literatura

matemática; uma discussão detalhada deste ponto pode ser encontrada num artigo de R. Illner e H. Neunzert[50].

Talvez não seja deslocado comentar aqui uma afirmação frequentemente feita, mesmo em livros muito recentes — ver[51] e Secção 6 deste capítulo —, segundo a qual nenhum tipo de irreversibilidade pode decorrer, através de matemática correta, da dinâmica analítica de um sistema conservativo e, por conseguinte, alguma hipótese da teoria cinética deve contradizer a dinâmica analítica.

Deveria ser claro que não se introduz uma nova hipótese; o que se faz é estudar propriedades assintóticas de um sistema conservativo no limite de Boltzmann-Grad.

Existem, aliás, modelos que podem ser utilizados para ilustrar a natureza dos paradoxos e o significado matemático do crescimento da entropia, mesmo sem recorrer a um computador.

Talvez o mais simples seja um modelo de ampulheta (Apêndice 5.4).

Uma ampulheta é bastante complicada do ponto de vista mecânico, mas podemos fornecer uma descrição simplificada do seu funcionamento ignorando a energia, a quantidade de movimento, etc., dos grãos de areia e prestando atenção apenas ao número de grãos existentes numa das duas ampolas do instrumento.

O mundo de uma ampulheta possui um princípio e um fim.

O princípio ocorre quando a colocamos sobre uma mesa, e o fim quando todos os grãos se encontram na ampola inferior.

Habitualmente, no início, todos os grãos de areia encontram-se na ampola superior, mas podemos imaginar condições iniciais diferentes.

Alguém que vire a ampulheta ao contrário, trocando assim as posições das duas ampolas tão rapidamente que, durante a operação, nenhum grão passe pelo pequeno orifício que as separa, executa uma operação de inversão temporal, enquanto o «pequeno universo» em consideração pode encontrar-se em qualquer estado.

Assim, o paradoxo de Loschmidt ocorre diante dos nossos olhos.

É evidente que o paradoxo de Zermelo não surge neste modelo, nem surgem flutuações.

O nosso modelo conta, portanto, apenas metade da história, mas é ainda assim bastante instrutivo; em particular, as nossas conclusões — ver Apêndice 5.4 — serão diferentes das do livro acima citado e estarão de acordo com os argumentos de Boltzmann discutidos nesta secção e nas anteriores.

6. A Irreversibilidade é Objetiva ou Subjetiva?

A seta do tempo é um tema envolto numa atmosfera de mistério, popularizada pela ficção científica através da possibilidade de viagens no tempo.

Este conceito adquiriu uma aura de respeitabilidade científica graças a um artigo de Kurt Gödel[52].

Não apenas a viagem ao futuro — consequência da Teoria da Relatividade Restrita —, mas também a viagem ao passado é teoricamente possível.

O fundamento desta provocadora perspetiva encontra-se na descoberta, por Gödel, de determinadas soluções das equações de campo da Relatividade Geral que descrevem mundos nos quais existem cadeias causais fechadas.

O próprio Gödel afirma:

> **«[…] realizando uma viagem de ida e volta numa nave-foguete, é possível, nesses mundos, viajar para qualquer região do passado, do presente e do futuro e regressar novamente, exatamente como noutros mundos é possível viajar para regiões distantes do espaço.»**

Existe igualmente uma vasta literatura filosófica sobre a assimetria passado–futuro do tempo.

Como salientámos anteriormente, não existe qualquer diferença intrínseca entre as duas direções do tempo nas equações da mecânica clássica, mas isso não contradiz os resultados de Boltzmann.

Esta secção possui sobretudo um caráter filosófico. Como tal, talvez devesse estar incluída no Capítulo 10, dedicado às conceções filosóficas de Boltzmann.

O facto é que o próprio Boltzmann nunca escreveu sobre as notáveis consequências filosóficas que podem ser extraídas do seu teorema H e, mais geralmente, da interpretação probabilística dos processos irreversíveis.

Os filósofos do século XX, contudo, foram profundamente estimulados por este tema.

Embora Boltzmann se tivesse esforçado muito por clarificar as suas conceções acerca da irreversibilidade, é preciso admitir que não conseguiu orientar a maioria dos filósofos e cientistas para a verdadeira questão da assimetria temporal da termodinâmica.

Boltzmann identificou essa questão como sendo a de explicar por que razão a entropia do universo era tão baixa no passado e continua ainda tão baixa quando comparada com o seu valor de equilíbrio.

E esta é uma questão tipicamente cosmológica.

Com efeito, o teorema H e a própria equação de Boltzmann só podem ser obtidos à custa de uma restrição dos valores iniciais.

Explicar por que razão esses valores iniciais são adequados para calcular o futuro e não o passado só é possível introduzindo argumentos antropocêntricos, que podem ir desde as nossas conceções de passado e futuro — o que soa a postular a irreversibilidade que desejamos demonstrar — até ao modo como manipulamos aparelhos macroscópicos.

Um dos primeiros e mais rigorosos tratamentos filosóficos do problema da irreversibilidade é o de Hans Reichenbach[53].

Começa por apresentar uma definição clara do problema da assimetria temporal. Considera primeiro o caso de uma ordem simétrica numa linha:

> **Quando dizemos que uma linha, embora ordenada serialmente, não possui direção, queremos dizer que não existe maneira de distinguir estruturalmente a direita da esquerda, a relação da sua conversa.**
>
> **Para dizer qual das direções queremos chamar «esquerda», temos de apontar para o diagrama; ou podemos atribuir nomes aos pontos e indicar as direções escolhidas através desses nomes.**
>
> **Se tivéssemos decidido chamar «direita» ao que chamámos «esquerda», e vice-versa, não notaríamos qualquer diferença estrutural; isto é, a relação *à esquerda de* possui as mesmas propriedades estruturais que a relação *à direita de*.**

Depois de observar que isto não sucede no continuum dos números reais negativos e positivos, onde o produto introduz uma

diferença — o produto de dois números positivos é positivo, mas o produto de dois números negativos também é positivo —, Reichenbach prossegue:

> **Aplicando estes resultados ao problema do tempo, verificamos que o tempo é habitualmente concebido como possuindo não apenas uma ordem, mas também uma direção.**
>
> **A relação *anterior a* é considerada do mesmo tipo que a relação *menor que*, e não como uma relação sem direção, como *à esquerda de*.**
>
> **Isto significa que acreditamos que a relação *anterior a* difere estruturalmente da sua conversa, a relação *posterior a*.**

Mais tarde, define «o futuro» como a direção temporal de aumento da entropia na maioria dos sistemas quase isolados — os «sistemas-ramos» — e argumenta do seguinte modo:

> **Suponhamos que encontramos na areia vestígios de pegadas, um pouco suavizados pelo vento, mas ainda reconhecíveis como impressões de pés humanos.**
>
> **Concluímos, a partir deste «registo», que num instante anterior um homem caminhou sobre a areia, produzindo assim as pegadas.**
>
> **Qual é o esquema lógico desta inferência?**
>
> **As diferentes disposições dos grãos de areia podem ser classificadas em estados mediante regras simples. [...]**
>
> **Seria incorreto supor que todas as disposições da areia são equiprováveis. [...]**
>
> **O estado representado pelas pegadas é um estado altamente ordenado, ao passo que uma superfície lisa é um estado desordenado; [...] e perguntamos: como podemos explicar a presença deste estado ordenado? [...]**

> **A resposta é [...] que supomos que o estado observado é produto de uma interação, isto é, preferimos uma interpretação segundo a qual o sistema não esteve isolado no passado.**
>
> **E, tal como na estatística termodinâmica, esta inferência baseia-se numa probabilidade relativa a muitos sistemas, por oposição a uma probabilidade relativa a um único sistema.**

Reichenbach estabelece então uma ligação entre este problema e um dos problemas fundamentais da filosofia: a causalidade.

Observe-se que, embora os conceitos de causa e efeito sejam utilizados com enorme frequência na vida quotidiana, tornam-se misteriosos na ciência devido ao facto, já familiar, de as leis fundamentais serem simétricas no tempo.

Na física — pelo menos na física clássica —, se um fenómeno B se segue inevitavelmente a outro fenómeno A, não podemos dizer, em rigor, que A causa B; poderíamos igualmente dizer que B causa A, dado que não existe diferença objetiva entre passado e futuro.

Os processos irreversíveis reintroduzem uma ordem temporal, mas, segundo Boltzmann, esta é apenas uma característica macroscópica baseada em argumentos probabilísticos.

Voltemos a Reichenbach. Diz ele:

> **[...] o exemplo das pegadas ajuda-nos também a analisar o significado da explicação causal.**

> Uma explicação em termos de causas torna-se necessária quando encontramos um sistema isolado que apresenta um estado de ordem muito improvável na história do próprio sistema.
>
> Supomos então que o sistema não estava isolado em instantes anteriores: a explicação apresenta a ordem presente como consequência de uma interação passada.
>
> A ocorrência, que de outro modo seria improvável, é assim apresentada como provável. [...]
>
> Chegamos, portanto, à seguinte explicitação dos termos causa e efeito: a causa é a interação situada na extremidade inferior do ramo percorrido por um sistema isolado que apresenta ordem; e o estado ordenado é o efeito.
>
> [...] Com efeito, a origem do conceito de causa deverá presumivelmente ser procurada em experiências nas quais o homem se confrontou com estados inesperados de macro-ordem que estimularam a sua imaginação a postular causas passadas. [...]

Assim, a explicação de estados invulgarmente ordenados exige a redução da ordem à interação.

E é aqui que Reichenbach observa a ligação com o conceito de entropia:

> É um facto empírico que, em todos os sistemas-ramos, a entropia aumenta na mesma direção.
>
> Por esta razão empírica, a convenção de definir o tempo positivo através do crescimento da entropia é inseparável da aceitação da causalidade como método geral de explicação. [...]
>
> Se alguém argumentar que é uma questão de convenção escolher como direção do tempo aquela em que a entropia aumenta, essa conceção não pode ser considerada falsa.

> **Mas não deve cometer o erro frequentemente associado a outras formas de convencionalismo: o erro de ignorar o conteúdo empírico associado à utilização dessa convenção.**

Por que conhecemos o passado e não o futuro?

Eis a resposta de Reichenbach:

> **«A afirmação de que o passado pode ser registado, enquanto o futuro não pode, traduz-se na seguinte afirmação estatística: *estados isolados de ordem são sempre estados posteriores à interação, nunca estados anteriores à interação*.»**

Reichenbach observa também que, quando as correlações entre dois acontecimentos situados em pontos diferentes do espaço não podem ser explicadas por uma ligação causal direta, verifica-se que esses acontecimentos estão correlacionados com um terceiro acontecimento — a sua «causa comum» — situado no passado comum de ambos.

Esta estrutura, manifestamente assimétrica, é habitualmente designada *assimetria da bifurcação*.

Com efeito, os três acontecimentos encontram-se inseridos numa cadeia de acontecimentos em forma de V, determinada pelas leis físicas, mas não têm necessariamente de estar inseridos num padrão em forma de Λ — neste diagrama, o tempo decorre evidentemente para cima.

Existe, assim, sempre um acontecimento antecedente característico — situado no vértice do diagrama em V —, mas não é necessário existir um acontecimento subsequente característico — situado no vértice do diagrama em Λ.

Duas garrafas de uma bebida podem, por exemplo, ser indistinguíveis mesmo que nunca tenham estado no mesmo lugar ao mesmo tempo; a sua «causa» comum é a fábrica onde foram produzidas ou, ainda mais remotamente, o designer das formas, rótulos e tampas que possuem em comum.

A linha de pensamento extremamente engenhosa de Reichenbach foi contestada por outros autores.

Assim, Mackie[54] sustenta que extraímos a irreversibilidade da causalidade, e não o contrário; Earman[55] afirma que a assimetria do conhecimento deriva da assimetria causal e que nenhuma delas tem muito a ver com a entropia; von Wright[56] argumenta que a orientação temporal da causalidade tem origem na nossa capacidade de manipular o futuro; Salmon[57] sugere que a explicação deveria ser definida como especificação de causas.

Segundo Horwich[58], este notável desacordo acerca das origens dos fenómenos temporalmente assimétricos e da sua interdependência deve-se à incapacidade de reconhecer e acomodar as exigências de uma explicação abrangente.

O próprio Horwich tenta evitar essa deficiência considerando uma ampla rede conceptual.

A sua teoria sustenta que o próprio tempo não possui direcionalidade nem assimetria intrínsecas.

No que respeita à entropia, a sua explicação concorda parcialmente com os argumentos apresentados neste capítulo e com Reichenbach.

Em particular, embora defenda a ideia de Reichenbach contra a objeção de Earman, Horwich não concorda com ele quanto à ideia de que o nosso conceito de futuro se reduza a alguma relação entrópica.

Horwich também não partilha as críticas de Mackie e von Wright.

Sublinha um único facto físico do qual dependeriam todas as assimetrias: a *assimetria da bifurcação*, introduzida originalmente por Reichenbach e elucidada por Salmon.

Especula ainda sobre quais as condições cosmológicas que poderiam explicá-la — termodinâmica, tendência espontânea da ordem para a desordem, universo em expansão —, mas, como ele próprio diz, essa é verdadeiramente uma questão da física.

O seu tratamento pode acomodar qualquer teoria física que forneça uma origem única para a assimetria da bifurcação, como a esboçada na secção anterior.

Devemos salientar que o trabalho de Reichenbach e dos outros filósofos que temos vindo a citar está, em grande medida, de acordo com o tratamento apresentado neste capítulo, desde que nos limitemos ao mundo macroscópico e não pretendamos aplicar esses argumentos a um sistema constituído por poucas moléculas.

Devemos também discutir alguns conceitos fundamentais introduzidos por filósofos que talvez possuam valor se forem corretamente compreendidos num determinado contexto, mas que se tornam errados ou, pelo menos, inúteis quando utilizados em explicações científicas.

Algumas dessas ideias penetraram, infelizmente, em determinados círculos científicos.

São particularmente perigosas porque, graças a livros de sucesso dirigidos ao grande público e a artigos de jornal, muitas pessoas são levadas a acreditar que essas ideias erradas constituem defeitos da teoria de Boltzmann e que foram descobertas novas conceções capazes de corrigir esses defeitos.

Evitaremos aqui discutir as conceções de Bergson acerca do tempo, ainda muito citadas[59,60,61] — mesmo depois da descoberta do ADN! —, que conduzem à ideia de que vida e matéria são dois

conceitos opostos, uma vez que a segunda pode ser compreendida pela razão e a primeira, alegadamente, apenas pela intuição.

Essas conceções poderão ser perfeitamente aceitáveis quando aplicadas aos sentimentos pessoais de um ser vivo, mas estão completamente deslocadas em livros que pretendam explicar conceções científicas.

Passemos agora à crítica de Popper à conceção de Boltzmann de uma seta do tempo definida através do aumento da entropia.

Popper poderá ter sido induzido em erro por afirmações de cientistas como Heisenberg e Born, corretas quando devidamente interpretadas.

O primeiro, ignorando Boltzmann, afirmou[62]:

> **Gibbs foi o primeiro a introduzir um conceito físico que só pode ser aplicado a um objeto quando o nosso conhecimento desse objeto é incompleto.**
>
> **Se, por exemplo, fossem conhecidos o movimento e a posição de cada molécula de um gás, deixaria de fazer sentido continuar a falar da temperatura do gás.**

Born escreveu:

> **«A irreversibilidade é, portanto, uma consequência da introdução explícita da ignorância nas leis fundamentais.»[63]**

Não surpreende, assim, encontrar a seguinte frase de Popper[64]:

> **É evidentemente absurdo acreditar que moedas caiam ou moléculas colidam de modo aleatório porque desconhecemos as condições iniciais, e que se comportariam de outro modo se algum demónio nos revelasse o seu segredo: não é apenas impossível, é absurdo explicar frequências estatísticas objetivas através de ignorância subjetiva.**

Surpreendentemente, porém, na página seguinte apresenta aquilo a que chama

> **«uma explicação probabilística objetiva dos processos irreversíveis»**

que não é muito diferente da de Boltzmann.

Noutro livro[65], depois de afirmar que

> **«o comportamento estranhamente regular das sequências estatísticas permanece, para o determinista, em última análise *irredutível e inexplicável*»,**

inventou uma «propensão» bastante obscura para interpretar probabilidades.

Talvez seja injusto citar estas passagens fora do contexto, mas esta é a impressão que um cientista recebe ao ler textos filosóficos.

Talvez se trate de um problema de linguagem; mas, nesse caso, deveria ser cuidadosamente explicado.

Como veremos no Capítulo 10, Popper admirava a filosofia de Boltzmann, mas era muito crítico quanto à sua interpretação da seta do tempo, que classificava como «idealista».

Na realidade, a ideia de uma grande flutuação pode ser criticada, mas Boltzmann não dispunha de outra alternativa. A Relatividade Geral ainda estava por surgir e as ideias acerca da cosmologia eram extremamente rudimentares.

Contudo, não é esta a crítica formulada por Popper. Diz ele[66]:

> **Penso que a ideia de Boltzmann é assombrosa na sua audácia e beleza. Mas penso também que é completamente insustentável, pelo menos para um realista.**
>
> **Classifica a mudança unidirecional como uma ilusão. *Isto transforma a catástrofe de Hiroshima numa ilusão*.**
>
> **Assim, transforma o nosso mundo numa ilusão e, com ele, *todos os nossos esforços para descobrir mais acerca do mundo*.**
>
> **É, portanto, autodestrutiva — como todo o idealismo.**
>
> **A hipótese idealista *ad hoc — para esse efeito —* de Boltzmann entra em conflito com a sua própria filosofia realista e quase apaixonadamente anti-idealista, e com o seu desejo apaixonado de conhecer.**

Parece existir aqui uma confusão — não pouco frequente — entre idealismo e antropocentrismo.

Este é, de facto, um aspeto muito importante: devemos distinguir entre as leis da natureza e a nossa maneira de falar e sentir.

Esta última é perfeitamente respeitável, aceitável e justificada, desde que não seja utilizada em argumentos científicos.

Assim, quando um astrónomo diz:

«Amanhã, o Sol nascerá às 6h23»,

ninguém pensará que é adepto do sistema ptolomaico.

Trata-se de uma formulação abreviada de algo que poderia ser expresso em termos científicos rigorosos.

Quando passamos aos sentimentos e aos acontecimentos históricos, as coisas tornam-se ainda mais complicadas.

Um objetivo importante da filosofia da ciência deveria consistir precisamente em reconciliar as nossas conceções intuitivas, provenientes da vida quotidiana, com as conclusões objetivas dos cientistas.

Com efeito, as nossas conceções comuns são frequentemente «ilusões» do ponto de vista das leis científicas.

Boltzmann deu um grande passo no sentido de clarificar a diferença entre o tempo físico e o tempo da vida quotidiana — que se aproxima mais ou menos do tempo da termodinâmica, mas não do tempo da mecânica.

Como sucede com todas as grandes explicações, a contribuição de Boltzmann deslocou o problema para a necessidade de explicar outra coisa, mas representou certamente um enorme progresso na nossa compreensão das diferentes conceções do tempo.

Outra crítica de Popper[67] mostra que possuía uma compreensão deficiente da mecânica estatística: afirma, com efeito, que o movimento browniano constitui um problema sério para a Segunda Lei.

Esta é uma afirmação muito estranha quando feita em 1958, oitenta anos depois de Maxwell[68] ter escrito:

> **Consequentemente, a segunda lei da termodinâmica é continuamente violada — e em grau considerável — em qualquer grupo suficientemente pequeno de moléculas pertencentes a um corpo real.**

À medida que aumenta o número de moléculas do grupo, os desvios relativamente à média do conjunto tornam-se menores e menos frequentes; e quando o número aumenta até que o grupo inclua uma porção sensível do corpo, a probabilidade de ocorrer, num número finito de anos, uma variação mensurável

relativamente à média torna-se tão pequena que pode ser considerada praticamente impossível.

Mas P. K. Feyerabend foi ainda mais longe do que Popper.

No seu popular livro *Contra o Método*[69], inventou um *perpetuum mobile* utilizando uma única molécula e explicou que o movimento browniano demonstra que a Segunda Lei está errada.

Isto é, naturalmente, conhecido desde Maxwell e Boltzmann — se a Segunda Lei for aplicada aos átomos e não aos objetos macroscópicos.

A discussão da parte anterior desta secção possui vários pontos de contato com um artigo recente de J. Bricmont[70], particularmente dedicado a esclarecer diversas confusões existentes na literatura de divulgação acerca do caos, determinismo, seta do tempo, entropia e papel da probabilidade na física.

Recomenda-se este artigo como estudo detalhado e crítica de algumas conceções atuais acerca da irreversibilidade, tal como são apresentadas em dois livros acima citados.

Seguiram-se-lhe dois pequenos artigos: um[71] contendo as objeções de Ilya Prigogine a[70], e outro[72] com a resposta de Bricmont.

Os principais aspetos da questão reduzem-se a problemas terminológicos.

Já assinalámos que existem várias definições possíveis de irreversibilidade.

Em particular, é verdade que, para a irreversibilidade habitual da experiência quotidiana, são necessários dois ingredientes: um número extremamente elevado de objetos minúsculos — átomos ou moléculas — e dados iniciais apropriados.

Poderá existir alguma confusão quanto ao papel da interação.

As forças intermoleculares podem aumentar ou diminuir a tendência para o comportamento irreversível, consoante sejam predominantemente repulsivas — como num gás — ou atrativas — como num sólido.

Como observa Bricmont, Prigogine, com o seu estilo brilhante, escreve frases que podem soar apelativas a filósofos e leigos — e, infelizmente, também a alguns cientistas —, mas deixam perplexos os cientistas bem informados.

Ou as suas afirmações são tomadas literalmente, e então estão erradas; ou são reinterpretadas de forma adequada e então exprimem ideias correntes de maneira confusa.

7. Observações Finais

Esta secção foi incluída para resumir as conceções do autor, que ao longo deste capítulo surgiram misturadas com outros pontos de vista.

Parece claro que Boltzmann conseguiu captar a essência da Segunda Lei sob forma matemática.

Maxwell antecipara essa essência em termos físicos, mas não vislumbrara a possibilidade de a exprimir através de equações. Talvez pensasse que isso fosse impossível.

É mérito eterno de Ludwig Boltzmann ter descoberto aquilo que Maxwell deixara por realizar e ter dedicado toda a sua vida ao desenvolvimento de novas ideias e interpretações da sua descoberta.

Foi um lento processo de clarificação num ambiente cada vez mais hostil — isto aplica-se à Alemanha e à França, mas não à Grã-Bretanha, onde até as críticas foram sempre amistosas.

A impossibilidade de observar fenómenos macroscópicos que decorram ao contrário daqueles que efetivamente observamos deve-se, em última análise, ao enorme número de moléculas presentes mesmo em volumes macroscopicamente pequenos.

O artifício técnico de tomar o limite de Boltzmann-Grad é útil para eliminar flutuações que só podem desempenhar um papel em volumes extremamente pequenos ou durante períodos incrivelmente longos, completamente para além das possibilidades da observação humana.

Salientámos também que, mesmo no limite de Boltzmann-Grad, não podemos demonstrar que, ao fim de um determinado tempo, moléculas inicialmente separadas e com propriedades diferentes tenham necessariamente de ficar uniformemente misturadas, qualquer que seja a distribuição inicial dos estados.

É apenas porque existem muito mais distribuições uniformes do que não uniformes que a distribuição dos estados se tornará uniforme ao longo do tempo.

Não se pode, portanto, demonstrar que, quaisquer que sejam as posições e velocidades iniciais das moléculas, a distribuição tenha necessariamente de se tornar uniforme após um longo período; pode apenas demonstrar-se que infinitamente mais estados iniciais conduzirão, ao fim de um determinado tempo, a um estado uniforme do que a um estado não uniforme.

O comportamento irreversível não é, portanto, resultado do limite de Boltzmann-Grad.

Temos de introduzir dados iniciais adequados.

Nas palavras de Boltzmann:

> **«Uma vez que nas próprias equações diferenciais não existe absolutamente nada de análogo à segunda lei da termodinâmica, esta só pode ser representada mecanicamente mediante hipóteses relativas às condições iniciais.» [p. 170]**

Os paradoxos ensinam-nos apenas como construir os estados iniciais altamente improváveis que conduzem efetivamente, ao fim de certo tempo, a uma distribuição muito não uniforme.

Os novos factos descobertos no século XX favorecem todos o ponto de vista de Boltzmann.

Hoje sentimos que deve existir uma ligação entre a Segunda Lei e a expansão do Universo; Boltzmann foi o primeiro a salientar, na sua segunda resposta a Zermelo, que eram necessários argumentos cosmológicos para explicar o facto de os dados iniciais constituírem apenas um subconjunto de todos os concebíveis.

Fê-lo, naturalmente, recorrendo à física do seu tempo.

Não podemos censurá-lo por não conhecer a Relatividade Geral!

Evitámos falar da teoria quântica, com exceção de uma referência às ideias de Roger Penrose acerca do aspeto mais misterioso da mecânica quântica: o colapso do pacote de ondas.

Este fenómeno ocorre precisamente durante uma medição, isto é, na interação entre um objeto microscópico e um objeto macroscópico — o aparelho de medição.

É a única característica irreversível da mecânica quântica e a única estranha às equações fundamentais desta teoria, que são perfeitamente reversíveis no tempo.

Parece necessário investigar mais profundamente este tema.

Uma possibilidade consiste em atribuir a aparente irreversibilidade ao grande número de graus de liberdade do sistema global — o sistema microscópico sobre o qual efetuamos a medição e o instrumento de medição —, aplicando-se então um argumento típico de Boltzmann; ver[73] e as referências aí citadas.

Se aceitarmos, porém, este tipo de conclusão, a função de onda da mecânica quântica descreve apenas o nosso conhecimento acerca do sistema e não o estado do próprio sistema, do mesmo modo que a equação de Boltzmann nada nos diz acerca do estado efetivo do sistema, mas apenas algo sobre os resultados prováveis de uma medição.

Devemos citar igualmente o notável livro recente do filósofo H. Price[74], que resume as discussões e dificuldades anteriores relativas à seta do tempo e defende o ponto de vista de que devemos levar muito mais a sério a simetria temporal fundamental.

O autor apresenta, assim, uma nova proposta para evitar o problema do colapso do pacote de ondas.

É, portanto, surpreendente verificar que existe uma literatura abundante, inclusive dirigida ao grande público [59, 60, 75[75]], que sustenta que, sim, Boltzmann viu corretamente a questão, mas que precisamos da investigação moderna para compreendê-la corretamente.

E essa investigação moderna não consiste nas ainda escassas demonstrações matemáticas dos argumentos físicos de Boltzmann [31, 38, 40, 41], mas antes em argumentos confusos acerca de fenómenos caóticos.

CAPÍTULO 6

A Relação de Boltzmann e a Interpretação Estatística da Entropia

1. A Interpretação Probabilística da Termodinâmica

Como vimos, Boltzmann utilizou pela primeira vez argumentos probabilísticos na sua resposta à objeção de Loschmidt; até então, embora mencionasse a probabilidade nos seus artigos, parecia considerar que a função de distribuição constituía uma maneira de utilizar as técnicas da análise matemática para contar os números efetivos de moléculas, sem que os seus argumentos contivessem qualquer hipótese probabilística oculta.

A este respeito, podemos citar a célebre frase retirada das conclusões da primeira parte do seu artigo fundamental[1], analisado em detalhe nos dois capítulos anteriores:

> **«Ficou assim rigorosamente demonstrado que, qualquer que seja a distribuição inicial da energia cinética, no decurso de um tempo muito longo ela deverá sempre, necessariamente, aproximar-se daquela encontrada por Maxwell.»**

Como procurámos mostrar nos capítulos anteriores — e nos respetivos apêndices —, as suas afirmações são, na realidade,

verdadeiras apenas quando, tomando um limite adequado, as flutuações estatísticas desaparecem; além disso, a probabilidade desempenha um papel importante na exclusão de determinados dados iniciais.

Nenhum destes problemas era evidente no artigo inicial de Boltzmann. Contudo, como observou M. Klein[2], quando respondeu a Loschmidt cinco anos mais tarde[3], Boltzmann não indicou que tivesse alterado o seu ponto de vista nem que tivesse aprofundado a compreensão do assunto em consequência das reflexões suscitadas pela objeção que lhe fora apresentada; comportou-se como se estivesse simplesmente a reelaborar as suas antigas ideias.

Na realidade, estava a admitir que não se pode demonstrar que a entropia aumente «necessariamente» e que, por conseguinte, o equilíbrio seja atingido, uma vez que — como afirmou numa passagem de um artigo, citada no capítulo anterior — isto

> **«é, na realidade, uma consequência da teoria das probabilidades, pois qualquer distribuição não uniforme dos estados, por mais improvável que seja, continua a não ser absolutamente impossível».**

A objeção de Loschmidt apenas tornara mais claro do que nunca

> **«quão intimamente ligadas estão a segunda lei e a teoria das probabilidades».**

E, observando que a improbabilidade de determinados estados — como aqueles que conduzem a uma diminuição da entropia — os torna praticamente impossíveis, Boltzmann afirma:

> **«Poder-se-ia até calcular, a partir dos números relativos das diferentes distribuições de estados, as respetivas probabilidades, o que poderia conduzir a um método interessante para o cálculo do equilíbrio térmico.»**

Esta observação é desenvolvida alguns meses mais tarde noutro artigo, do qual trataremos já de seguida.

Devemos, contudo, começar por salientar que, embora Boltzmann já tivesse começado a sugerir o importante papel da probabilidade em 1871[4], a prioridade em sublinhar a necessidade de uma interpretação estatística da Segunda Lei deve certamente ser atribuída a Maxwell, devido à sua invenção do demónio que hoje leva o seu nome[5,6], como referimos no Capítulo 3.

A este respeito, podemos também citar uma carta dirigida a John William Strutt — mais tarde Lord Rayleigh[7] —:

> **«A 2.ª lei da termodinâmica possui o mesmo grau de verdade que a afirmação de que, se despejarmos no mar um copo cheio de água, não conseguiremos retirar novamente do mar exatamente o mesmo copo de água.»**

2. Utilização Explícita da Probabilidade Num Gás com Energias Discretas

A observação feita no artigo, acima referida [3], deu origem a uma extensa memória[8], que pode ser considerada o ponto culminante dos estudos de Boltzmann sobre a relação entre a Segunda Lei e o cálculo das probabilidades.

Trata-se, com efeito, do primeiro artigo em que declara explicitamente que a entropia constitui uma medida da probabilidade de um estado e que a Segunda Lei se reduz à afirmação de que a evolução natural decorre de estados improváveis para estados mais prováveis.

O texto original desta memória é claro e sugestivo. Boltzmann enuncia a ideia que pretende utilizar nos seguintes termos:

> **O estado inicial de um sistema será, na maioria dos casos, um estado não muito provável, e o sistema tenderá sempre para estados mais prováveis, até atingir o estado mais provável, isto é, o estado de equilíbrio termodinâmico.**

Se aplicarmos isto à segunda lei da termodinâmica, podemos identificar a quantidade habitualmente chamada entropia com a probabilidade do estado correspondente.

Consideremos então um sistema de corpos que se encontra isolado [...]. Numa transformação deste género, devido à segunda lei da termodinâmica, a entropia total do sistema só pode aumentar.

Na nossa interpretação atual, isto não significa outra coisa senão que a probabilidade do estado global dos corpos que constituem o sistema deve aumentar continuamente: o sistema só pode passar de um estado para outro mais provável.

Boltzmann considera, naturalmente, o caso mais simples: um gás encerrado num recipiente com paredes que refletem especularmente e, para evitar as dificuldades decorrentes do facto de as variáveis de posição e velocidade serem contínuas, toma como ponto de partida o seu modelo preferido, o modelo discreto — «uma ficção irrealizável» —, útil para permitir que as ideias essenciais se tornem evidentes.

Considera, portanto, um conjunto de n partículas com energias discretas $(0, \varepsilon, 2\varepsilon, \dots, p\varepsilon)$ e uma energia total fixada, igual a um múltiplo inteiro do mesmo «quantum» ε, isto é, $\lambda\varepsilon$, com λ inteiro.

Neste modelo, a função de distribuição é substituída por uma coleção de números inteiros $n_0, n_1, n_2, \dots, n_p$, onde n_k é o número de moléculas com energia $k\varepsilon$; Boltzmann designa esta coleção por *distribuição de estados (Zustandsverteilung)*.

Temos então:

(6.1a)

$$n_0 + n_1 + n_2 + \cdots + n_p = n,$$

(6.1b)

$$n_1 + 2n_2 + \cdots + pn_p = \lambda.$$

Boltzmann dá depois o nome de *complexão* a uma repartição em que cada molécula possui uma energia atribuída.

É evidente — ver Apêndice 6.1 — que o número P de complexões compatíveis com uma determinada distribuição é dado pela seguinte relação:

(6.2)

$$P = \frac{n!}{n_0!\, n_1!\, n_2! \cdots n_p!}.$$

onde, como habitualmente, utilizamos a notação $n!$ para designar o produto dos primeiros n inteiros positivos, $(n! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdots n,)$ e por definição, $0! = 1$; $n!$ lê-se «n fatorial» ou «fatorial de n».

Para ilustrar este número de complexões e, consequentemente, a probabilidade de se realizar uma determinada distribuição, Boltzmann examina em detalhe o exemplo de um sistema constituído por sete moléculas — um número bastante pequeno — com energia total 7ε.

Não é difícil encontrar então as distribuições possíveis, isto é, os possíveis conjuntos de oito inteiros não negativos $(n_0, n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7)$ com valores entre 0 e 7, tais que:

$$n_0 + n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 = 7.$$

$$n_1 + 2n_2 + 3n_3 + 4n_4 + 5n_5 + 6n_6 + 7n_7 = 7$$

Pode proceder-se por tentativa e erro ou utilizar algumas restrições a priori. Por exemplo, fixando n_0 — entre 0 e 6 — e n_1 — entre 0 e $7 - n_0$ —, as relações $n_2 + n_3 + n_4 + n_5 + n_6 + n_7 = 7 - n_0 - n_1$ e $n_2 + 2n_3 + 3n_4 + 4n_5 + 5n_6 + 6n_7 = n_0$ impõem restrições bastante severas. Eis uma lista dos estados ou distribuições possíveis:

(60000001)	(s_1)	(51000010)	(s_2)	(50100100)	(s_3)
(50011000)	(s_4)	(42000100)	(s_5)	(41101000)	(s_6)
(41020000)	(s_7)	(40210000)	(s_8)	(33001000)	(s_9)
(32110000)	(s_{10})	(31300000)	(s_{11})	(24010000)	(s_{12})
(23200000)	(s_{13})	(15100000)	(s_{14})	(07000000)	$(s_{15}).$

É agora fácil, através da eq. (6.2), calcular o número P_j, com $(1 \leq j \leq 15)$, de complexões do estado s_j.

Boltzmann chama a este número *permutabilidade* do estado.

Basta dividir $7!$ pelo produto dos fatoriais dos oito números acima indicados para cada um dos 15 estados, obtendo-se o seguinte resultado:

$$P_1 = 7, \qquad P_2 = P_3 = P_4 = 42,$$

$$P_5 = P_7 = P_8 = P_{12} = 105, \quad P_6 = P_{13} = 210.$$

$$P_9 = P_{11} = 140,\ \ P_{10} = 420,\ \ P_{14} = 42,\ \ P_{15} = 1$$

Existem, portanto, apenas 15 distribuições possíveis e $7 + 3 \cdot 42 + 4 \cdot 105 + 2 \cdot 210 + 2 \cdot 140 + 420 + 42 + 1 = 1716$ complexões no total.

O estado mais provável corresponde a $j = 10$ e caracteriza-se por $n_0 = 3, n_1 = 2, n_2 = n_3 = 1$ — uma aproximação discreta bastante grosseira a uma função exponencial decrescente —, enquanto os restantes n_k são nulos.

O número de complexões é então dado, como dissemos, por:

$$P_{10} = \frac{7!}{1!\,1!\,2!\,3!} = 2 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7 = 420.$$

Este número é, portanto, 60 vezes superior ao número de complexões do estado em que toda a energia se encontra concentrada numa única molécula — neste caso, o denominador seria $1!\,6!$ — e 420 vezes superior ao número de complexões do estado em que toda a energia se encontra igualmente distribuída pelas sete moléculas — neste caso, o denominador seria $7!$.

Em vez de estudar a evolução temporal da distribuição como consequência das colisões — o método cinético —, Boltzmann propõe agora determinar a «probabilidade» de uma distribuição de uma maneira

> **«completamente independente de saber se ou como essa distribuição surgiu».**

Por outras palavras, sugere determinar a distribuição mais provável — sob as restrições da conservação do número de partículas e da energia total, expressas pelas eqs. (6.1) — com base na ideia intuitiva de que a evolução do sistema acabará por conduzir a essa distribuição.

Boltzmann tomou o número de complexões, dado pela eq. (6.2), como medida da probabilidade de uma determinada distribuição, salientando que, deste modo, considerava as complexões equiprováveis a priori, tal como a probabilidade de, num jogo de lotaria, sair do recipiente a sequência 1, 2, 3, 4, 5 não difere da probabilidade de qualquer outra sequência previamente escolhida de cinco números.

Deste modo, o problema reduz-se à procura de um máximo condicionado de P.

O problema seria complicado se os números envolvidos fossem pequenos; mas, se, como acontece na realidade, forem muito grandes, podemos utilizar a fórmula de Stirling, segundo a qual $n! = n^n e^{-n} u(n)$ onde $u(n)$ é um fator que varia muito lentamente em comparação com os restantes e pode, por conseguinte, ser tratado como constante — ver Apêndice 6.1.

Torna-se então clara a conveniência de trabalhar com o logaritmo de P.

Se utilizarmos a fórmula de Stirling, o negativo do logaritmo de P é dado por:

(6.3)

$$-\log P = n_0 \log n_0 + n_1 \log n_1 + n_2 \log n_2 + \cdots + n_p \log n_p - n \log n + r_n.$$

onde r_n varia lentamente e será desprezado — na realidade, a sua taxa de variação tende para zero quando n tende para infinito.

Na eq. (6.3), tivemos já em conta a restrição dada pela eq. (6.1a).

Uma vez que consideramos apenas números muito grandes — e em consonância com o facto de utilizarmos a fórmula de Stirling — , é conveniente tratar as variáveis $n_k (k = 0,1,2,\cdots,p)$ como variáveis contínuas em vez de discretas.

O máximo de P — ou o mínimo de $-\log P$ — pode então ser encontrado através do chamado *método dos multiplicadores de Lagrange*, de modo a ter em conta as restrições (6.1).

Este método baseia-se no facto de que, se existir uma restrição e procurarmos o máximo — ou mínimo — de uma quantidade variável, o extremo será, em geral, inferior — ou superior — àquele que obteríamos na ausência de restrições.

Por exemplo, se procurarmos os pontos da superfície terrestre mais afastados do equador e não impusermos qualquer restrição, a resposta será trivial: existem dois desses pontos, os polos Norte e Sul.

Se, contudo, acrescentarmos a condição de que os pontos devem situar-se num determinado plano que passe pelo centro da Terra, então, a menos que tenhamos escolhido um plano muito especial, a resposta será diferente.

Lagrange descobriu uma regra notável para encontrar extremos na presença de restrições, que recordaremos agora — os leitores que já conhecem o método podem saltar este parágrafo; os que desejarem evitar cálculos com derivadas parciais deverão saltar este e o seguinte.

Se tivermos uma função f de várias variáveis e procurarmos os seus extremos na presença de determinadas restrições, expressas igualando a zero certas funções $\phi_1, \phi_2, \ldots$, que dependem das variáveis independentes de f, podemos procurar os extremos de uma função modificada, obtida acrescentando a f as funções $\phi_1, \phi_2, \ldots$, cada uma multiplicada por parâmetros $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$, designados *multiplicadores de Lagrange*.

Se determinarmos os extremos desta forma, eles dependerão dos multiplicadores. Os valores destes últimos são então determinados impondo as restrições correspondentes.

Vejamos como Boltzmann aplicou o método de Lagrange à sua função $-log\ P$.

Se designarmos os multiplicadores de Lagrange necessários por α e $\beta\varepsilon$, e as funções lineares dadas pelas somas nos membros esquerdos das eqs. (6.1) por $A = A(n_k)$ e $B = B(n_k)$, devemos encontrar os zeros das derivadas da função $-log\ P + \alpha(A - n) + \beta\varepsilon(B - \lambda)$ relativamente a cada variável n_k.

As derivadas relativamente a α e β fornecem, como sempre na aplicação do método de Lagrange, as relações que exprimem as restrições.

Uma vez que a derivada de $n_k\ log\ n_k$ relativamente a n_k é $1 + log\ n_k$, e as derivadas de A e B são, respetivamente, 1 e k, obtemos:

$$1 + log\ n_k + \alpha + \beta k\varepsilon = 0, \qquad (k = 0,1,2,\cdots,p)$$

ou

(6.4)

$$n_k = \bar{n}e^{-\beta k\varepsilon}, \qquad (k = 0,1,2,\cdots,p,$$

onde $\bar{n} = e^{-\alpha-1}$. Os dois multiplicadores — ou, equivalentemente, $\bar{n}$ e β — ficam disponíveis para satisfazer as duas restrições (6.1).

Para os leitores que não estejam suficientemente familiarizados com a diferenciação parcial para acompanhar a passagem anterior, apresentamos uma demonstração alternativa de que a distribuição dada pela eq. (6.4) fornece o máximo de $log\ P$.

Esta demonstração é mais elegante e completa do que a anterior, mas, além de ser um pouco mais longa — se não fosse, para que haveríamos de nos incomodar com derivadas? —, possui um defeito que deixa sempre os estudantes perplexos quando encontram este tipo de demonstrações elegantes:

Como foram descobertas?

Ou:

Por que razão alguém pensou precisamente nesta expressão?

A verdade é que as demonstrações elegantes surgem sempre depois de já conhecermos o resultado que pretendemos demonstrar, e é por isso que parecem tão mágicas.

Por detrás delas existe um trabalho árduo e tedioso que o estudante não precisa de conhecer, a menos que deseje obter resposta para as perguntas acima formuladas.

Pelo menos, parece ter sido esta a opinião dos grandes matemáticos. Nada menos do que Gauss observou, a propósito das demonstrações:

> **«Quando uma demonstração construiu um belo edifício, os andaimes já não devem permanecer visíveis.»**

Talvez tendo esta frase em mente — ou sabendo que Gauss publicava apenas demonstrações já completamente polidas —, Jacobi chamou-lhe *«a raposa da matemática»*, porque apagava com a cauda as pegadas que deixava no chão.

Hoje parece existir maior interesse em observar o caminho seguido pela raposa.

O ponto de partida é uma desigualdade elementar, que voltaremos a encontrar no próximo capítulo.

Esta desigualdade é a seguinte:

$$(6.5)$$

$$x\,log\,x + 1 - x \geq 0, \qquad (x > 0).$$

Hoje podemos verificá-la facilmente com uma calculadora de bolso, pedindo-lhe que represente graficamente a função do primeiro membro.

Podemos assim verificar que essa função nunca se torna negativa e que é igual a zero se, e somente se, $x = 1$.

Uma demonstração menos empírica obtém-se facilmente substituindo x por $1/x$; depois de uma reorganização evidente, a desigualdade torna-se $log\, x \leq x - 1$, isto é, reduz-se à afirmação de que a curva logarítmica se encontra sempre abaixo da tangente no ponto $(1,0)$.

Como vamos explorar este resultado? Começamos por introduzir uma notação abreviada para $\bar{n}e^{-\beta k\varepsilon}$; chamemos-lhe simplesmente $\bar{n}_k$, com $k = 0,1,2,\cdots,p$.

Aqui, $\bar{n}$ e β são escolhidos de modo que as restrições (6.1) sejam satisfeitas quando substituímos n_k por $\bar{n}_k$ para $k = 0,1,2,\cdots,p$ — pode demonstrar-se que esta escolha é sempre possível e conduz a uma resposta única.

O que pretendemos mostrar é que $-log\, P$ possui um único mínimo quando $n_k = \bar{n}_k$.

Para iniciar a demonstração, substituímos x na eq. (6.5) por $n_k/\bar{n}_k$ $(k = 0,1,2,\cdots,p)$. Depois de escrevermos a eq. (6.5) com x assim substituído, multiplicamos cada desigualdade pelo correspondente fator positivo $\bar{n}_k$ e somamos as $p + 1$ desigualdades obtidas.

O resultado será que a soma dos $p + 1$ termos do primeiro membro será não negativa e será igual a zero se e somente se cada valor que figura no argumento do logaritmo for igual à unidade.

Surge uma primeira simplificação nos termos provenientes de $1 - x$: eles desaparecem.

Com efeito, tanto a soma dos termos n_k como a dos $\bar{n}_k$ são iguais a n, graças à eq. (6.1a), anulando-se mutuamente.

Resta então:

(6.6)

$$n_0\, log\, (n_0/\bar{n}_0) + n_1\, log\, (n_1/\bar{n}_1) + \cdots + n_p\, log\, \left(n_p/\bar{n}_p\right) \geq 0.$$

que, graças às propriedades do logaritmo, pode ser reescrita sob a forma:

(6.7)

$$\begin{aligned} &n_0 \log n_0 + n_1 \log n_1 + \cdots + n_p \log n_p \\ &\geq n_0\, log\, \bar{n}_0 + n_1\, log\, \bar{n}_1 + \cdots + n_p\, log\, \bar{n}_p. \end{aligned}$$

Ora, $log\, \bar{n}_k$ é uma constante mais outra constante multiplicada por k.

Assim, o segundo membro da eq. (6.7) é uma constante multiplicada pela soma da eq. (6.1a), mais outra constante multiplicada pela soma da eq. (6.1b).

Uma vez que as eqs. (6.1a) e (6.1b) são satisfeitas tanto por n_k como por $\bar{n}_k$, podemos substituir n_k por $\bar{n}_k$ no segundo membro da eq. (6.7) e obter:

(6.8)

$$n_0 \log n_0 + n_1 \log n_1 + \cdots + n_p \log n_p$$
$$\geq \bar{n}_0 \, log \, \bar{n}_0 + \bar{n}_1 \, log \, \bar{n}_1 + \cdots + \bar{n}_p \, log \, \bar{n}_p.$$

Mas o primeiro membro é $-\,log\,P$, e o segundo membro é o valor assumido por esta função quando $n_k = \bar{n}_k$.

Assim, $-\,log\,P$ possui um único mínimo, atingido quando a eq. (6.4) é satisfeita, como pretendíamos demonstrar.

Note-se que a segunda demonstração, embora um pouco mais longa, demonstra efetivamente mais.

Mostra que o extremo é, de facto, um mínimo — e não um máximo —, algo que não nos preocupámos em verificar na primeira demonstração.

Outra vantagem é poder ser estendida ao caso em que lidamos com variáveis contínuas em vez de discretas, sem introduzir instrumentos avançados do cálculo das variações, como veremos no próximo capítulo.

3. A Energia é Contínua

Boltzmann prosseguiu o seu artigo tratando o caso de um gás cujas energias assumem valores contínuos. Naturalmente, também neste caso é necessário encontrar uma expressão para P, ou para o seu logaritmo; um método evidente consiste em discretizar o caso contínuo, aplicar o método anterior e, em seguida, tomar o limite quando as variáveis discretas se tornam contínuas. Foi, de facto, este o método seguido por Boltzmann. Essencialmente, as somas serão substituídas por integrais — ver Apêndice 6.1.

Surge aqui um pequeno problema relacionado com a equiprobabilidade a priori dos estados que, como salientou Klein, é habilmente explorado por Boltzmann para obter primeiro um resultado errado, talvez para produzir aquele *coup de théâtre* — *reviravolta na trama* — que tanto admirava nos artigos de Maxwell.

No caso contínuo, não é imediatamente evidente como definir estados equiprováveis, mas, como o próprio Boltzmann indica, existe um princípio orientador fornecido pelo facto de um elemento de volume no espaço de fases permanecer invariante durante a evolução temporal — graças ao teorema de Liouville. Assim, os conjuntos equiprováveis são aqueles que possuem igual volume no espaço de fases.

O erro que se pode cometer consiste em tomar o comprimento dos segmentos no eixo da energia. Deste modo, se E representar a

energia, omite-se um fator $E^{1/2}$ — já encontrámos este problema no Capítulo 4.

Uma vez esclarecido este ponto, torna-se evidente que o equivalente de $-\,log\,P$ é exatamente a quantidade H, anteriormente descoberta por Boltzmann no seu artigo fundamental de 1872 e dada pelo integral de $f\,log\,f$ relativamente ao elemento de volume ordinário no espaço de fases.

As restrições (6.1) passam agora a ser as de que os integrais de f e de $|\xi|^2 f$ — limitamo-nos aqui, por simplicidade, ao caso habitual dos gases monoatómicos sem forças de corpo, embora neste caso a extensão seja trivial — relativamente ao referido elemento de volume possuem valores fixados, proporcionais ao número total de moléculas e à energia total.

Neste caso, o problema de minimizar H, ou maximizar $\Omega = log\,P,$ é um problema elementar do cálculo das variações — ver Apêndice 7.1 — e o resultado é a distribuição maxwelliana das velocidades.

O valor correspondente do logaritmo de P — a que Boltzmann chama *permutabilidade* — é igual, salvo um fator — $2/3$, com as normalizações de Boltzmann, uma vez que ele não parece distinguir entre energia interna e temperatura —, à entropia num estado de equilíbrio.

Esta relação, escrita sob a forma:

(6.9)

$$S = k\ log\ W,$$

onde S representa a entropia, W a probabilidade ou verosimilhança de um estado, e k a constante de Boltzmann — que, como observado no Apêndice 3.1, Boltzmann nunca utilizou —, encontra-se hoje gravada na lápide de Boltzmann.

Interrompemos aqui para referir que, segundo Ebeling[9], o primeiro matemático a chegar ao logaritmo de uma probabilidade foi De Moivre.

Observemos também que a mesma fórmula surge na moderna teoria da informação. Foi aí introduzida por Shannon, que, segundo consta, afirmou que von Neumann lhe sugerira o nome *entropia*, uma vez que a expressão se parecia com a fórmula estatística da entropia e, de qualquer modo, ninguém sabe realmente o que é a entropia.

Boltzmann extrai algumas conclusões do seu cálculo. Começa por dizer:

> **É bem sabido que, quando um sistema de corpos sofre transformações puramente reversíveis, a entropia total do sistema permanece constante. Se, pelo contrário, entre as transformações sofridas pelo sistema algumas forem irreversíveis, a sua entropia só pode aumentar [...].**
>
> **Devido à relação anterior, o mesmo acontece com $\sum\Omega$, a medida da permutabilidade do conjunto dos corpos.**

> Esta medida da permutabilidade é, assim, uma quantidade que, num estado de equilíbrio termodinâmico, coincide com a entropia, salvo um fator constante, mas que possui significado mesmo durante qualquer processo irreversível, no qual aumenta continuamente.
>
> Podemos deduzir imediatamente duas afirmações. A primeira refere-se a um sistema de corpos que sofre várias transformações, algumas das quais, pelo menos, irreversíveis [...].
>
> Se, no início e no fim do processo, o sistema se encontrar num estado de equilíbrio termodinâmico, a entropia total desse sistema pode ser imediatamente calculada; em ambos os casos é igual a dois terços da medida da permutabilidade.
>
> Esta primeira afirmação exprime, portanto, que a entropia total é sempre maior, depois das transformações sofridas pelo sistema, do que o seu valor inicial; naturalmente, o mesmo é válido para a medida da permutabilidade.
>
> A segunda afirmação refere-se a um gás que sofre uma transformação em que os estados inicial e final não são necessariamente estados de equilíbrio termodinâmico.
>
> Consequentemente, não se pode calcular a entropia do gás nos estados inicial e final, mas pode sempre calcular-se a quantidade a que chamámos medida da permutabilidade; também aqui, o seu valor final é necessariamente superior ao inicial.
>
> Pode igualmente verificar-se que esta última afirmação pode ser estendida, sem qualquer dificuldade, a um sistema constituído por vários gases, bem como ao caso em que as moléculas são poliatómicas e se encontram sob a ação de forças externas.

Boltzmann formula ainda o seguinte resultado geral:

> Consideremos um sistema qualquer que sofre uma transformação arbitrária, não sendo os estados inicial e final necessariamente estados de equilíbrio; nestas condições, a medida da permutabilidade do conjunto dos corpos do sistema aumentará constantemente ao longo do processo e, no máximo, permanecerá

> **constante nos processos reversíveis infinitamente próximos do equilíbrio termodinâmico.**

Ao formular esta afirmação, Boltzmann parece estar perfeitamente consciente de ter alcançado um princípio muito geral e considera provável que esse princípio não deva restringir-se ao caso dos gases, mas estender-se igualmente aos sólidos e líquidos, embora um tratamento matemático exato destes casos mais gerais pareça encontrar dificuldades quando se tenta uma descrição pormenorizada.

O cientista seguinte a utilizar a relação de Boltzmann foi Planck, nas suas célebres investigações sobre a radiação de corpo negro — ver Capítulo 12.

Num artigo secundário de Einstein, já citado no Capítulo 3, encontramos uma afirmação acerca da eq. (6.9):

> **«Uma expressão para a entropia de um sistema [...] encontrada por Boltzmann para gases ideais e adotada por Planck na sua teoria da radiação...»**[10]

Parece, contudo, que Einstein não estava inteiramente satisfeito com a forma como Boltzmann tratara a probabilidade. No seu artigo fundamental de 1905 sobre os quanta de luz[11], lemos:

> **A palavra probabilidade é utilizada num sentido que não está de acordo com a sua definição na teoria das probabilidades. Em particular, «casos de igual probabilidade» são frequentemente definidos hipoteticamente em situações em que as imagens teóricas**

> **utilizadas são suficientemente definidas para permitir uma dedução, em vez de uma afirmação hipotética.**

Embora não o diga explicitamente nesta frase, parece estar a referir-se ao método das complexões de Boltzmann.

No mesmo artigo, Einstein atribui à eq. (6.9) o nome de *princípio de Boltzmann*. Pensava poder dispensar o tipo de contagem ilustrado acima e esperava

> **«eliminar uma dificuldade lógica que ainda dificulta a aplicação do princípio de Boltzmann» .**

Na realidade, Einstein considerou o aumento da entropia de um gás submetido a um processo isotérmico, tal como determinado pela termodinâmica corrente, e verificou que, postulando a eq. (6.9), a razão entre as probabilidades de dois estados correspondentes aos volumes V_a e V_b é igual a $(V_b/V_a)^N$, onde N é o número de moléculas do gás.

Contudo, o princípio de Boltzmann é mais poderoso e útil do que Einstein pensava nessa época, e outro artigo que anunciara na ref. [da nota 11] nunca chegou a aparecer.

Mas não deixou de criticar o conceito de complexão, como podemos ver nas duas citações seguintes, retiradas de dois artigos seus publicados em 1909 e 1910:

> **Nem o Sr. Boltzmann nem o Sr. Planck forneceram uma definição de W.[12]**
>
> **Habitualmente, W é igualado ao número de complexões [...].**
>
> **Para calcular W, é necessária uma teoria completa — molecular-mecânica — do sistema em consideração.**
>
> **É, portanto, duvidoso que o princípio de Boltzmann possua algum significado sem uma teoria molecular-mecânica completa ou outra teoria que descreva os processos elementares.**
>
> **[A equação (6.9)] parece desprovida de conteúdo, do ponto de vista fenomenológico, se não for fornecida adicionalmente uma teoria desses processos elementares.[13]**

Existem, contudo, indícios de que Einstein, surpreendentemente, ainda não compreendera plenamente as subtilezas da mecânica estatística clássica — o que provavelmente consolará alguns leitores!

Com efeito, noutro artigo, escrito em 1903, derivara a Segunda Lei de uma maneira que contornava o paradoxo de reversibilidade de Loschmidt através da seguinte hipótese:

> **«Teremos de supor que distribuições mais prováveis sucederão sempre a distribuições menos prováveis, isto é, que W aumenta sempre até que a distribuição se torne constante e W tenha atingido um máximo.»[14]**

É evidente que a palavra «sempre», repetida duas vezes sem qualquer comentário adicional, indica que o paradoxo de Loschmidt, embora mencionado nas lições de Boltzmann[15], que Einstein conhecia, lhe escapara à atenção.

Como veremos na secção seguinte, Boltzmann só alcançou a fase final da sua plena compreensão deste ponto subtil em 1895, quase vinte anos depois de Loschmidt ter formulado a objeção da reversibilidade.

Alguns anos mais tarde, Einstein tornara-se um cientista amplamente conhecido e professor em Zurique, onde lecionava um curso sobre teoria cinética.

Ainda assim, num artigo publicado em 1911, concordando com uma crítica à frase acabada de citar, afirma:

> **«Já nessa época [1903], a minha derivação não me satisfazia, pelo que pouco depois apresentei outra.»**[16]

Essa outra derivação surge no seu artigo de 1904 acima citado [na nota 10], mas contém novamente a mesma hipótese.

Isto parece revelar um certo grau de descuido por parte de Einstein, porque, no artigo de 1910 já citado, escrevera uma formulação cuidadosa da forma estatística da Segunda Lei:

> **«A irreversibilidade dos fenómenos físicos é apenas aparente [...] [Um] sistema passa provavelmente para estados de maior probabilidade quando acontece encontrar-se num estado de probabilidade relativamente pequena.»**

Aqui, a palavra *provavelmente* substituiu *sempre*, como era necessário.

Uma indicação clara de que Einstein compreendera plenamente os argumentos de Boltzmann surge numa frase acerca deste último, escrita num artigo publicado em 1915:

> **«A sua discussão [da Segunda Lei] é bastante longa e subtil. Mas o esforço intelectual [necessário para a compreender] é amplamente recompensado pela importância e pela beleza do tema.»**[17]

Serão apresentados no Capítulo 12 mais comentários e informações acerca da relação entre os primeiros artigos de Einstein e os resultados de Boltzmann.

4. A Chamada Curva H

A ligação entre entropia e probabilidade esclarece certamente alguns aspetos da interpretação estatística do Segundo Princípio, mas podem levantar-se muitas objeções, sobretudo relacionadas com o problema de reconciliar a simetria temporal das leis fundamentais com a aproximação ao equilíbrio estatístico.

Discutiremos no próximo capítulo as ideias de Gibbs e de autores posteriores.

Aqui pretendemos analisar uma parte importante do desenvolvimento histórico, que teve lugar entre as respostas dadas por Boltzmann às objeções de Loschmidt e de Zermelo.

Discutiremos, com efeito, uma controvérsia entre Boltzmann e um grupo de cientistas britânicos.

Esta controvérsia não é a mesma que foi mencionada no Capítulo 1 e que dizia respeito ao problema das capacidades térmicas específicas.

Esta nova discussão começou com um artigo de E. P. Culverwell[18], que afirmava ser impossível demonstrar, em geral, que um conjunto de partículas tenda para a configuração de Boltzmann, na qual a energia se encontra igualmente distribuída por todos os graus de liberdade.

Culverwell invocou o princípio da reversibilidade e sustentou que, para cada configuração que tende para uma distribuição uniforme da energia, deve existir outra que dela se afaste.

Trata-se, mais ou menos, da objeção de Loschmidt.

O amplo interesse por estes problemas levou a British Association a nomear um comité especial para investigar

> **«o estado atual dos nossos conhecimentos acerca da Segunda Lei».**

O comité era constituído por apenas dois membros, J. Larmor e G. H. Bryan.

Este último apresentou o primeiro relatório sobre o assunto na reunião de 1891. Os aspetos estatísticos foram devidamente salientados, juntamente com algumas observações acerca do papel da instabilidade.

Não se chegou a qualquer conclusão definitiva, embora tenham sido utilizadas analogias qualitativas relacionadas com a mistura e se tenha defendido o objetivo de não invocar o papel do éter na explicação.

A segunda parte do relatório de Bryan foi apresentada na reunião da British Association realizada em Oxford, em 1894, e pode ser considerada um resumo justo do estado da questão.

Boltzmann também esteve presente nessa reunião e escreveu um apêndice.

Culverwell não se deixou convencer tão facilmente e formulou a pergunta simples:

> **«Alguém pode dizer exatamente o que demonstra o teorema H?»**[19]

Na discussão que se seguiu à pergunta de Culverwell, S. H. Burbury[20] afirmou que existe uma diferença na maneira como se tratam os estados moleculares antes e depois da colisão e que perturbações externas aleatórias são responsáveis por essa diferença.

E acrescenta:

> **«Existe, portanto, uma tendência geral para H diminuir, embora possa concebivelmente aumentar em casos particulares. Tal como na política, uma mudança para melhor é possível, mas a tendência é que toda a mudança seja de mau para pior.»**

Observemos que Boltzmann cita o artigo de Burbury [20] como origem da sua hipótese de *«caos molecular»* nas suas lições sobre a teoria dos gases [13].

Observemos também que Burbury foi o primeiro a utilizar a letra H, em lugar de E, para aquilo a que chamamos função H, escolha que Boltzmann adotou.

A discussão prosseguiu nas páginas da *Nature* durante vários meses até que, em fevereiro de 1895, foi recebida e publicada uma longa carta de Boltzmann[21].

Parte do artigo é dedicada ao problema da equipartição da energia e será discutida no Capítulo 8.

Outra parte ocupa-se dos artigos de Culverwell e Burbury e interessa-nos aqui.

Boltzmann começa por observar que, se seguíssemos a objeção de reversibilidade de Culverwell, isso significaria que poderíamos demonstrar que o oxigénio e o azoto não se difundem ou, por outras

palavras, que poderiam separar-se tão facilmente como se misturam.

Recorda então aos leitores:

> **Nunca se pode demonstrar, apenas a partir das equações do movimento, que a função mínima H tenha sempre de diminuir.**
>
> **Só pode deduzir-se das leis da probabilidade que, se o estado inicial não tiver sido especialmente preparado para um determinado propósito, mas for governado livremente pelo acaso, a probabilidade de H diminuir é sempre maior do que a de aumentar.**

Boltzmann considera depois um recipiente com paredes perfeitamente lisas e elásticas, contendo um determinado número de moléculas de gás que se movem durante um período indefinidamente longo.

Todos os movimentos regulares serão excluídos; o que Boltzmann entende por isto é esclarecido através de um exemplo de movimento excluído: aquele em que todas as moléculas se deslocam num único plano.

Durante a maior parte do tempo, H estará próxima do seu valor mínimo H_{min}.

Construamos então a chamada *curva H*: tomemos o tempo como abcissa e tracemos a curva cujas ordenadas são os valores correspondentes de H — vimos um exemplo desta curva no capítulo anterior, embora restrito a um intervalo temporal bastante curto.

A grande maioria das ordenadas encontra-se muito próxima de H_{min}.

Mas, como valores maiores de H não são matematicamente impossíveis, sendo apenas muito improváveis, a curva possui certos máximos — embora muito poucos — superiores a H_{min}.

Consideremos agora uma determinada ordenada $H_i > H_{min}$.

São possíveis dois casos.

H_i pode estar muito próximo do topo de um máximo, de modo que H diminui quer avancemos na direção positiva quer na direção negativa do eixo que representa o tempo.

O segundo caso é aquele em que H_i se encontra numa parte da curva que sobe para um máximo superior ou desce dele.

Então, [neste segundo caso], as ordenadas de um lado de H_i serão maiores e as do outro menores do que H_i.

Mas, como máximos mais elevados são extremamente improváveis, o primeiro caso será o mais provável; e, se escolhermos ao acaso uma ordenada de determinada magnitude H_i na curva, não será certo, mas será altamente provável, que a ordenada diminua se avançarmos em qualquer das duas direções.[22]

Para evitar qualquer possível mal-entendido, convém observar que Boltzmann está aqui a falar de *probabilidades condicionais*: uma vez fixado H_i com um valor significativamente superior a H_{min}, é extremamente improvável que ocorra o segundo caso.

É igualmente notável que Boltzmann afirme que o valor de H deve ocasionalmente subir acima do seu valor mínimo.

Isto contrasta com aquilo que afirmara em todos os seus artigos anteriores.

Em particular, podemos ler no texto de uma conferência apresentada na Academia de Viena em 29 de maio de 1886, *«Sobre a Segunda Lei da Termodinâmica»*:

> **Uma vez que um determinado sistema nunca pode, por sua própria iniciativa, passar para outro estado igualmente provável, mas apenas para um mais provável, é igualmente impossível construir um sistema de corpos que, depois de percorrer vários estados, regresse periodicamente ao seu estado original, isto é, uma máquina de movimento perpétuo.**

Nesta passagem, Boltzmann parece cair no mesmo erro que Einstein viria a cometer mais tarde, como vimos na secção anterior: a evolução para estados mais prováveis é apresentada como espontânea.

O facto de a exposição não ser técnica poderá desculpar esta formulação imprecisa.

Ainda assim, temos a impressão de que a fase final da sua interpretação estatística da Segunda Lei só foi alcançada depois da pergunta provocadora de Culverwell.

Voltemos ao artigo de 1895 [21]. Boltzmann prossegue:

> Suponhamos agora, com o Sr. Culverwell, um gás num determinado estado.
>
> Se, nesse estado, H for maior do que H_{min}, não será certo, mas será muito provável, que H diminua e acabe por atingir não exatamente, mas muito aproximadamente, o valor H_{min}; e o mesmo é válido em todos os instantes posteriores.
>
> Se, num estado intermédio, invertermos todas as velocidades, obtemos um caso excecional em que H aumenta durante algum tempo e depois volta a diminuir.
>
> Mas a existência desses casos não refuta o nosso teorema. Pelo contrário, a própria teoria das probabilidades mostra que a probabilidade desses casos não é matematicamente zero, apenas extremamente pequena.
>
> Assim, o Sr. Burbury está errado se admite que H aumenta em tantos casos quantos aqueles em que diminui, e o Sr. Culverwell também está errado se afirma que tudo o que qualquer demonstração pode mostrar consiste em tomar todos os valores de dH/dt obtidos a partir de todas as configurações que se afastam desse estado e, depois, calculando alguma média, obter um dH/dt negativo.
>
> Pelo contrário, demonstrámos a possibilidade de H apresentar uma tendência para diminuir, quer passemos para as configurações anteriores quer para as posteriores.
>
> Aquilo que demonstrei nos meus artigos é o seguinte: é extremamente provável que H esteja muito próximo do seu valor mínimo; se for maior, poderá aumentar ou diminuir, mas a probabilidade de diminuir é sempre superior.

> **Assim, se obtenho um determinado valor de dH/dt, esse resultado não é válido para cada elemento temporal dt, mas constitui apenas um valor médio.**
>
> **Porém, quanto maior for o número de moléculas, menor será o intervalo temporal dt para o qual os resultados permanecem válidos.**

Aqui, Boltzmann utiliza novamente o facto de estarmos a falar de probabilidades condicionais, ao passo que Burbury considerava a evolução temporal.

Só se fixarmos um valor de H significativamente superior a H_{min} podemos dizer que a probabilidade de evoluir para valores menores é superior à de evoluir para valores maiores.

Mas isto aplica-se tanto à evolução para a frente como para trás.

Assim, se pensarmos na curva H, é verdade que H aumenta em tantos casos quantos aqueles em que diminui.

Logo, apenas se os dados iniciais forem significativamente diferentes de um estado de equilíbrio podemos esperar que H diminua com elevada probabilidade.

Para esclarecer este ponto, Boltzmann utiliza uma analogia retirada do jogo dos dados.

Se efetuarmos uma série indefinidamente longa de lançamentos, podemos representar os resultados sob uma forma gráfica análoga à curva H.

Seja n um inteiro grande e designemos por A_j, com $j = 0,1,2,\ldots$, o número de vezes que a face com o número 1 surge nos $6n$ lançamentos compreendidos entre o $(j+1)$-ésimo e o $(6n+j)$-ésimo, inclusive.

Construamos uma série de pontos num plano, cujas abcissas sucessivas são j/n, com $j = 0,1,2,\ldots$, e cujas ordenadas são $y_j = \left(A_j/n - 1\right)^2$.

Boltzmann chama-lhe *curva P*, o análogo da curva H para este jogo.

Dado que n é grande, a maioria das ordenadas dos pontos da curva será muito pequena, mas ocasionalmente surgirão pontos muito acima do nível médio.

Consideremos todos os pontos da curva P cujas ordenadas sejam exatamente iguais a 1 e chamemos-lhes *pontos B*; estes pontos assinalam o caso em que, por acaso, obtivemos o número 1 em $2n$ dos $6n$ lançamentos.

Isto é, naturalmente, extremamente improvável, mas não impossível.

Seja m um número muito menor do que n, e avancemos a partir da abcissa de cada ponto B por uma distância $6m/n$.

Provavelmente encontraremos um ponto com ordenada inferior a 1.

A probabilidade de encontrarmos uma ordenada superior a 1 é extremamente pequena, embora não seja zero.

«Raciocinando da mesma maneira que o Sr. Culverwell», diz Boltzmann, «poderíamos pensar que, se recuarmos» pela mesma distância, «seria provável encontrarmos ordenadas > 1».

Mas isto não está correto; as ordenadas provavelmente diminuirão tanto na direção futura como na passada.

Boltzmann aventura-se mesmo a calcular uma espécie de derivada, chegando ao valor $-1/3$.

Apressa-se, contudo, a observar que não se trata de «um coeficiente diferencial ordinário», mas apenas de uma razão média de crescimento.

«A curva P», afirma Boltzmann, «pertence à vasta classe de curvas que não possuem em nenhum ponto uma tangente univocamente definida. [...] O mesmo se aplica à curva H na teoria dos gases.»

Boltzmann voltou a abordar a curva H noutro artigo, datado do Natal de 1897 e intitulado *Über die sogenannte H-Curve — «Sobre a chamada curva H» —* [23].

Neste artigo, Boltzmann introduz outro análogo da curva H através de um modelo baseado numa extração aleatória.

Existem numa urna N bolas brancas e N bolas pretas; uma delas é escolhida aleatoriamente e depois recolocada na urna.

Efetuamos $2N+1$ extrações — sendo N muito grande — designadas por:

$$Z_{-N}, Z_{-N+1}, \dots, Z_0, Z_1, \dots, Z_N.$$

Seja n um inteiro positivo grande, inferior a $2N+2$.

Designemos por a_k o número de bolas brancas extraídas durante as n extrações $Z_k, Z_{k+1}, \dots, Z_{k+n-1}$, onde k é um dos inteiros — positivo, negativo ou zero — compreendidos entre $-N$ e $N+1-n$.

Consideremos agora os pontos B_k com abcissas k/n e ordenadas $|1-2(a_k/n)|$.

Boltzmann chama *curva H desta lotaria* ao conjunto dos pontos B_k.

Como n é grande, a_k encontra-se próximo de $n/2$, e a maior parte da curva fica próxima do eixo x.

Contudo, como N é muito grande, a curva possui saliências — *Buckel* — e ocasionalmente se afasta do eixo x por uma distância significativa.

Se, por exemplo, $N = 2^n \times 10^3$, existirão 2×10^3 oportunidades de, durante as referidas $2N + 1$ extrações, serem retiradas n bolas pretas consecutivamente.

Se k for o índice da primeira extração dessa sequência, o ponto de abcissa k/n terá ordenada 1.

Do mesmo modo, existirão 2×10^3 oportunidades de extrair n bolas brancas consecutivamente e, novamente, o ponto correspondente terá ordenada 1.

Assim, numa sequência de $2N + 1$ extrações existirão 4×10^3 saliências da altura máxima possível, isto é, igual a 1.

Existirá um número muito maior de saliências mais baixas, mas ainda significativamente afastadas do eixo x.

Mais uma vez, se considerarmos uma ordenada atribuída y_i e chamarmos Q aos pontos que possuem essa ordenada, será muito improvável que esse ponto pertença a uma saliência cuja altura seja muito superior a y_i.

Boltzmann considera não estar enganado ao pensar que os geómetras profissionais desprezarão a curva H — *der H-Curve spotten werden*.

Declara que o seu objetivo é construir um modelo que mostre não existir contradição em supor que a curva H da teoria cinética dos gases possui determinadas propriedades.

Esta curva H assemelhar-se-á à

> **«curva H da lotaria tornada contínua».**

Em particular, será uma curva contínua, mas sem tangente em ponto algum.

É difícil evitar a ideia de que estes artigos de Boltzmann constituem precursores da dinâmica estocástica e da teoria do movimento browniano de Wiener, na qual o conjunto das trajetórias que possuem tangente tem medida zero.

O segundo modelo estocástico inspirou certamente os Ehrenfest[24], que introduziram um modelo semelhante, hoje mais conhecido do que o de Boltzmann.

Nesse modelo, as bolas são numeradas de 1 a $2N$ e distribuídas por duas caixas, A e B.

Escolhe-se aleatoriamente um inteiro entre 1 e $2N$, e a bola correspondente a esse número é transferida da caixa onde se encontra para a outra.

O processo é depois repetido o número de vezes desejado.

É evidente que existirá uma tendência para igualar o número de bolas nas duas caixas, mas ocorrerão flutuações em torno do valor de equilíbrio, exatamente como nos modelos de Boltzmann acima ilustrados.

Este modelo foi estudado e ilustrado detalhadamente por M. Kac[25].

É muito importante observar as datas dos artigos de Boltzmann sobre a curva H — 1895 e 1897.

Estas discussões prepararam-no para enfrentar a objeção da recorrência de Zermelo em 1896.

É também notável que, no primeiro destes dois artigos [da nota 21], discuta uma questão cosmológica. Afirma:

> **Concluirei este artigo com uma ideia do meu antigo assistente, Dr. Schuetz.**
>
> **Suponhamos que todo o Universo se encontra — e permanece para sempre — em equilíbrio térmico.**

> A probabilidade de uma, e apenas uma, parte do Universo se encontrar num determinado estado é tanto menor quanto mais esse estado se afastar do equilíbrio térmico; mas essa probabilidade é tanto maior quanto maior for o próprio Universo.
>
> Se supusermos o Universo suficientemente grande, podemos tornar tão elevada quanto desejarmos a probabilidade de uma parte relativamente pequena se encontrar num determinado estado — por mais afastado que este esteja do equilíbrio térmico.
>
> Podemos igualmente tornar grande a probabilidade de que, embora todo o Universo se encontre em equilíbrio térmico, o nosso mundo esteja no seu estado atual.
>
> Poder-se-á dizer que o mundo está tão afastado do equilíbrio térmico que não conseguimos imaginar a improbabilidade de semelhante estado.
>
> Mas conseguiremos, por outro lado, imaginar quão pequena é a parte do Universo total constituída por este mundo?
>
> Admitindo um Universo suficientemente grande, a probabilidade de uma parte tão pequena como o nosso mundo se encontrar no estado atual deixa de ser pequena.
>
> Se esta hipótese estiver correta, o nosso mundo regressará cada vez mais ao equilíbrio térmico; mas, como o Universo inteiro é tão vasto, poderá ser provável que, num determinado momento futuro, algum outro mundo se afaste do equilíbrio térmico como o nosso mundo se afasta atualmente.
>
> A curva H acima mencionada constituiria então uma representação daquilo que ocorre no Universo.
>
> Os máximos da curva representariam os mundos onde existem movimento visível e vida.

Este argumento está certamente relacionado com aqueles utilizados por Boltzmann na sua segunda resposta a Zermelo[26], publicada em 1897.

CAPÍTULO 7

Boltzmann, Gibbs e a Mecânica Estatística de Equilíbrio

1. Introdução

Neste capítulo discutiremos a mecânica estatística de equilíbrio aplicada a sistemas mais complexos do que os gases monoatómicos considerados até agora, bem como o problema da tendência desses sistemas para o equilíbrio.

Mais uma vez, deve atribuir-se a Boltzmann o mérito de ter iniciado este ramo da mecânica estatística com um artigo fundamental[1], escrito em 1884 e muito menos citado do que outras das suas contribuições. Nesse artigo, formulou a hipótese de que algumas das distribuições estacionárias possíveis podem ser interpretadas como estados macroscópicos de equilíbrio.

Este trabalho fundamental de Boltzmann foi retomado, ampliado e exposto num tratado clássico de Gibbs[2], sendo atualmente utilizada a terminologia introduzida por Gibbs.

Na realidade, aquilo a que Gibbs chama *ensemble estatístico* é designado por Boltzmann como *mónada*.

A questão colocada no artigo acima referido [na notav1] é a seguinte:

> **que famílias estatísticas de distribuições estacionárias possuem a propriedade de que, quando se introduz uma variação infinitesimal nos seus parâmetros, as variações infinitesimais da energia total média do sistema E, da pressão p e do volume V são tais que**

$$(dE + pdV)/T$$

— onde T é a energia cinética média por partícula — constitui um diferencial exato, pelo menos no limite termodinâmico, quando

$$V \to \infty, N \to \infty,$$

enquanto

$$N/V$$

permanece limitado?

Boltzmann chama a estas famílias *ortodes*.

A resposta que Boltzmann dá à sua própria questão é que existem pelo menos dois ensembles deste tipo: o *ergode* — ensemble microcanónico de Gibbs — e o *holode* — ensemble canónico de Gibbs.

Embora Boltzmann tenha iniciado [1] o estudo dos estados de equilíbrio em situações mais gerais do que aquela, já considerada por Maxwell, de um gás rarefeito na ausência de forças externas, são habitualmente os métodos desta área — a mais completamente desenvolvida da mecânica estatística — associados ao nome de Gibbs, e não ao de Boltzmann.

Até a terminologia — ensembles microcanónico, canónico e grande canónico — se deve a Gibbs, embora os dois primeiros ensembles tenham sido claramente definidos — com nomes diferentes — e utilizados por Boltzmann.

Não restam, portanto, dúvidas, nas palavras de Klein[3], de que

> **«foi Boltzmann, e não Maxwell ou Gibbs, quem determinou precisamente a relação entre a segunda lei e a probabilidade, criando assim o domínio da mecânica estatística».**

Podemos acrescentar, por uma questão de clareza, que Gibbs inventou o nome da disciplina.

Gibbs estava, naturalmente, consciente da prioridade de Boltzmann, como veremos mais adiante. Por que razão, então, para além de alguns reconhecimentos genéricos a Boltzmann, é o nome de Gibbs que acaba por sobressair?

É uma questão interessante, à qual poderíamos sentir-nos tentados a dar uma resposta fácil.

Antes de entrarmos nessa discussão, digamos primeiro alguma coisa acerca de Gibbs.

2. Um Grande Cientista Americano do Século XIX: Josiah Willard Gibbs

Recordemos, com a ajuda de dois excelentes artigos de M. Klein[4,5], quem era aquele

> **«Sr. Josiah Willard Gibbs, de New Haven»**

que foi nomeado Professor de Física Matemática pela Yale Corporation em 13 de julho de 1871.

Nasceu a 11 de fevereiro de 1839 — no mesmo mês que Boltzmann, mas cinco anos antes —, sendo o único filho varão e o quarto dos cinco filhos de Mary Anna Van Cleve e Josiah Willard Gibbs, o mais velho.

O pai era um distinto filólogo, formado em Yale em 1809, que exerceu o cargo de Professor de Literatura Sagrada na Divinity School da mesma universidade desde 1826 até à sua morte, em 1861.

Quatro gerações de filhos das famílias Gibbs e Willard tinham anteriormente frequentado Harvard College, incluindo Samuel Willard, em 1659, que chegou a exercer temporariamente o cargo de presidente daquela instituição.

A ascendência materna de Gibbs era igualmente notável: incluía uma série de licenciados por Yale, um dos quais foi o primeiro presidente da instituição que hoje conhecemos como Universidade de Princeton — então College of New Jersey —, bem como vários licenciados por esta última instituição que seguiram carreiras científicas.

Gibbs licenciou-se no Yale College em 1858, tendo conquistado uma série de prémios e bolsas pela excelência demonstrada em latim e matemática.

Prosseguiu os estudos na nova escola de pós-graduação de Yale e recebeu o doutoramento em 1863, sendo um dos primeiros académicos a obter este grau numa universidade americana.

O seu doutoramento foi em engenharia, e a dissertação, intitulada *«Sobre as formas dos dentes das rodas em engrenagens de dentes retos»*, constituía uma espécie de exercício de geometria e cinemática.

Foi depois nomeado tutor no Yale College, onde durante três anos ministrou ensino elementar de latim e filosofia natural — física.

Entretanto, continuou a trabalhar em problemas de engenharia e, em 1866, obteve uma patente para um travão melhorado destinado a carruagens ferroviárias.

Nesse mesmo ano, contudo, apresentou um artigo à Connecticut Academy of Arts and Sciences.

O artigo tratava das grandezas utilizadas na mecânica, mas continha uma discussão notavelmente clara sobre os dois papéis desempenhados pelo conceito de massa na mecânica clássica — massa inercial e massa gravitacional — e sobre a confusão provocada pela definição de massa como quantidade de matéria.

No mesmo ano, em agosto, Gibbs partiu de navio para a Europa, naquela que viria a ser a única ausência prolongada da sua cidade natal.

Viajou com as irmãs Anna e Julia, tendo os pais e as outras duas irmãs já falecido.

Passou um ano em cada uma das universidades de Paris, Berlim e Heidelberg, assistindo a uma grande variedade de conferências e lendo extensamente tanto matemática como física.

A lista dos cientistas cujas aulas frequentou é impressionante, pois inclui Liouville, Darboux, Kronecker, Weierstrass, Helmholtz e Kirchhoff.

Não existe, contudo, qualquer indicação de que tenha sido estudante de investigação em alguma dessas instituições, nem de que tivesse já iniciado qualquer investigação própria ou planeasse fazê-lo.

Dois anos depois de regressar a New Haven, Gibbs continuava sem emprego regular e as suas atividades futuras também não estavam claramente definidas.

Evidentemente, conseguia viver com o dinheiro herdado do pai.

Nunca se casou e continuou a viver na casa da família com a irmã solteira Anna e com Julia, o marido desta e a família em crescimento.

A sua independência financeira e as suas capacidades científicas deviam ser conhecidas no meio académico de Yale, pois foi nomeado, em 1871, para a recém-criada cátedra de física matemática, constando do registo oficial a invulgar especificação: *«sem salário»*.

É verdade que, durante a primeira década como professor, ensinava apenas um ou dois estudantes por ano.

Dois anos mais tarde recebeu uma proposta de 1800 dólares anuais do Bowdoin College, que recusou.

Só em 1880, quando esteve tentado a partir devido a uma proposta da nova e atraente Johns Hopkins University, a sua própria universidade lhe ofereceu um salário; correspondia apenas a dois terços do que Hopkins lhe pagaria, mas foi suficiente para o convencer a ficar.

A nomeação de Gibbs, em 1871, precedeu em dois anos a publicação da sua primeira investigação; isto não era invulgar na América da época.

Recordemos que Boltzmann, cinco anos mais novo do que Gibbs, publicara artigos ainda estudante e obtivera uma cátedra aos 25 anos, em 1869 — ver Capítulo 1 —; em 1871, estava prestes a publicar o seu artigo mais famoso.

O primeiro artigo de Gibbs[6] foi sobre termodinâmica e demonstrou imediatamente o seu domínio da matéria.

A escolha do tema não revela qualquer relação evidente com as aulas a que assistira na Europa, e Gibbs, escritor extremamente lacónico, não dá qualquer indicação quanto às razões dessa escolha, embora o interesse que demonstrou por máquinas a vapor entre 1871 e 1873 possa fornecer uma pista.

O título do artigo, *«Métodos gráficos na termodinâmica dos fluidos»*, não parece particularmente promissor, mas o seu conteúdo alterou silenciosamente a própria estrutura da termodinâmica ao utilizar a entropia como variável independente, algo que nem Clausius alguma vez fizera.

Em particular, analisou o diagrama entropia–volume e as suas

> **«vantagens substanciais relativamente a qualquer outro método»,**

porque mostra a região de coexistência simultânea das fases vapor, líquida e sólida de uma substância, região que se reduz a um ponto no plano pressão–temperatura mais habitual.

Não sabemos, como observa Klein [5], se Gibbs tomou conhecimento da recente descoberta de Thomas Andrews, em 1869, acerca da continuidade dos dois estados fluidos da matéria diretamente através do artigo de Andrews[7] ou através de *Theory of Heat — Teoria do Calor —*, de Maxwell[8].

Os interesses de Gibbs tornam-se muito mais evidentes no seu segundo artigo[9], publicado alguns meses mais tarde.

Embora o título pudesse sugerir uma extensão da representação anterior, Gibbs passara claramente dos métodos às explicações.

O problema que tratou foi a caracterização do estado de equilíbrio de um sistema material.

Esse estado pode ser sólido, líquido, gasoso ou uma combinação dessas fases, consoante as circunstâncias, e era representado por um ponto numa superfície de um espaço cujos eixos coordenados eram energia, entropia e volume.

Essa superfície representa a equação termodinâmica fundamental do corpo.

Gibbs estabeleceu as relações entre a geometria da superfície e as condições de equilíbrio termodinâmico e respetiva estabilidade.

Mostrou que, para duas fases da mesma substância se encontrarem em equilíbrio entre si, não só devem possuir a mesma temperatura T e pressão p, como também as respetivas energias internas E_k, entropias S_k e volumes V_k, com $k = 1{,}2$, devem satisfazer a equação:

$$E_2 - E_1 = T(S_2 - S_1) - p(V_2 - V_1)$$

Esta equação respondeu a uma questão que intrigara Maxwell quando, em julho de 1871, trabalhava sobre o resultado de Andrews relativo à continuidade dos estados líquido e gasoso.

Maxwell encontrava-se então a escrever *Theory of Heat* e trocava correspondência sobre os diagramas de Andrews com James Thomson (1822–1892), irmão mais velho de William Thomson, que já encontrámos mais de uma vez.

Thomson, colega de Andrews em Belfast, sugeriu que as curvas isotérmicas de um fluido abaixo da sua temperatura crítica, para que fosse possível a transição do estado gasoso para o estado líquido — no tradicional diagrama pressão–volume —, deveriam na realidade apresentar um mínimo e um máximo[10], em vez de um segmento de reta paralelo ao eixo do volume, como mostravam os dados de Andrews.

Entre esses extremos, os estados representados na isotérmica seriam instáveis — uma vez que temperatura e volume aumentariam simultaneamente —, mas uma curva deste tipo permitiria representar estados metastáveis de sobrerresfriamento e sobreaquecimento e proporcionar aquilo a que Thomson chamou

> **«continuidade teórica».**

Na realidade, as isotérmicas propostas por Thomson eram muito semelhantes às que Johannes Diderik van der Waals (1837–1923) viria a deduzir na sua dissertação dois anos mais tarde[11].

A questão de Maxwell era a seguinte: onde deve ser traçado o segmento de reta que atravessa o laço de Thomson?

Ou, em termos físicos, qual é a condição que determina a pressão à qual gás e líquido podem coexistir em equilíbrio?

Na sua carta a Thomson, Maxwell propôs uma forma de responder a esta questão e repetiu-a no seu livro [da nota 8], defendendo que a diferença de energia interna entre as duas fases deveria atingir um máximo à pressão em que coexistem.

Viria a mudar de opinião depois de ler o artigo de Gibbs.

Ao analisar as condições de estabilidade dos estados de equilíbrio termodinâmico, Gibbs chegou a uma nova compreensão do significado do ponto crítico.

O estado crítico não indicava apenas o ponto em que as duas fases fluidas se tornavam uma só; assinalava também os limites da instabilidade associada ao sistema de duas fases.

A análise de Gibbs conduziu ainda a uma série de novas condições explícitas que devem ser satisfeitas no ponto crítico e que podem servir para o caracterizar.

Como observa Klein [5], Gibbs podia esperar que o seu trabalho tivesse ampla circulação pelo facto de ter sido publicado nas *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*, sociedade da qual era membro desde 1858.

Embora esta academia possuísse caráter local, centrado em New Haven, existia desde 1799 e desenvolvera um programa regular de intercâmbio das suas *Transactions* com revistas semelhantes publicadas por cerca de 170 outras sociedades científicas, desde Quebec e Melbourne até Nápoles e Moscovo.

Sabemos, contudo, que Gibbs não confiava apenas em chegar aos potenciais leitores que, por acaso, encontrassem as *Transactions* nas respetivas academias locais: enviou diretamente cópias dos seus artigos a cerca de 75 cientistas, tanto nos Estados Unidos como no estrangeiro[12].

Não podemos saber quantos deles leram efetivamente os seus dois primeiros artigos, mas sabemos de um, e decisivo: Maxwell.

Maxwell leu Gibbs com entusiasmo e proveito.

Na realidade, utilizara incorretamente o termo entropia na primeira edição do seu livro [8], onde seguira o amigo Tait.

O erro foi corrigido nas edições posteriores, depois de Maxwell ter aprendido a definição adequada através dos artigos de Gibbs.

Maxwell falou do trabalho de Gibbs aos colegas de Cambridge em várias áreas e escreveu a outros cientistas sobre ele, recomendando-o vivamente.

Apreciou especialmente a abordagem geométrica contida nesse trabalho e ficou tão fascinado pela superfície termodinâmica introduzida no segundo artigo de Gibbs que chegou a construir uma dessas superfícies, representando as propriedades termodinâmicas da água, e enviou a Gibbs um molde em gesso.

Chegou mesmo a discutir essa superfície extensamente na edição de 1875 do seu livro[13], embora essa edição tivesse sido publicada numa coleção descrita pelo editor como constituída por

> **«manuais de ciência adaptados ao uso de artesãos e de estudantes de escolas públicas e científicas».**

Na sua conferência *«Sobre a evidência dinâmica da constituição molecular dos corpos»*, proferida na Chemical Society em 18 de fevereiro de 1875[14], Maxwell afirma:

> As relações puramente termodinâmicas entre os diferentes estados da matéria não pertencem ao nosso tema, uma vez que são independentes de teorias particulares acerca dos corpos.
>
> Contudo, não posso deixar de mencionar uma contribuição americana da maior importância para esta parte da termodinâmica, devida ao Prof. Willard Gibbs, do Yale College, Estados Unidos, que nos forneceu um método notavelmente simples e inteiramente satisfatório de representar, através de um modelo, as relações entre os diferentes estados da matéria.
>
> Por meio desse modelo, problemas que durante muito tempo resistiram aos meus esforços e aos de outros podem ser resolvidos imediatamente.

Nesta célebre conferência, Maxwell apresentou o seu próprio método engenhoso para determinar onde traçar a linha horizontal na curva de Thomson–van der Waals — a chamada regra de Maxwell, segundo a qual a área acima do segmento deve ser igual à área abaixo — e prestou igualmente uma bela homenagem a van der Waals. Referindo-se à abordagem do cientista neerlandês à difícil questão de uma explicação molecular da continuidade entre os estados líquido e gasoso, afirmou que ela

> «é tão competente e tão corajosa que não poderá deixar de dar um impulso notável à ciência molecular. Certamente levou mais do que um investigador a estudar a língua neerlandesa em que foi escrita.»

A Connecticut Academy tinha cerca de vinte membros e realizava reuniões regulares.

Numa dessas reuniões, em junho de 1874, Gibbs apresentou uma conferência — presumivelmente não demasiado emocionante

para o público — sobre a aplicação dos princípios da termodinâmica ao estudo do equilíbrio termodinâmico, trabalho que foi sendo gradualmente desenvolvido até se transformar numa extensa memória, *«Sobre o equilíbrio das substâncias heterogéneas»*[15] .

Esta ocupa cerca de 300 páginas dos seus trabalhos reunidos, e podemos subscrever as palavras de M. J. Klein, segundo quem

> **«figura certamente entre as verdadeiras obras-primas da história da ciência física».**

Na sua memória, Gibbs ampliou enormemente o domínio abrangido pela termodinâmica: tratou, com efeito, fenómenos químicos, elásticos, de superfície e eletroquímicos através de um único método unificador.

Descreveu as ideias fundamentais subjacentes a este trabalho num extenso resumo de 17 páginas, publicado no *American Journal of Science*[16], que certamente atingiu um público muito mais vasto do que as *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences*.

A motivação do seu trabalho é claramente expressa nas seguintes frases:

> **É uma inferência naturalmente sugerida pelo aumento geral da entropia que acompanha as transformações ocorridas em qualquer sistema material isolado que, quando a entropia do sistema atingir um máximo, o sistema se encontrará num estado de equilíbrio.**

> **Embora este princípio não tenha de modo algum escapado à atenção dos físicos, a sua importância não parece ter sido devidamente apreciada.**
>
> **Pouco foi feito para desenvolver o princípio como fundamento da teoria geral do equilíbrio termodinâmico.**

A memória de Gibbs realizou precisamente esse desenvolvimento.

Em particular, o critério geral de equilíbrio foi formulado de maneira simples e precisa:

> **«Para o equilíbrio de qualquer sistema isolado é necessário e suficiente que, em todas as variações possíveis do estado do sistema que não alterem a sua energia, a variação da sua entropia seja nula ou negativa.»**

Para desenvolver as consequências deste critério geral e explorar as suas implicações, tendo em conta a variedade e complexidade que os sistemas termodinâmicos podem apresentar, Gibbs introduziu desde o início os potenciais químicos.

Estas variáveis intensivas devem permanecer constantes em todo um sistema heterogéneo em equilíbrio e desempenham um papel semelhante ao da temperatura e da pressão.

Partindo destas considerações, Gibbs deduziu a sua célebre *regra das fases*, que especifica o número de variáveis independentes — graus de liberdade — num sistema com um determinado número

de fases coexistentes e um número especificado de componentes químicos [15].

Embora esta regra das fases tenha demonstrado ser um marco fundamental para compreender uma quantidade extraordinária de material experimental, Gibbs não salientou a sua importância de modo especial.

Foi van der Waals quem primeiro reconheceu o enorme poder desta regra simples e fundamental.

Como comentou Pierre-Maurice Duhem (1861–1916), foi necessária

> **«uma perspicácia notável»**

por parte de van der Waals para reconhecer a regra das fases

> **«entre as fórmulas algébricas onde Gibbs, de certo modo, a escondera»**[17].

Duhem perguntou-se também quantas outras sementes, capazes de se desenvolverem em programas inteiros de investigação,

> **«teriam permanecido estéreis porque nenhum físico ou químico as reconhecera sob a casca algébrica que as ocultava?»**

Isto mostra que a memória de Gibbs se tornara amplamente conhecida na Europa e recebera o reconhecimento que merecia.

Foi traduzida para alemão por W. Ostwald e para francês por Henry-Louis Le Chatelier (1850–1936).

Duhem escreveu uma carta a Gibbs em 29 de maio de 1900, afirmando que esta memória coroava o século XIX de modo semelhante àquele em que a *Mécanique analytique — Mecânica analítica —*, de Lagrange, coroara o século XVIII.

Outra apreciação da mesma memória deve-se ao aluno de Gibbs, Edwin Bidwell Wilson, que comparou a sua realização a começar apenas com o conhecimento do primeiro livro de Euclides e desenvolver por si próprio todo o restante[18].

O estilo conciso e abstrato de Gibbs, bem como a sua relutância em incluir exemplos e aplicações a situações experimentais específicas, tornavam o seu trabalho muito difícil de ler.

Cientistas tão famosos como Helmholtz e Planck desenvolveram os seus próprios métodos termodinâmicos de modo independente e permaneceram completamente alheios aos tesouros enterrados no terceiro volume das *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences — Transações da Academia de Artes e Ciências de Connecticut —*.

Gibbs não escreveu qualquer outro artigo de grande dimensão sobre termodinâmica e limitou-se a alguns textos breves em que desenvolvia diversos pontos da sua longa memória.

Talvez considerasse que já dissera tudo o que precisava de dizer sobre o assunto.

A sua atenção deslocara-se para outros problemas da física e da matemática — análise vetorial, cálculo de órbitas, investigações sobre a teoria eletromagnética da luz, um novo princípio variacional para a mecânica, o célebre fenómeno de Gibbs nas séries de Fourier [12].

Assim, recusou todas as sugestões para escrever um tratado sobre termodinâmica que desenvolvesse as suas ideias e tornasse o trabalho mais acessível.

Entre aqueles que o instaram a fazê-lo encontrava-se Lord Rayleigh, que, em 5 de junho de 1892, escreveu a Gibbs dizendo que a memória original era

> **«demasiado condensada e demasiado difícil para a maioria — diria mesmo todos — dos leitores».**

A resposta de Gibbs é bastante surpreendente: considerava agora que a sua memória lhe parecia

> **«demasiado longa»**

e revelava falta de

> **«sentido do valor do tempo, tanto do meu como do dos outros, quando a escrevi».**

Estas cartas, bem como a de Duhem abaixo citada, fazem parte da Gibbs Collection da Yale University Library.

Gibbs só concordou com uma republicação dos seus escritos sobre termodinâmica pouco antes da sua morte.

Planeava acrescentar algum material novo ao livro sob a forma de capítulos adicionais.

Os simples títulos de dois desses capítulos — *«Sobre a semelhança em termodinâmica» e «Sobre a entropia como grau de mistura»*[19] — despertam a curiosidade acerca do seu conteúdo, mas só podemos conjeturar.

O primeiro poderá ter tratado daquilo a que hoje chamamos lei dos estados correspondentes; o segundo, do processo de mistura utilizado por Gibbs, como discutiremos mais adiante, para explicar a tendência de um sistema isolado para o equilíbrio termodinâmico.

3. Por Que Razão a Mecânica Estatística é Habitualmente Atribuída a Gibbs e Não a Boltzmann?

Na época em que desenvolveu a sua exposição da mecânica estatística, Gibbs encontrava-se no final de uma carreira científica dedicada ao estudo e à aplicação da termodinâmica, na qual pensamentos abstratos eram iluminados por várias representações geométricas, mas não por imagens baseadas nos modelos mecânicos típicos do atomismo.

Os **Energetistas**, que, como vimos no Capítulo 1 e discutiremos em maior detalhe no Capítulo 11, se opunham e até desprezavam o uso de ideias moleculares, valorizavam particularmente Gibbs por ter evitado essas ideias no seu trabalho.

Em particular, G. Helm elogiava os seus escritos termodinâmicos porque

> **«estabeleciam as consequências rigorosas das duas leis sem qualquer inclinação ou anseio pela mecânica»**[20].

Contudo, no seu novo livro, Gibbs discutia os princípios da mecânica estatística.

Embora frequentemente troçasse dos procedimentos típicos dos matemáticos[21], Gibbs não era menos rigoroso do que eles na

aplicação de uma lógica exigente e preocupava-se em evitar a publicação de resultados incompletos.

Em suma, possuía um caráter e um modo de proceder quase diametralmente opostos aos de Boltzmann, cujas principais armas eram a intuição, a confiança nos modelos mecânicos e o entusiasmo, com a consequência evidente de um enorme número de artigos, frequentemente de extensão preocupante.

Sobre este aspeto, Maxwell escrevera alguns anos antes, em 1873, a Tait[22]:

> **Ao estudar Boltzmann, não consegui compreendê-lo.**
>
> **Ele não conseguia compreender-me devido à minha brevidade, e a extensão dele era — e continua a ser — para mim um obstáculo igualmente grande.**
>
> **Por isso, sinto-me fortemente inclinado a juntar-me à gloriosa companhia dos usurpadores e resumir todo o assunto em cerca de seis linhas.**

É certo que Maxwell morrera cinco anos antes do artigo de Boltzmann [1], mas, se esta era a opinião de Maxwell, podemos imaginar as opiniões que outras pessoas teriam acerca do estilo e das afirmações de Boltzmann em épocas e lugares mais hostis à teoria atómica da matéria.

É isto que anteriormente designámos como uma explicação fácil para o facto de o artigo de Boltzmann [1] ter sido praticamente

esquecido, enquanto o tratado de Gibbs se tornou a referência padrão da mecânica estatística de equilíbrio.

No seu artigo dedicado ao trabalho de Boltzmann, Gallavotti[23] sustenta que a razão da sua obscuridade reside antes no facto — já sugerido nos capítulos anteriores — de o trabalho de Boltzmann ser conhecido quase exclusivamente através da divulgação feita no artigo enciclopédico dos *Ehrenfest*[24], que é tão bom como tratado sobre os fundamentos da mecânica estatística quanto pouco tem a ver com muitas das ideias fundamentais de Boltzmann.

Com efeito, quem teve oportunidade de conversar com físicos ilustres que foram alunos de Paul Ehrenfest poderá perceber, ao ler Boltzmann e o artigo enciclopédico, que, quando esses físicos diziam estar a relatar as ideias de Boltzmann, estavam na realidade a falar desse artigo.

Gallavotti merece ser mencionado aqui não apenas porque parece ser o segundo autor, depois de Klein, a salientar a importância e o papel fundamental do artigo de Boltzmann, mas também porque propõe uma nova etimologia para as palavras *mónada*, *ergode* e *holode*.

Isto possui alguma relevância, mesmo que estes termos tenham desaparecido do uso corrente, porque o segundo deu origem ao muito utilizado adjetivo *ergódico*, que encontraremos mais adiante a propósito do problema ergódico.

Supõe-se habitualmente que a segunda parte destas palavras deriva do termo grego *hodós* — caminho.

Gallavotti sustenta, porém, que deriva de *eidos* — aspeto, forma, método, maneira, estado; relacionado com a palavra sânscrita *vedah*.

Isto é muito interessante, porque sugeriria algo relacionado com um estado, e não com uma evolução, mas levanta algumas dúvidas.

O autor deste livro confessa não possuir a competência filológica necessária para discutir a questão e, em particular, para explicar por que razão Boltzmann representou o final das palavras alemãs acima referidas com *ode*, em vez de *ide* ou *ede*.

É verdade que o perfeito do verbo grego relacionado, *eidon* — ver —, transforma o ε num o.

Por outro lado, Boltzmann deveria ter escrito *monhode* se tivesse em mente uma relação com *hodós*, como em *hodógrafo*.

Presumivelmente, devemos aceitar a interpretação de Gallavotti, a menos que sejam apresentados argumentos mais convincentes contra ela; na realidade, deve tê-la discutido com o pai, Carlo Gallavotti (1909–1992), distinto especialista em literatura grega, como é indicado nos agradecimentos [nota 23].

Podemos acrescentar, a título de tentativa, uma terceira explicação para o relativo desconhecimento do trabalho de Boltzmann, introduzindo o papel desempenhado por Niels Bohr.

Foi provavelmente o cientista mais influente deste século — nas palavras de Max Born, ao propor tanto Einstein como Bohr para membros estrangeiros da Academia de Ciências de Göttingen:

> **«A sua influência sobre a investigação teórica e experimental do nosso tempo é maior do que a de qualquer outro físico.»**

Bohr possuía uma opinião muito elevada de Gibbs, que expressou repetidamente, por este ter introduzido os ensembles estatísticos, mas não tinha grande consideração por Boltzmann, e poderá ter induzido uma grande parte dos físicos do século XX a desconfiar do trabalho deste último.

É evidente que não lera Boltzmann, que fora o verdadeiro originador dos dois primeiros tipos de ensemble.

Isto é confirmado pelo seu colaborador L. Rosenfeld numa entrevista sobre Bohr concedida a T. Kuhn e J. L. Heilbron e conservada no Niels Bohr Archive, em Copenhaga.

As frases relevantes de Rosenfeld são:

> **Não penso que alguma vez tenha lido Boltzmann, ou pelo menos os artigos de Boltzmann.**

> **Penso que leu e estudou muito cuidadosamente as *Lições sobre a teoria dos gases*, de Boltzmann.**

E:

> **«Dizia que Boltzmann tinha estragado as coisas ao insistir nas propriedades dos sistemas mecânicos.»**

Aparentemente, Bohr não estava sozinho, pois Einstein disse certa vez a um dos seus alunos:

> **«O trabalho de Boltzmann não é fácil de ler. Há grandes físicos que não o compreenderam.»**[25]

As opiniões de Bohr remontam à juventude, pois já manifestara reservas relativamente às ideias de Boltzmann em 1912, quando lecionava em Copenhaga sobre os fundamentos estatísticos da termodinâmica[26].

4. O Tratado de Gibbs

No seu tratado [2], publicado como um dos volumes da *Yale Bicentennial Series — Série Bicentenária de Yale —*, Gibbs mostra-se sobretudo preocupado com o grau de generalidade da sua exposição.

Assim, abstém-se de formular qualquer hipótese acerca da constituição microscópica da matéria e renuncia a acompanhar a evolução temporal de um sistema particular.

Propõe-se determinar de que modo um ensemble* de sistemas do mesmo tipo se distribui pelas fases possíveis, partindo da distribuição existente num determinado instante.

A sua teoria constitui, assim, um ramo da mecânica racional, uma espécie de projeção desta disciplina sobre a termodinâmica, realizada através de analogias cuja validade é discutida pelo próprio Gibbs.

Convém, contudo, observar que Gibbs, apesar de toda a preocupação acima referida com a generalidade dos princípios sobre os quais deveria assentar a mecânica estatística — e, precisamente por essa razão, sendo relativamente parcimonioso nas referências —, presta homenagem a Boltzmann, salientando que o cientista austríaco foi o primeiro, a partir de 1871, a considerar explicitamente a distribuição de fases de um grande número de sistemas, bem como a estudar a evolução dessa distribuição através do teorema de Liouville [2].

O livro de Gibbs deve ter constituído uma verdadeira surpresa para a comunidade científica, sobretudo porque poderia parecer representar não apenas uma mudança de direção por parte do autor, mas uma autêntica inversão.

---

* **Ensemble** — em mecânica estatística, coleção conceptual de sistemas fisicamente equivalentes, sujeitos às mesmas condições macroscópicas, mas representando os diferentes estados microscópicos possíveis. O termo foi introduzido por J. W. Gibbs.

Com efeito, na introdução afirma que apenas os princípios da mecânica estatística poderiam fornecer o

> **«fundamento racional da termodinâmica»**

e que as leis desta última disciplina constituíam apenas uma

> **«expressão incompleta»**

desses princípios mais gerais.

Contudo, não era a primeira vez que se referia ao comportamento molecular: podemos mencionar o seu tratamento da reação de NO_2 para N_2O_4, a referência à

> **«esfera de ação molecular»**

na análise da termodinâmica da capilaridade, e o célebre *paradoxo de Gibbs* [15], a que Grad aludiu numa passagem citada no Capítulo 5.

Na realidade, este paradoxo não constitui paradoxo algum para quem tenha compreendido o verdadeiro significado da entropia segundo a mecânica estatística.

Surge quando se permite que dois gases se misturem a temperatura e pressão constantes; ocorre então um aumento da entropia, o que é natural porque, como sabemos, o estado em que

as moléculas dos dois gases se encontram intimamente misturadas é mais provável do que aquele em que os dois gases permanecem completamente separados.

A magnitude do aumento da entropia é

> **«independente do grau de semelhança ou dissemelhança»**

entre os dois gases, a menos que sejam idênticos — o mesmo gás —, caso em que não ocorre qualquer aumento de entropia.

A descrição desta situação por Gibbs é explicitamente molecular e talvez possamos encontrar aqui a primeira semente que viria a desenvolver-se no tratado de 1902.

A razão pela qual não existe paradoxo é que nem sempre se pode atribuir a um determinado sistema um valor único, «a sua entropia».

Pode possuir muitas entropias diferentes, entre as quais podemos escolher de acordo com os nossos interesses, o fenómeno particular em estudo, o grau de precisão disponível ou arbitrariamente estabelecido, ou o método de descrição utilizado.

Por exemplo, um engenheiro aeronáutico que estude o movimento do ar em torno de uma aeronave pode considerar a entropia do próprio ar como se todas as suas moléculas fossem idênticas, embora saibamos que se trata de uma mistura de gases,

principalmente azoto e oxigénio, cujas moléculas são manifestamente diferentes.

Se um engenheiro nuclear pretender separar dois isótopos de urânio, lidará com moléculas extremamente semelhantes, mas necessitará de uma entropia que tenha em conta a pequena diferença entre elas, a única que pode ser utilizada para efetuar a separação dos dois isótopos.

Existe, portanto, uma hierarquia de entropias que toma em consideração níveis progressivamente maiores de detalhe.

Quando as moléculas são verdadeiramente idênticas, só podemos concebê-las — na mecânica clássica — como diferentes atribuindo a cada uma delas uma etiqueta.

Então, essa entropia extremamente detalhada — *entropia de Gibbs* — permanecerá constante no tempo, porque qualquer estado será igualmente provável quando avaliado segundo ela.

Assim, o paradoxo surge porque a entropia não é uma propriedade do sistema, mas da nossa descrição.

O exemplo fornecido pelo seu paradoxo deve ter convencido Gibbs da importância de estudar a mecânica estatística.

Com efeito, escreveu [15]:

> **«Por outras palavras, a impossibilidade de uma diminuição não compensada da entropia parece reduzir-se à improbabilidade»,**

frase que Boltzmann viria a escolher como epígrafe do segundo volume das suas lições sobre a teoria dos gases[27].

Por volta de 1892, Gibbs dedicava grande parte da sua energia a preparar para publicação os resultados dos seus anos de trabalho sobre mecânica estatística [5].

Na carta acima mencionada a Lord Rayleigh, escreveu:

> **Neste momento estou a tentar preparar para publicação algo sobre termodinâmica a partir de um ponto de vista a priori, ou antes sobre «mecânica estatística», cujo principal interesse residiria na sua aplicação à termodinâmica — seguindo, portanto, a linha dos trabalhos de Maxwell e Boltzmann.**
>
> **Não sei se terei algo particularmente novo quanto ao conteúdo, mas ficarei satisfeito se conseguir escolher o ponto de vista — como me parece possível — de modo a obter uma visão mais simples do assunto.**

Não seria apropriado apresentar aqui uma exposição detalhada do breve tratado de Gibbs.

Limitar-nos-emos a examinar sucintamente as suas ideias acerca da tendência para o equilíbrio e das analogias termodinâmicas.

Não citou a equação de Boltzmann nem o seu método combinatório, nem as últimas elaborações e clarificações de Boltzmann acerca da irreversibilidade.

Não existem indícios de que tenha lido as lições de Boltzmann sobre a teoria dos gases.

Para tornar mais compreensíveis as passagens de Gibbs citadas abaixo, recordemos que utiliza a expressão *«índice de probabilidade»* para designar o logaritmo da densidade de probabilidade no espaço de fases, P, considerada no Capítulo 4.

Sobre o problema da tendência para o equilíbrio, podemos ler [2, Capítulo XII]:

> **Pareceria, portanto, que poderíamos encontrar uma espécie de medida do desvio de um ensemble relativamente ao equilíbrio estatístico no excesso do índice médio relativamente ao mínimo compatível com a condição de invariabilidade da distribuição em relação às funções constantes da fase.**
>
> **Mas vimos que o índice de probabilidade permanece constante no tempo para cada sistema do ensemble.**
>
> **O índice médio é, portanto, constante, e por este método não encontramos qualquer aproximação ao equilíbrio estatístico no decurso do tempo.**

Aqui, Gibbs aborda o facto de que, ao nível da equação de Liouville, não podemos falar de tendência para o equilíbrio se todos os estados — as fases — compatíveis com uma determinada energia puderem ser atingidos durante a evolução temporal do sistema.

Para evitar este impasse, Gibbs recorre ao exemplo de uma massa líquida formada por dois componentes imiscíveis, de cores diferentes — branco e preto —, num recipiente cilíndrico.

No instante inicial, os dois líquidos estão claramente separados, mas, se fizermos rodar o cilindro, as partes branca e preta começam a formar fitas estreitas que envolvem o eixo em espiral, com uma espessura que diminui com o tempo.

O líquido tende para uma mistura perfeita do branco e do preto, mas, após qualquer intervalo temporal finito, o volume total continuará dividido em duas partes de cores diferentes, rigorosamente entrelaçadas.

Gibbs procura ainda fornecer uma explicação mais precisa da tendência de um determinado ensemble para um estado de equilíbrio estatístico, imaginando uma subdivisão em elementos iguais ΔV, que se admite não serem infinitesimais, mas suficientemente pequenos para que, pelo menos inicialmente, o índice de probabilidade seja essencialmente constante no interior de cada elemento.

Pode então mostrar-se — ver Apêndice 7.1 — que o índice médio, calculado através da subdivisão em células, será, nos instantes posteriores, inferior ao seu valor inicial.

Isto não viola a reversibilidade temporal das equações.

Parecem oportunas aqui duas observações.

Primeiro, a analogia com um líquido é justificada pelo facto de a densidade de probabilidade no espaço de fases se comportar como a densidade de um fluido incompressível, que constitui um bom modelo para um líquido — ver Capítulo 4.

Segundo, a ideia de convergência para o equilíbrio que Gibbs procura transmitir aproxima-se do conceito matemático de *convergência fraca*.

Para encontrar uma base para a termodinâmica na mecânica analítica, Gibbs estuda depois a coincidência existente entre as equações que governam os ensembles estatísticos e os princípios gerais da termodinâmica [2, Capítulo XIV].

Mas, afirma:

> **Por mais interessante e significativa que esta coincidência possa ser, estamos ainda longe de ter explicado os fenómenos da natureza segundo estas leis.**
>
> **Com efeito, comparados com os casos encontrados na natureza, os sistemas que considerámos possuem uma simplicidade ideal.**
>
> **Embora a nossa única hipótese seja estarmos a considerar sistemas conservativos com um número finito de graus de liberdade, parece que isto já constitui uma suposição excessiva no que respeita aos corpos naturais.**
>
> **Os fenómenos do calor radiante, que certamente não deveriam ser desprezados em qualquer sistema completo de termodinâmica, e os fenómenos elétricos associados à combinação dos átomos parecem**

> **mostrar que a hipótese de sistemas com um número finito de graus de liberdade é inadequada para explicar as propriedades dos corpos [...].**
>
> **Contudo, embora estas dificuldades, há muito reconhecidas pelos físicos — ver Boltzmann, *Sitzb. der Wiener Akad.*, Bd. LXIII, S. 418 (1871) —, pareçam impedir, no atual estado da ciência, qualquer explicação satisfatória dos fenómenos da termodinâmica tal como se apresentam na natureza, o caso ideal de sistemas com um número finito de graus de liberdade continua a constituir um tema não destituído de interesse teórico e pode servir para indicar o caminho para a solução dos problemas muito mais difíceis que a natureza nos apresenta.**
>
> **E, se o estudo das propriedades estatísticas desses sistemas nos fornecer uma expressão exata de leis que, no caso limite, assumem a forma das leis termodinâmicas aceites, tanto maior será o seu interesse.**

Gibbs afirma igualmente que a própria noção de ensemble canónico

> **«poderá parecer a alguns artificial e pouco adequada a uma exposição natural do assunto».**

Contudo, se tomarmos a temperatura como variável independente, é o ensemble canónico que fornece a melhor representação matemática de um corpo a uma determinada temperatura, ao passo que é natural recorrer ao ensemble microcanónico quando a energia — uma noção natural em mecânica — é considerada a variável independente.

5. Cientistas Franceses sobre Mecânica Estatística

Convém observar que Hadamard, em 1906[28], escreveu uma análise do tratado de Gibbs, prestando particular atenção à possibilidade de explicar os processos irreversíveis no âmbito da mecânica estatística.

Hadamard recorda que as equações da mecânica analítica possuem, em termos gerais, a chamada estabilidade de Poisson, segundo a qual o ponto representativo de um sistema volta a passar infinitas vezes por uma vizinhança tão pequena quanto se queira de qualquer posição que já tenha ocupado, com exceção de um conjunto de volume nulo — teorema da recorrência de Poincaré; ver Capítulo 5.

Contrasta a análise de Boltzmann, baseada na ocorrência de numerosas colisões, que podem verificar-se em intervalos de tempo muito curtos, com a de Gibbs, que considera sistemas sem interações e só pode ser aplicada a intervalos temporais $t - t_0$ suficientemente longos para que dois pontos representativos no espaço de fases, próximos no instante t_0, estejam muito afastados no instante t.

Para Hadamard, não há dúvida de que a objeção baseada na reversibilidade das equações do movimento não é sustentável, isto é, não pode ser utilizada para demonstrar a impossibilidade de leis irreversíveis sistemáticas, que, pelo contrário, parecem plausíveis,

como mostra a analogia de Hadamard baseada no baralhamento de cartas.

O próprio Hadamard salienta a sensibilidade da solução a uma alteração dos dados iniciais.

Segundo Hadamard, Gibbs não apresenta demonstrações rigorosas da existência de processos irreversíveis, uma vez que falta uma definição satisfatória da aleatoriedade de um sistema.

Poder-se-ia pensar que as distribuições «organizadas» são precisamente as excecionais no sentido do teorema da recorrência de Poincaré.

A conclusão é a seguinte:

> Se H for uma determinada função da distribuição dos sistemas S, a seguinte propriedade: *a quantidade H aumenta* pode ser transformada numa afirmação do seguinte tipo — na qual já não vejo qualquer ponto de apoio para a objeção da reversibilidade:
>
> Sejam H_1 e $H_2 < H_1$ dois valores de H, e T um intervalo temporal convenientemente escolhido.
>
> Designemos por M_1 os movimentos para os quais, durante o intervalo T, a quantidade H assume pelo menos uma vez o valor H_1; por M_2, os movimentos para os quais — durante o mesmo intervalo — a quantidade H assume pelo menos uma vez o valor H_2; e por M_3, aqueles que satisfazem simultaneamente as duas condições anteriores, isto é, que são ao mesmo tempo movimentos M_1 e M_2.
>
> Os movimentos M_3 são excecionais entre os M_1, mas não entre os M_2.

> **Quanto a mim, não tenho dúvidas acerca de uma afirmação deste género depois das deduções de Gibbs e Boltzmann; se a conclusão deles estivesse errada, o erro só poderia dizer respeito à expressão da quantidade H.**

Outro grande matemático francês, Henri Poincaré, expressou mais de uma vez a sua opinião acerca da teoria cinética dos gases, mas, como vimos no Capítulo 5, com mais ceticismo do que adesão às ideias de Boltzmann e Gibbs.

Quanto a Poincaré e Boltzmann, é irónico que não se tenham compreendido mutuamente; são provavelmente os dois cientistas que mais moldaram as nossas ideias acerca do comportamento dos sistemas clássicos complexos.

Não possuímos provas diretas de que se tenham encontrado, mas isso deve ter acontecido, pois ambos participaram na reunião de St. Louis, em 1904 — ver Capítulo 1.

Recordemos aqui a homenagem, na verdade demasiado apressada, prestada por Poincaré perante a Academia Francesa de Ciências[29]:

> **Boltzmann, que morreu tragicamente, lecionara durante muito tempo em Viena; tornara-se conhecido sobretudo pelas suas investigações sobre a teoria cinética dos gases.**
>
> **Se o mundo obedece às leis da mecânica, que nos permitem avançar e recuar no tempo, por que razão tende constantemente para a uniformidade, sem qualquer possibilidade de o reconduzir ao estado anterior?**

> Este era o problema cuja solução procurara, e não sem algum sucesso.

Num artigo de Poincaré publicado nesse mesmo ano[30], lemos:

> A teoria cinética dos gases deixa ainda por esclarecer vários pontos embaraçosos para aqueles que estão habituados ao rigor matemático; diversos resultados que não foram suficientemente precisados apresentam-se sob forma paradoxal e parecem gerar contradições que, na realidade, são apenas aparentes.
>
> Assim, as noções de *molar geordnet* — ordenado a nível molar — ou *molekular geordnet* — ordenado a nível molecular — não me parecem ter sido definidas com precisão suficiente.
>
> Um dos pontos que mais me embaraçava era o seguinte: devemos demonstrar que a entropia diminui [observação do autor do presente livro: o sinal escolhido é o mesmo utilizado para a função H de Boltzmann]; mas os argumentos de Gibbs parecem supor que, depois de fazer variar as condições externas, se espera que o sistema regresse a um regime [estacionário] antes de as fazer variar novamente.
>
> Esta hipótese é essencial; caso contrário, poderíamos obter resultados contrários ao princípio de Carnot, fazendo variar as condições externas demasiado depressa para que o regime estacionário se estabelecesse.
>
> Quis esclarecer esta questão...

Poincaré prossegue com a sua análise e chega ao ponto de discutir uma entropia de granulação grosseira e uma entropia de granulação fina.

A segunda é maior do que a primeira, que é a quantidade considerada pelos físicos e diminui com o tempo, enquanto a outra permanece constante.

6. O Problema da Tendência para o Equilíbrio e a Teoria Ergódica

Parece claro que a análise de Poincaré inspirou os Ehrenfest na sua crítica a Gibbs, que nunca clarificou de modo verdadeiramente nítido a diferença entre as duas entropias.

Embora esta crítica seja pertinente, não se pode ignorar que o próprio Gibbs estava consciente das dificuldades, como mostram as seguintes frases relativas ao movimento de um líquido contendo matéria corante [2]:

> **O estado em que a densidade da matéria corante é uniforme, isto é, o estado de mistura perfeita, que constitui uma espécie de estado de equilíbrio no sentido de que a distribuição da matéria corante no espaço não é afetada pelos movimentos internos do líquido, caracteriza-se por um valor mínimo do quadrado médio da densidade da matéria corante.**
>
> **Suponhamos, contudo, que a matéria corante se encontra distribuída com densidade variável.**
>
> **Se imprimirmos ao líquido um movimento qualquer, sujeito apenas à lei hidrodinâmica da incompressibilidade — podendo tratar-se de um fluxo estacionário ou variar com o tempo —, a densidade da matéria corante num mesmo ponto material do líquido permanecerá inalterada, e o quadrado médio dessa densidade permanecerá, portanto, igualmente inalterado.**

Contudo, nenhum facto nos é mais familiar do que o de que a agitação tende a conduzir um líquido a um estado de mistura uniforme, ou de densidades uniformes dos seus componentes, caracterizado por valores mínimos dos quadrados médios dessas densidades.

É perfeitamente verdade que, na experiência física, o resultado é acelerado pelo processo de difusão, mas o resultado não depende evidentemente desse processo.

A contradição deve ser procurada na noção de densidade da matéria corante e no processo através do qual essa quantidade é avaliada.

Essa quantidade é a razão-limite entre a quantidade de matéria corante contida num elemento de espaço e o volume desse elemento.

Ora, se tomássemos como elementos de volume, depois de qualquer grau de agitação, os espaços ocupados pelas mesmas porções de líquido que originalmente ocupavam um determinado sistema de elementos de volume, as densidades da matéria corante assim estimadas seriam idênticas às densidades originais determinadas por esse sistema de elementos de volume.

Além disso, se, no final de qualquer quantidade finita de agitação, tomássemos os nossos elementos de volume com uma forma ordinária qualquer, mas suficientemente pequenos, o quadrado médio da densidade da matéria corante, determinado através desses elementos de volume, aproximar-se-ia, com o grau de precisão desejado, do seu valor anterior à agitação.

Mas, se tomarmos qualquer elemento de espaço de posição e dimensões fixas, podemos continuar a agitação durante tempo suficiente para que as densidades do líquido colorido, estimadas nesses elementos fixos, se aproximem de um limite uniforme, isto é, o de uma mistura perfeita.

Trata-se evidentemente de um daqueles casos em que o limite de um limite assume valores diferentes consoante a ordem em que aplicamos os processos de passagem ao limite.

O que significa toda esta longa argumentação?

Essencialmente o seguinte:

> se subdividirmos o espaço de fases — ou, melhor, uma hipersuperfície de energia constante; ver Apêndice 7.1 — em pequenas células de volume Δ, e designarmos por $\bar{P}^i(t)$ a média de P numa dessas células — função do índice i, que identifica a célula, e do tempo t —, então $\bar{P}^i(t)$ tende para uma constante, independente de i, quando $t \to \infty$.

A afirmação é plausível, pelo menos para sistemas de pontos que não apresentem forças atrativas, mas está longe de ser simples demonstrá-la.

Em terminologia matemática, diríamos que existe uma *convergência fraca para um estado uniforme*.

Na realidade, o resultado acima enunciado parece ser ainda mais forte do que a ergodicidade, tal como esta é entendida atualmente.

Parece ser este um bom momento para recordar a história e o papel desempenhado por este conceito no desenvolvimento da mecânica estatística.

Já referimos que existe uma indicação de uma propriedade que deve ser satisfeita para que a abordagem estatística da mecânica seja válida.

Em particular, como um equilíbrio rigorosamente estático é impossível, o análogo do equilíbrio termodinâmico é uma espécie de movimento que não privilegia qualquer região do espaço de fases ou, pelo menos, da hipersuperfície de energia constante.

O artigo dos Ehrenfest [24] deixa bastante a desejar do ponto de vista histórico.

E isto aplica-se não apenas ao papel desempenhado por Boltzmann no estabelecimento das distribuições de equilíbrio, mas também a determinadas atribuições erradas.

Assim, S. Brush observa[31] que os autores atribuem a expressão *«continuidade do percurso»* a Maxwell, quando foi utilizada pela primeira vez por J. H. Jeans em 1902[32], 23 anos depois da morte de Maxwell.

É, portanto, preferível examinar aquilo que foi efetivamente escrito pelos fundadores, Maxwell e Boltzmann.

Este último publicou pela primeira vez uma discussão detalhada dos sistemas ergódicos em 1871[33].

Considera o movimento de uma massa pontual num plano sob a ação de uma força atrativa resultante da soma de uma força $-ax$ ao longo do eixo x e de uma segunda força $-by$ ao longo do eixo y.

A trajetória resultante será fechada se a razão entre as frequências associadas às constantes a e b for racional, isto é, se a raiz quadrada de a/b for racional; nesse caso, obtêm-se as chamadas figuras de Lissajous, bem conhecidas dos manuais elementares de física.

[Nota editorial — O original refere a razão entre as constantes elásticas. Para movimentos não degenerados nos dois eixos e uma massa comum, o critério de fecho é a racionalidade da razão entre as frequências, ou seja, da raiz quadrada de a/b.]

Quando a referida razão não é racional, a recorrência exata só pode ocorrer para determinados dados iniciais; em geral, o movimento no plano xy tenderá a preencher um retângulo — *die ganze Fläche — toda a área* —, cujo tamanho é determinado pelos dados iniciais — ver Fig. 7.1.

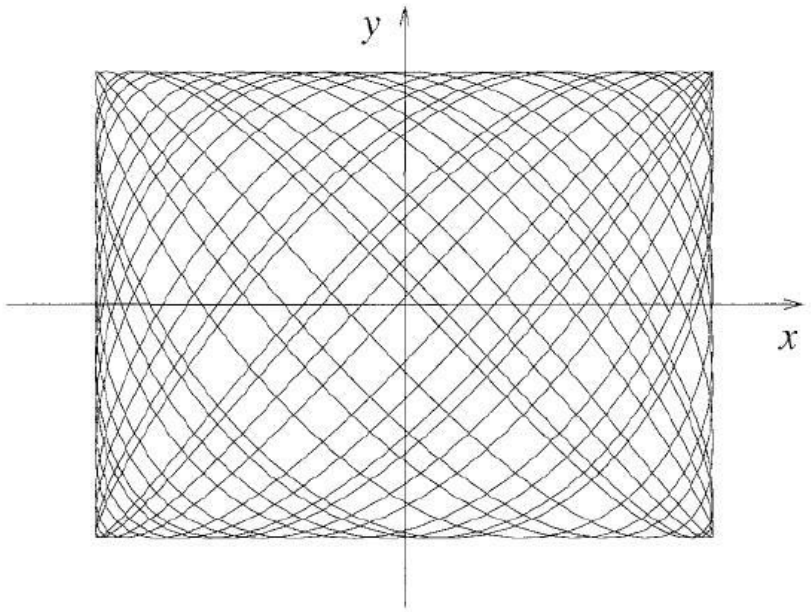


FIG. 7.1. Trajetória de uma massa pontual sujeita a uma força $-ax$ ao longo do eixo x e a uma segunda força $-by$ ao longo do eixo y.

Do mesmo modo, no caso de uma força central atrativa, para valores da energia total que permitam apenas movimentos limitados, Boltzmann cita o caso de um potencial $ar^{-1} + br^{-2}$, para o qual pode obter-se uma solução exata. A massa pontual percorre então toda a superfície de uma região anular — ver Fig. 7.2 — e a trajetória, em geral, nunca se fecha.

As exceções notáveis são, para além de determinados dados iniciais especiais, uma força newtoniana e uma força proporcional à distância ao ponto atrativo.

Como Boltzmann estudou estes problemas simples enquanto exemplos da propriedade necessária para estabelecer a mecânica estatística de equilíbrio, é interessante perceber exatamente o que pretendia dizer.

Queria realmente afirmar que a trajetória passa por todos os pontos das áreas mencionadas, ou apenas que cobre a área aproximando-se tanto quanto se queira de todos os pontos?

Essa é a questão.

Boltzmann afirma depois que a mesma propriedade em causa deveria ser válida para um sistema de n pontos.

Mais adiante no artigo, trata o equilíbrio térmico das moléculas de um gás sob a seguinte hipótese [33]:

> **A grande irregularidade do movimento térmico e a variedade das forças que atuam sobre o corpo a partir do exterior tornam provável que os átomos, graças ao movimento a que chamamos calor, passem por todas as posições e velocidades possíveis compatíveis com a conservação da energia e que, consequentemente, possamos aplicar às coordenadas e velocidades dos átomos dos corpos quentes as equações anteriormente desenvolvidas.**

O facto de Boltzmann mencionar forças provenientes do exterior parece sugerir que sabia que a trajetória não passava efetivamente por todos os pontos; mas isso não tinha importância se passasse tão próximo quanto quiséssemos, uma vez que não podemos ter em conta a multiplicidade de pequenas forças externas.

Talvez a afirmação mais forte em favor da hipótese ergódica, tal como é habitualmente formulada, possa ser encontrada em Maxwell[34]:

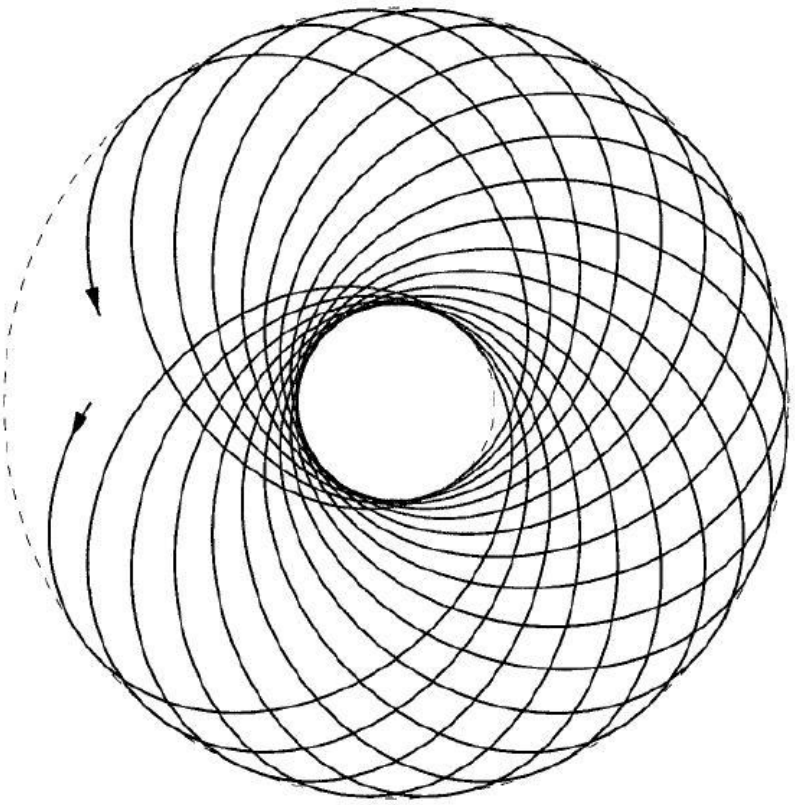


FIG. 7.2. Trajetória de uma massa pontual sujeita a uma força central atrativa ligeiramente diferente da atração newtoniana.

A única hipótese necessária para a demonstração direta da expressão da função de distribuição no equilíbrio é que o sistema, deixado entregue a si próprio no seu estado efetivo de movimento, passe, mais cedo ou mais tarde, por todas as fases compatíveis com a equação da energia.

Ora, é evidente que existem casos em que isto não acontece.

O movimento de um sistema não sujeito a forças externas possui seis equações além da equação da energia, de modo que o sistema não pode passar por fases que, embora satisfaçam a equação da energia, não satisfaçam essas seis equações.

Poderão ainda existir leis de força particulares, como aquela segundo a qual a força entre duas partículas é proporcional à distância entre elas, para as quais todo o movimento se repete ao fim de um tempo finito.

Nesses casos, a um determinado valor de uma variável corresponde um determinado valor de cada uma das restantes variáveis, de modo que fases constituídas por conjuntos de valores que não correspondem entre si não podem ocorrer, embora possam satisfazer as várias equações gerais.

Mas, se supusermos que as partículas materiais, ou algumas delas, encontram ocasionalmente um obstáculo fixo, como as paredes do recipiente que as contém, então, exceto para formas especiais da superfície desse obstáculo, cada encontro introduzirá uma perturbação no movimento do sistema, fazendo-o passar de uma trajetória não perturbada para outra.

Ambas as trajetórias devem satisfazer as equações da energia e devem intersetar-se na fase em que são satisfeitas as condições do encontro com o obstáculo fixo, mas não estão sujeitas às equações da quantidade de movimento.

É difícil, num caso de tão extrema complexidade, chegar a uma conclusão inteiramente satisfatória; mas podemos afirmar, com considerável confiança, que, salvo para formas particulares da superfície do obstáculo fixo, o sistema passará, mais cedo ou mais

tarde, depois de um número suficiente de encontros, por todas as fases compatíveis com a equação da energia.

Esta afirmação parece incontornável, porque a fronteira não introduz qualquer influência exterior não controlada.

A expressão *todas as fases* não é idêntica a *todos os pontos*, mas utilizar essa distinção como base de uma argumentação seria realmente excessivamente minucioso.

Assim, Maxwell formulou efetivamente algo semelhante à hipótese ergódica, enquanto Boltzmann nem sempre foi muito preciso — Brush apresenta outro exemplo [31] —, precisamente porque considerava que uma hipótese quase ergódica e uma hipótese ergódica, embora matematicamente muito diferentes, eram praticamente equivalentes.

Observemos que o extenso e extremamente bem documentado estudo da hipótese ergódica apresentado por Brush [31] menciona de passagem que Boltzmann descobrira o método dos ensembles antes de Gibbs, mas não discute este ponto de enorme importância.

Para concluir a nossa discussão acerca da hipótese ergódica, devemos recordar que, naquela época, a teoria dos conjuntos infinitos ainda não tinha sido desenvolvida em detalhe.

Mas bastava deixar o tempo passar.

Assim, não surpreende que, se chamarmos sistemas ergódicos àqueles em que a trajetória no espaço de fases passa por todos os pontos, encontremos a seguinte observação de Borel no seu suplemento à tradução francesa do artigo dos Ehrenfest[35]:

> **Basta estar familiarizado com a teoria moderna dos conjuntos para ter a certeza de que até a definição de sistemas ergódicos é contraditória. [...] esta contradição foi explicitamente demonstrada [...] por A. Rosenthal e M. Plancherel [...]; na verdade, não parece que esta hipótese abstrata tenha alguma vez sido realmente considerada pelos físicos: ...**

Hoje, desde os trabalhos de G. D. Birkhoff[36] e J. von Neumann[37], o termo *ergódico* é equivalente a *metricamente indecomponível*.

Isto significa que um sistema dinâmico possui um espaço de fases que não contém quaisquer subconjuntos invariantes pelo movimento com medida diferente de zero.

Por outras palavras, o conjunto de pontos que não podem ser ligados por uma trajetória possui medida zero.

Parece provável que muitos sistemas de interesse físico possuam esta propriedade, mas as demonstrações efetivas são escassas.

7. Planck e a Mecânica Estatística

Como já observámos, o tratado de Gibbs acabaria por obscurecer, para a maioria dos cientistas, a teoria cinética de

Boltzmann e Maxwell e contribuir para uma tendência a esquecer a já então antiga lição de Boltzmann acerca da Segunda Lei, embora o próprio Gibbs tivesse chamado repetidamente a atenção dos seus leitores para a natureza aleatória das analogias termodinâmicas.

É, portanto, interessante examinar aquilo que Max Planck escrevia nesses anos.

Era um convertido recente, pois ainda em 1897 escrevia, na introdução ao seu tratado de termodinâmica[38], que existiam

> **«obstáculos, atualmente intransponíveis»**

no caminho de novos progressos da teoria cinética e referia-se às

> **«dificuldades essenciais [...] na interpretação mecânica dos princípios fundamentais da Termodinâmica».**

A conversão de Planck deveu-se ao facto de as técnicas de Boltzmann terem desempenhado um papel essencial na ideia fundamental da teoria dos quanta de luz proposta pelo próprio Planck em 1900 — ver Capítulo 12.

A ocasião para assumir uma posição favorável a Boltzmann surgiu com a comemoração do sexagésimo aniversário deste último.

Planck[39] observa que, embora tivesse existido uma época em que a temperatura era a grandeza de maior interesse, por ser diretamente mensurável, enquanto a entropia parecia um conceito complicado, a situação invertera-se: era necessário fornecer uma explicação mecânica para a entropia, e a definição da temperatura surgiria depois.

A razão desta inversão de perspetiva é, para Planck, muito clara.

A temperatura é um conceito essencialmente ligado à noção de equilíbrio térmico, que só adquire significado em relação com a irreversibilidade, pois constitui o estado final para o qual tendem os processos irreversíveis.

Assim, a noção de temperatura conduz necessariamente ao estudo da irreversibilidade e, portanto, da entropia, conceito primário e geral que possui significado para todos os tipos de estado e, consequentemente, para todas as mudanças de estado, enquanto a temperatura surge apenas numa condição de equilíbrio térmico, quando a entropia atinge o seu valor máximo.

Planck prossegue então [39], elogiando Boltzmann, mas ignorando, como praticamente todos os outros, o artigo deste de 1884 [1]:

> **Parece que Clausius e Maxwell nunca tentaram fornecer uma definição direta e geral da entropia em termos mecânicos.**

> Coube a Boltzmann realizar esse passo, partindo da teoria cinética dos gases e definindo a entropia, de modo geral e unívoco, como o logaritmo da probabilidade do estado mecânico.
>
> Nos seus trabalhos sobre mecânica estatística, J. W. Gibbs propõe, além da definição de Boltzmann, três novas definições baseadas no cálculo das probabilidades.
>
> As definições de Gibbs aspiram a uma maior generalidade, porque não implicam qualquer hipótese particular acerca do sistema mecânico considerado.
>
> Permitem, em princípio, uma extensão bem-sucedida a sistemas que possuam ou não um grande número de graus de liberdade e sejam constituídos por componentes de natureza igual ou diferente.
>
> A cada uma destas definições de entropia corresponde uma definição de temperatura através de $dQ = T\,dS$.
>
> Para sistemas com um grande número de graus de liberdade, as três definições conduzem sempre, como demonstrou Gibbs, ao mesmo resultado, de modo que, por exemplo, para um sistema constituído por um número muito elevado de moléculas, existe apenas uma definição, que coincide com a termodinâmica.

Planck passa depois a examinar o caso de equilíbrio num gás monoatómico e observa que tanto a definição de Boltzmann como as de Gibbs estão de acordo com a termodinâmica:

> Enquanto Boltzmann define a entropia através do logaritmo da probabilidade, segundo a primeira definição de Gibbs — relativa aos ensembles canónicos — a entropia é, com sinal negativo, o valor médio do logaritmo da probabilidade.
>
> No decurso dos processos irreversíveis, o logaritmo médio da probabilidade diminui segundo Gibbs, enquanto, segundo Boltzmann, o logaritmo da probabilidade aumenta.

> Mas esta contradição é apenas aparente e desaparece quando se tem em conta que os dois autores designam por *probabilidade* conceitos inteiramente diferentes.
>
> Isto exige uma análise mais detalhada.
>
> Boltzmann obtém a expressão da probabilidade distinguindo entre um determinado estado do sistema e uma «complexão» do próprio sistema.
>
> Um estado é dado pela lei de repartição das posições e velocidades, isto é, pelo número de partículas localizadas em cada elemento de volume do espaço de fases, supondo que em cada um dos elementos, considerados iguais, existe sempre um grande número de partículas.
>
> Assim, a um determinado estado correspondem muitas complexões.
>
> Com efeito, quando duas partículas quaisquer, pertencentes a dois elementos diferentes, trocam entre si as suas coordenadas, obtém-se uma nova complexão, mas o estado permanece o mesmo.
>
> Se, então, seguindo Boltzmann, considerarmos todas as complexões como igualmente prováveis, o número de complexões correspondentes a um estado fixo fornece a probabilidade e, portanto, a entropia do sistema nesse estado — salvo uma constante.
>
> Pelo contrário, em Gibbs, a questão da uniformidade das partículas não desempenha, para a determinação da entropia, um papel mais importante do que a distribuição das posições e velocidades.
>
> O que aqui se toma em consideração é antes o número de complexões obtidas quando se consideram todos os valores possíveis das coordenadas e das velocidades dentro das condições atribuídas: os valores das coordenadas devem encontrar-se dentro do volume v considerado, enquanto as velocidades podem estar sujeitas a condições específicas.

Embora, no que respeita ao cálculo da entropia segundo Boltzmann, Planck remeta para as lições sobre *Gastheorie — Teoria*

dos gases —, dedica mais espaço à definição apresentada por Gibbs e mostra que as suas três definições coincidem quando o número de moléculas é grande.

Considera depois o caso geral em que as partículas não são idênticas, observando que as definições de Boltzmann fornecem fórmulas em concordância com a termodinâmica, algo que Gibbs só obtém introduzindo o ensemble grande canónico.

Observa ainda que, ao contrário do tratamento de Gibbs, o de Boltzmann pode ser estendido a estados fora do equilíbrio.

CAPÍTULO 8

O Problema das Moléculas Poliatómicas

1. O Problema dos Calores Específicos

As moléculas poliatómicas criaram dificuldades à teoria cinética desde o início, a começar pelo problema das capacidades térmicas — ou calores específicos. Leiamos diretamente as palavras do próprio Boltzmann[1]:

> A teoria especificamente molecular da razão entre os dois calores específicos dos gases voltou igualmente a desempenhar hoje um papel importante. Para os gases mais simples, cujas moléculas se comportam como esferas elásticas, Clausius calculara para esta razão o valor $1\frac{2}{3}$, que não correspondia a nenhum gás então conhecido, concluindo daí que não existiam gases de constituição tão simples.
>
> Para o caso em que as moléculas se comportam como corpos elásticos não esféricos, Maxwell encontrou o valor $1\frac{1}{3}$. Como, para os gases mais conhecidos, a razão era 1,4, também Maxwell rejeitou a sua teoria. Mas deixara de considerar o caso em que as moléculas são simétricas relativamente a um eixo, caso em que a teoria exige precisamente 1,4 como valor da razão em questão.
>
> Kundt e Warburg já tinham encontrado o antigo valor de Clausius, $1\frac{2}{3}$, para o vapor de mercúrio, mas, como a experiência era difícil, nunca fora repetida e acabara quase esquecida. Depois, o mesmo valor voltou a surgir para a razão dos calores específicos em todos

> **os gases recentemente descobertos por Lord Rayleigh e Ramsay, e todas as restantes circunstâncias apontavam para a estrutura especialmente simples exigida pela teoria, tal como já sucedera com o vapor de mercúrio.**
>
> **Que influência poderia isto ter tido na história da teoria dos gases se Maxwell não tivesse cometido este pequeno erro, ou se os novos gases fossem conhecidos já no tempo de Clausius! Desde o início ter-se-iam encontrado, nos gases mais simples, os valores exigidos pela teoria para a razão dos calores específicos.**

Temos pouco a acrescentar a esta apresentação dos primeiros problemas da teoria cinética dos calores específicos, salvo o facto de ter sido o próprio Boltzmann[2] quem descobriu o «pequeno erro» cometido por Maxwell.

Se o problema dos calores específicos pareceu inicialmente resolvido com a descoberta dos gases nobres, com a reconsideração das antigas experiências sobre o vapor de mercúrio no caso dos gases monoatómicos e com a sugestão de Boltzmann de considerar as moléculas diatómicas como possuindo cinco graus de liberdade, o problema estava destinado a reaparecer mais tarde no caso de moléculas mais complexas e a revelar-se um dos problemas não resolvidos da mecânica clássica.

Antes, porém, de retomarmos este tema, examinemos outra dificuldade que a teoria cinética teve de enfrentar muito cedo e à qual já aludimos no Capítulo 5.

2. O Teorema H para Moléculas Poliatómicas

Quando Boltzmann escreveu a sua equação, incluiu também o caso dos gases poliatómicos. Fez igualmente uma observação sobre a importância de estender o teorema H a este caso, a meio de uma secção situada cerca de um terço do percurso do seu artigo[3] — com cerca de 100 páginas —, mas voltou ao assunto no final do mesmo artigo.

Na realidade, embora a equação escrita por Boltzmann esteja correta, a sua demonstração original do teorema H para este caso não é completamente geral, como H. A. Lorentz assinalou pela primeira vez em 1887[4,5,6,7,8].

Como mostra uma carta de Boltzmann datada de 11 de dezembro de 1886, o primeiro artigo [4] fora comunicado por Lorentz sob a forma de manuscrito.

O ponto fundamental é o seguinte: quando se demonstra o teorema H para gases monoatómicos, não se salienta suficientemente, em geral — porque isso é irrelevante para o resultado final —, que as velocidades ξ' e ξ'_* *não* são as velocidades em que uma colisão transforma as velocidades ξ e ξ_*, mas sim as velocidades que, através de uma colisão, são transformadas nestas últimas; com efeito, a ausência de correlação aplica-se às velocidades anteriores à colisão, e não às posteriores à mesma colisão — ver Capítulo 4.

Se recordarmos que uma colisão é parametrizada pelo vetor unitário $\boldsymbol{n}$, orientado na direção de $\boldsymbol{x}_* - \boldsymbol{x}$, verifica-se que, no termo de ganho, $(\boldsymbol{\xi}'_* - \boldsymbol{\xi}') \cdot \boldsymbol{n} < 0$ e $(\boldsymbol{\xi}_* - \boldsymbol{\xi}) \cdot \boldsymbol{n} > 0$ ao passo que, no termo de perda, os sinais são exatamente os opostos.

No caso até agora considerado dos gases monoatómicos, aproveita-se o facto de as expressões de $\boldsymbol{\xi}'_*$ e $\boldsymbol{\xi}'$ serem invariantes relativamente a uma mudança de sinal de $\boldsymbol{n}$, o que permite falar de modo equivalente de duas coisas conceptualmente muito diferentes, a saber: (a) o par de velocidades que *resulta*, numa colisão, do par $(\boldsymbol{\xi}_*, \boldsymbol{\xi})$; (b) o par de velocidades que, numa colisão, *dá origem* ao par $(\boldsymbol{\xi}_*, \boldsymbol{\xi})$.

A circunstância notável que acabámos de recordar está relacionada com a simetria de uma colisão central, de modo que podemos associar à colisão $[\boldsymbol{\xi}_*, \boldsymbol{\xi}] \to [\boldsymbol{\xi}'_*, \boldsymbol{\xi}']$ uma «colisão inversa» $[\boldsymbol{\xi}'_*, \boldsymbol{\xi}'] \to [\boldsymbol{\xi}_*, \boldsymbol{\xi}]$ que difere da primeira apenas porque o vetor unitário $\boldsymbol{n}$, dirigido ao longo da reta que une os centros das moléculas, passa a $-\boldsymbol{n}$.

No caso das moléculas poliatómicas, os estados anterior e posterior a uma colisão serão descritos por mais variáveis do que simplesmente as velocidades dos centros — por exemplo, por essas velocidades e pela velocidade angular, no caso de uma molécula representada como corpo rígido com seis graus de liberdade.

Designaremos simbolicamente por $[A, B]$ o estado do par de moléculas. Não existe então razão para que possamos associar a

$[A, B] \rightarrow [A', B']$ uma colisão inversa $[A', B'] \rightarrow [A, B]$ que difira apenas pela mudança de $\boldsymbol{n}$ para $-\boldsymbol{n}$.

Na demonstração do teorema H para moléculas poliatómicas contida no artigo original de Boltzmann, admitiu-se implicitamente, por analogia com o caso dos gases monoatómicos, que uma tal colisão inversa existe sempre; Lorentz observou, porém, que esta circunstância não possui validade geral e propôs uma versão restrita do teorema, aplicável apenas a estados invariantes relativamente a uma mudança de sinal de todas as velocidades.

Boltzmann não teve dificuldade em admitir o seu erro e agradeceu a Lorentz o interesse demonstrado, nos seguintes termos:

> **«Fico extremamente satisfeito por ter encontrado em si alguém que trabalha no desenvolvimento das minhas ideias acerca da teoria cinética dos gases. Na Alemanha, praticamente ninguém compreende devidamente estas questões.»**
>
> **(Ich freue mich sehr, dass sich in Ihnen jemand gefunden hat, welcher an dem Weiterbau meiner Ideen über Gastheorie arbeitet. In Deutschland ist fast niemand, welcher die Sache ordentlich verstünde.)**

Nesse mesmo ano — 1887 — em que surgiu o artigo de Lorentz [4], Boltzmann encontrou uma versão «corrigida», baseada nos chamados «ciclos fechados de colisões» [2, 5, 6]: o estado inicial $[A, B]$ é alcançado não através de uma única colisão, mas através de uma sequência de colisões.

Esta hipótese, embora considerada inatacável por Lorentz [4] e Boltzmann [5], não chegou verdadeiramente a satisfazer ninguém[9] [8, 9].

Com efeito, na sua forma original trata de um ciclo constituído por um número finito de colisões, enquanto, como Lorentz salientou numa segunda carta datada de 8 de janeiro de 1887, poderia ser necessário um número infinito de colisões para regressar ao estado inicial.

Boltzmann apresentou uma demonstração para sequências infinitas no seu artigo de 1887 [5], mas esta é certamente muito menos convincente do que a demonstração para o caso de um número finito de colisões.

Durante algum tempo, este aspeto da questão foi esquecido, até que, recorrendo a métodos quânticos, se mostrou que a propriedade necessária decorre da unitariedade da chamada matriz de dispersão — matriz S — utilizada para descrever fenómenos de colisão na mecânica quântica[10,11].

Uma demonstração satisfatória da desigualdade necessária para o caso de moléculas poliatómicas, utilizando exclusivamente métodos clássicos, só foi apresentada em tempos relativamente recentes[12] — Apêndice 8.1 —, mas parece ter escapado à atenção dos historiadores da teoria cinética[13].

Contudo, ambas as demonstrações, clássica e quântica, incorporam o aspeto mais característico do argumento dos ciclos fechados de Boltzmann, isto é, o facto de ser necessário considerar conjuntamente várias colisões — na realidade, um número infinito delas.

3. Novamente os Calores Específicos

Voltemos agora ao problema dos calores específicos, que deveria ser um problema relativo a estados de equilíbrio e, portanto, facilmente resolúvel.

As dificuldades surgem tipicamente da impossibilidade de aplicar o teorema da equipartição da energia.

Se aceitarmos a ideia de que o gás se encontra num estado de equilíbrio com uma distribuição de Maxwell–Boltzmann, então cada termo quadrático — nas velocidades ou nas coordenadas — que surge na expressão da energia total — cinética + potencial — de uma molécula poliatómica não sujeita a forças externas contribui com $\frac{1}{2}kT$ para a energia térmica por molécula — onde, como habitualmente, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta — que será, consequentemente, igual a $\frac{\nu}{2}kT$, se ν for o número de termos do tipo acima indicado.

Neste cálculo, devemos considerar apenas os termos acoplados entre si durante a colisão, isto é, efetivamente capazes de trocar energia; caso contrário, mesmo para esferas duras e lisas — modelo

típico de um gás monoatómico — teríamos de considerar os termos da energia cinética de rotação, que, contudo, não é convertível em qualquer outra forma de energia.

Assim, para moléculas diatómicas com a forma de uma haste rígida, anteriormente discutidas, despreza-se a energia cinética de rotação em torno do eixo que une os dois átomos e deve tomar-se $\nu = 5,$ em vez de $\nu = 6.$

Evidentemente, surgiria uma descontinuidade de comportamento entre o caso de uma haste perfeitamente rígida e o de uma haste ligeiramente elástica, porque, no segundo caso, a distância entre os dois átomos poderia variar e a molécula adquiriria pelo menos um grau de liberdade vibracional adicional, com a consequência de a energia térmica do gás passar subitamente de $\frac{5}{2}kT$ para $3kT.$

Como em muitos outros problemas da mecânica estatística clássica, considera-se habitualmente que esta questão também é resolvida pela mecânica quântica.

Com efeito, a distribuição de Planck, que atribui à frequência de vibração um papel fundamental na distribuição da energia, permite o descongelamento gradual do grau de liberdade vibracional, restabelecendo assim, de acordo com a experiência, a continuidade do comportamento do calor específico à medida que a temperatura varia.

Contudo, o problema reaparece sob outra forma[14]: por que razão, no tratamento quântico, não tomamos em consideração outros graus de liberdade, como os dos eletrões ou dos vários constituintes do núcleo?

A resposta é que esses graus de liberdade rápidos estão desacoplados dos lentos e, por conseguinte, a sua energia não pode ser trocada durante um intervalo temporal relevante para uma observação macroscópica.

Ora, esta foi precisamente a resposta dada por Boltzmann[15] para o problema clássico correspondente do congelamento dos graus de liberdade:

> **Mas como podem as moléculas de um gás comportar-se como corpos rígidos? Não serão constituídas por átomos mais pequenos?**
>
> **Provavelmente são; mas a *vis viva* — *força viva* — das suas vibrações internas transforma-se em movimento translacional e rotacional tão lentamente que, quando o gás é levado a uma temperatura mais baixa, as moléculas podem conservar durante dias, ou mesmo durante anos, a *vis viva* mais elevada das suas vibrações internas correspondente à temperatura original.**
>
> **Esta transferência de energia ocorre, com efeito, tão lentamente que não pode ser percebida no meio das flutuações de temperatura dos corpos circundantes.**

Nas linhas que precedem as acabadas de citar, Boltzmann observara que o problema surge também na questão da distribuição da energia pelas diferentes frequências da radiação de corpo negro:

> As coordenadas generalizadas do éter, das quais dependem estas vibrações, não possuem a mesma ***vis viva*** que as coordenadas que determinam a posição de uma molécula, porque o éter inteiro não teve ainda tempo de alcançar o equilíbrio térmico com as moléculas do gás e, portanto, não atingiu em qualquer aspeto o estado que teria se permanecesse encerrado durante um tempo infinitamente longo no mesmo recipiente com as moléculas do gás.

Por outras palavras, Boltzmann sugeria que alguns dos estados de equilíbrio estudados em termodinâmica são, na realidade, apenas *considerados* estados de equilíbrio, embora não o sejam, porque os tempos de variação são enormes quando comparados com os nossos tempos de observação.

Na realidade, como vimos, esta era também a sua atitude relativamente ao paradoxo de Zermelo: a recorrência prevista pelo teorema de Poincaré ocorrerá ao fim de um tempo inimaginavelmente longo.

Palavras semelhantes podem ler-se na Secção 45 do segundo volume das suas *Lições sobre a teoria dos gases* [6]:

> Se as moléculas forem esferas preenchidas de massa simetricamente em torno dos respetivos centros, então, naturalmente, não existe possibilidade de as colisões as porem em rotação, nem de qualquer rotação inicial se perder.
>
> Contudo, é improvável que essas moléculas permaneçam eternamente sem rotação ou que conservem sempre a mesma quantidade de rotação.
>
> Parece mais provável que possuam esta propriedade apenas com uma aproximação muito elevada, de modo que o seu estado de rotação não se altere de forma apreciável durante o tempo em que

> se determina o calor específico, embora, ao longo de um período muito extenso, a rotação venha a equilibrar-se com os outros movimentos moleculares, tão lentamente que essas trocas de energia escapam à nossa observação.
>
> Do mesmo modo, pode admitir-se que, nos gases para os quais $\kappa = 1{,}4$, os constituintes da molécula não estejam de modo algum ligados entre si como corpos absolutamente indeformáveis, mas antes que essa ligação seja tão íntima que, durante o tempo de observação, esses constituintes não se movam de forma apreciável uns relativamente aos outros, …

4. As Ideias de Boltzmann sobre os Calores Específicos e os Contributos do Século XX

O ponto de vista de Boltzmann acerca dos calores específicos foi levado muito a sério por Sir James Jeans (1877–1946) e levou-o a discutir em detalhe a questão da radiação de corpo negro, que, sem a hipótese de Planck dos quanta de luz, conduz classicamente à lei de distribuição que recebeu os nomes de Rayleigh e Jeans.

Eis algumas citações de Jeans:

> Naturalmente, estou consciente de que a lei de Planck está de acordo com a experiência se se atribuir a h um valor diferente de zero, enquanto a minha própria lei, obtida fazendo $h = 0$, não pode de modo algum concordar com a experiência.
>
> Isto não altera a minha convicção de que $h = 0$ é o único valor possível, pois considero completamente errada, no caso de excitações do éter de pequeno comprimento de onda em condições experimentais, a hipótese de que a energia do éter se encontra em equilíbrio com a da matéria.[16]

> Podemos dizer que a transferência de energia entre os $3N$ graus de liberdade materiais e s graus de liberdade do éter de baixa frequência — de um total de n graus de liberdade — é comparativamente rápida, enquanto a transferência para os restantes $n - s$ graus é muito lenta.
>
> Durante um período enorme, estes $n - s$ graus de liberdade não receberão a parcela de energia que lhes caberia, enquanto a energia se igualará rapidamente entre os restantes $3N + s$ graus de liberdade.
>
> Durante este período, a razão entre a energia do éter e a do sistema material é $s/3N$, e será geralmente muito pequena.[17]
>
> Uma esfera de aço deixada cair sobre uma placa rígida de aço ressaltará talvez meia dúzia de vezes antes de a sua energia diminuir de modo apreciável.
>
> Se a teoria cinética dos gases for verdadeira, um sistema de moléculas deverá ressaltar umas contra as outras e contra paredes rígidas muitos milhares de milhões de vezes antes de a energia total diminuir de forma apreciável.
>
> O objetivo do presente artigo é mostrar que, na medida em que os dados disponíveis nos permitem julgar, as moléculas possuirão elasticidade suficiente para que isto aconteça.[18]

Depois de introduzir um modelo para as moléculas, no qual as vibrações internas são descritas por osciladores harmónicos — isócronos — de frequência p, Jeans conclui, mediante considerações adequadas, que, depois de uma colisão, a energia vibracional adquirida por uma molécula é proporcional a $exp(-ap)$, sendo a uma determinada constante, e acrescenta [18]:

> A unidade de tempo adequada neste caso é, naturalmente, a.
>
> Se p, nestas unidades, tiver o valor 200, vemos que a «elasticidade» das moléculas introduziu um fator e^{-400} [...].

> **Isto significa que, se todas as moléculas se movessem com a velocidade média, o número de colisões necessário para dissipar uma determinada fração de energia seria aumentado, pela «elasticidade», numa razão de cerca de $e^{400}:1$.**
>
> **Por outras palavras, a «elasticidade» poderia facilmente fazer a diferença entre a dissipação de energia numa fração de segundo e a dissipação ao longo de milhares de milhões de anos.**

Considerações deste género desapareceram, naturalmente, sob o progresso impetuoso da mecânica quântica, mas foram redescobertas por L. Landau e E. Teller[19].

Enquanto, até há poucos anos, este aspeto do problema poderia ter sido discutido de um ponto de vista conjetural ou heurístico, recentemente, graças ao progresso dos métodos matemáticos rigorosos na mecânica analítica e à disponibilidade de equipamentos poderosos para simulação numérica, tornou-se possível dizer muito mais.

Com efeito, sabemos hoje que, em condições muito gerais, se dois subsistemas possuírem uma energia de interação da ordem de $\boldsymbol{\varepsilon}$, a troca de energia entre os dois subsistemas será exponencialmente pequena em $\mathbf{1}/\boldsymbol{\varepsilon}$ [20,21,22,23,24], de modo que os fenómenos parecerão praticamente estacionários se $\boldsymbol{\varepsilon}$ for suficientemente pequeno.

Uma avaliação numérica, por exemplo, do tempo T necessário para que a energia vibracional de uma molécula diatómica entre em equilíbrio com a energia translacional, fornece a fórmula $T = \tau e^{\alpha\nu}$, onde ν é a frequência característica das vibrações, enquanto τ e α

são constantes com dimensões de tempo, dependentes dos parâmetros do potencial de interação.

Introduzindo valores típicos para estes parâmetros, verifica-se[25] que ambos são da ordem de 10^{-13} segundos.

Isto significa que as baixas frequências atingirão um estado de equilíbrio num tempo microscópico τ dessa ordem; existirá uma frequência $\bar{\nu}$ — da ordem de 10^{-13} segundos — que relaxará para o equilíbrio num segundo; mas a frequência $2\bar{\nu}$ relaxará em 10^{13} segundos, isto é, em 10^{5} anos, a frequência $3\bar{\nu}$ em 10^{26} segundos, isto é, 10^{18} anos, e assim por diante.

Resultados deste género encontram lugar na moderna teoria dos sistemas dinâmicos hamiltonianos, cujas raízes se encontram em investigações realizadas em meados da década de 1950, a nível teórico, por Kolmogorov[26], e a nível numérico por Fermi, Pasta e Ulam[27].

Kolmogorov [26] encontrou uma maneira de evitar algumas das consequências de um célebre teorema de Poincaré, segundo o qual é impossível, em termos gerais, encontrar através de métodos perturbativos primeiros integrais do movimento para um sistema próximo de um sistema completamente integrável — isto é, um sistema com n graus de liberdade dotado de n primeiros integrais em involução[28].

O teorema de Kolmogorov, posteriormente ampliado e tornado mais amplamente aplicável por Arnol'd[29] e Moser[30] , ficando assim conhecido como *teorema KAM*, afirma que existem conjuntos invariantes relativamente à evolução dinâmica cujo volume relativo se aproxima arbitrariamente de 1 quando fazemos a perturbação tender para zero.

O que acontece a esses conjuntos quando n tende para infinito constitui uma das questões em aberto mais fascinantes da mecânica estatística clássica.

Se seguirmos as ideias de Boltzmann, contudo, igualmente interessantes são as propriedades que não se alteram — com grande precisão — durante períodos muito longos.

Sob as hipóteses de aplicabilidade do teorema de Nekhoroshev [20, 21] — ver Apêndice 8.2 —, um sistema hamiltoniano quase integrável pode permanecer próximo do seu estado inicial, nas variáveis de ação, durante tempos exponencialmente longos à medida que a perturbação diminui.

Contudo, este teorema, embora possua grande interesse por si próprio, não revela o seu significado prático enquanto nos abstivermos de efetuar uma avaliação numérica das constantes que intervêm nas estimativas.

Assumem, por isso, particular importância os artigos de Benettin, Galgani e Giorgilli[31,32], que consideram moléculas constituídas por

duas massas pontuais ligadas por uma mola de constante k, que tende para infinito.

No problema das moléculas considerado aqui, as estimativas de estabilidade mostram que o tempo necessário para ocorrer uma troca significativa de energia entre os graus de liberdade vibracionais e translacionais cresce exponencialmente com uma potência da rigidez da ligação.

No segundo dos dois artigos em consideração [32], os autores mostram que $\alpha = 1/2$ independentemente do número de graus de liberdade — Apêndice 8.2.

[Nota editorial — Reformulou-se esta passagem para distinguir a amplitude da variação de energia do tempo de estabilidade. A expressão exponencial crescente diz respeito à escala temporal, não à quantidade de energia transferida.]

Podemos, portanto, dizer que os desenvolvimentos modernos revelam a profunda intuição de Boltzmann acerca do comportamento de sistemas dinâmicos clássicos complexos, cujo estudo qualitativo só agora começa a emergir, graças ao desenvolvimento de poderosas teorias analíticas e de simulações numéricas sistemáticas.

Estas últimas mostram, em particular, que as constantes que não podem ser facilmente estimadas através de instrumentos teóricos

não são incompatíveis com escalas temporais de milhares de milhões de anos, como Jeans previra.

Encontramo-nos aqui perante um daqueles problemas que é fácil rejeitar como irrelevantes ou abraçar com entusiasmo devido a um resultado inesperado.

Talvez devamos tomar como guia as ideias de Boltzmann e o seu desenvolvimento natural.

Assim, do mesmo modo que, no problema da seta do tempo, tivemos de explicar por que razão diferentes caixas de gás apontam para «o mesmo futuro» e invocámos o facto de os sistemas físicos nunca estarem isolados, mas interagirem de muitas maneiras com o resto do Universo — forças eletromagnéticas e gravitacionais —, podemos considerar aqui que, quando entram em jogo períodos temporais extraordinariamente longos, temos ou de pôr em dúvida a validade das nossas teorias ou de ter em conta que mesmo causas fracas podem produzir efeitos — qualitativamente — fortes.

Assim, por exemplo, os efeitos da ressonância com as frequências da radiação de fundo não devem ser desprezados.

Trata-se apenas de uma observação breve, porque tentar desenvolvê-la ultrapassaria certamente o âmbito deste livro.

CAPÍTULO 9

As Contribuições de Boltzmann para Outros Ramos da Física

1. A Verificação Experimental da Teoria Eletromagnética de Maxwell por Boltzmann

As atividades científicas de Boltzmann foram sobretudo dedicadas à mecânica estatística — em grande medida à teoria cinética —, mas, como vimos no Capítulo 7, foi também ele quem fundou o formalismo da mecânica estatística de equilíbrio para sistemas de natureza geral, cuja paternidade é habitualmente atribuída, de modo mais ou menos explícito, a Gibbs.

Referimos também, de passagem, no Capítulo 1, que Boltzmann se movia à vontade em todos os grandes temas da física do seu tempo. Na realidade, cerca de metade das suas publicações contém contributos para áreas muito diversas, abrangendo física, química, matemática e filosofia.

Neste capítulo, pretendemos examinar este aspeto secundário, mas de modo algum negligenciável, da atividade científica de Boltzmann. Um traço comum desta sua atividade secundária parece evidente: grande parte daquilo que Boltzmann escreveu em ciência

representa algum tipo de resposta a uma interação com outros cientistas ou com os seus estudantes.

Recordemos, do Capítulo 1, que, depois de compreender profundamente o significado da teoria e as implicações das equações de Maxwell — em particular, a unificação entre eletromagnetismo e ótica —, Boltzmann escreveu o seu primeiro artigo sobre eletrodinâmica[1] e, ao mesmo tempo que desenvolvia as suas ideias teóricas acerca da equação integrodiferencial fundamental que hoje leva o seu nome, ocupava-se também de um estudo experimental da lei que, segundo a conceção de Maxwell, relacionava a constante dielétrica com o índice de refração de um determinado material.

Com efeito, Boltzmann considerava, acertadamente, que, se esta relação entre propriedades óticas e elétricas pudesse ser estabelecida para além de qualquer dúvida, abriria uma nova via para compreender a natureza da eletricidade, que lhe parecia ainda um tema bastante obscuro.

A partir de um artigo publicado em 1874[2], pode concluir-se que as experiências realizadas por Boltzmann com diferentes materiais mostraram que a referida lei estava correta dentro das margens de erro experimental.

Um exame da produção científica de Boltzmann revela uma série de artigos sobre o mesmo tema até 1876. É notável que esses artigos tratem tanto de gases como de corpos sólidos.

O método utilizado para os gases baseia-se na comparação das capacidades de dois condensadores elétricos idênticos, preenchidos com gases diferentes; no caso dos sólidos, Boltzmann utiliza a atração exercida por uma esfera condutora carregada sobre uma esfera não condutora, demonstrando assim que, num cristal de enxofre, a constante dielétrica é anisotrópica, tal como o índice de refração, e que a sua variação com a orientação corresponde à prevista pela relação de Maxwell.

Nos anos seguintes, Boltzmann iniciou também uma investigação experimental sobre o diamagnetismo.

2. Boltzmann Lança as Bases da Mecânica Hereditária

Por volta de 1874, os interesses científicos de Boltzmann voltaram-se para os efeitos retardados — ou fenómenos de memória — na elasticidade do vidro, lançando assim as bases da *mecânica hereditária*[3].

Estes artigos de Boltzmann dão-nos uma imagem muito viva — menos evidente quando lemos os seus trabalhos, muito mais conhecidos, sobre teoria cinética — da importância que atribuía à fundamentação experimental de uma teoria.

O fenómeno não era desconhecido na literatura: no estudo do alongamento e da torção de fios, cientistas tão destacados como W. Weber[4] e F. Kohlrausch[5,6] tinham sido levados a introduzir a hipótese de que a deformação num determinado instante depende

não apenas do estado de tensão nesse mesmo instante, mas também dos estados anteriores.

Boltzmann aceita a abordagem fundamental destes autores, mas critica a falta de generalidade tanto dos seus artigos como do trabalho quase contemporâneo de O. E. Meyer[7].

Depois de recordar a abordagem clássica da teoria da elasticidade, que toma como paradigma de generalidade, Boltzmann discute como deverá esta ser modificada para incluir fenómenos hereditários.

Considerando o clássico paralelepípedo, com as arestas paralelas aos eixos coordenados, bem conhecido de qualquer tratamento dos fundamentos da mecânica dos meios contínuos, afirma [3]:

> **As forças que atuam sobre as faces do paralelepípedo num determinado instante dependem não apenas da deformação do corpo nesse instante, mas também das deformações anteriores, admitindo-se, contudo, que, para uma dada deformação, quanto mais remoto for o instante em que esta ocorreu, menor será o efeito produzido; por outras palavras, a força necessária para produzir uma determinada deformação é menor se uma deformação do mesmo tipo já tiver ocorrido anteriormente.**
>
> **Quero designar por *diminuição da força provocada pela deformação anterior* a circunstância em que uma deformação ocorrida anteriormente reduz a força necessária para produzir uma deformação do mesmo tipo.**

Deste modo, Boltzmann introduz o conceito de *«fenómeno hereditário»* — expressão que só viria a ser utilizada por E. Picard

em 1907[8] — numa forma que posteriormente se tornaria padrão, depois dos artigos[9,10] de V. Volterra.

Encontramos aqui também uma formulação clara do conceito de *«memória desvanecente»*, isto é, da circunstância de os efeitos retardados tenderem para zero quando t tende para infinito — propriedade que Volterra viria a considerar um axioma fundamental da elasticidade hereditária.

No que respeita às «relações constitutivas» para meios contínuos com memória, Boltzmann admite essencialmente que correspondem a uma espécie de elasticidade distribuída no tempo.

Assim, para além do termo que descreve a relação constitutiva clássica entre tensões e deformações de um meio contínuo elástico, contendo os coeficientes de Lamé λ e μ, Boltzmann introduz a contribuição de cada instante anterior τ, com coeficientes infinitesimais dados por $-\Phi(t-\tau)\,d\tau$ e $-\Psi(t-\tau)\,d\tau$, onde o sinal negativo tem em conta o facto de a força necessária diminuir — e não aumentar — devido à presença dos efeitos de memória.

Naturalmente, estas contribuições surgem num integral, no qual τ varia entre $-\infty$ e t; uma mudança evidente de variável, de τ para $\omega = t - \tau$, conduz a outro integral em que a integração decorre de 0 a ∞.

Boltzmann exprime então as componentes da deformação através das derivadas das componentes (u, v, w) do deslocamento relativamente aos três eixos cartesianos ortogonais (x, y, z).

Deste modo, o problema da mecânica de um meio contínuo com memória fica claramente formulado de maneira completamente geral.

O que resta à experiência é determinar os coeficientes de elasticidade λ e μ, juntamente com as funções $\Phi(\omega)$ e $\Psi(\omega)$, que descrevem os efeitos de memória.

Boltzmann passa depois a descrever algumas situações típicas, considerando como sistema a estudar um corpo sólido cilíndrico — um fio deformável — submetido a um binário especificado que varia no tempo segundo uma determinada lei, de modo que se possa determinar o coeficiente de Lamé μ e a correspondente função de memória $\Psi(\omega)$.

Compara então a sua análise teórica com os resultados experimentais obtidos por diferentes autores. Nos cálculos utiliza sobretudo expansões em séries de Fourier.

Um estudo detalhado do desenvolvimento e do contexto histórico deste artigo de Boltzmann foi publicado por Iannelli e Israel[11].

Terminamos esta secção observando que o artigo de Boltzmann [3] contém, segundo um artigo de referência de H. Markovitz[12],

«a primeira teoria bem-sucedida da reologia».

3. Regresso ao Eletromagnetismo

Boltzmann possuía certamente muitos outros interesses, mas, depois do artigo que acabámos de discutir, as suas atividades, tanto teóricas como experimentais, parecem ter-se orientado quase exclusivamente para a mecânica estatística e, em particular, para a teoria cinética dos gases.

Podemos inferir, a partir de algumas teses de estudantes que orientou, que manteve algum interesse tanto pelos gases ionizados como pelos processos irreversíveis na condução eletrolítica; contudo, os seus artigos fornecem provas definitivas do seu interesse pela determinação do coeficiente de viscosidade dos gases e pelos processos de difusão em misturas.

Outro tema que interessou Boltzmann ao longo de toda a sua atividade científica foi a teoria eletromagnética de Maxwell, tema de investigação com o qual iniciara a sua carreira.

Como dissemos no Capítulo 1, a partir de 1886, profundamente impressionado pela verificação experimental de Hertz da equivalência entre ondas eletromagnéticas e luz, tal como prevista pela teoria de Maxwell, Boltzmann dedicou um esforço considerável à repetição das experiências de Hertz.

Estas experiências estão documentadas na última publicação que escreveu antes de deixar Graz[13].

Boltzmann não só ministrou um curso sobre a teoria eletromagnética de Maxwell em Graz, em 1890, e em Munique, em 1891, como publicou também o texto dessas lições[14].

Este renovado interesse pela teoria de Maxwell terá resultado, provavelmente, das experiências de Hertz que confirmavam a existência de ondas eletromagnéticas.

Pode também atribuir-se, pelo menos em parte, a esse interesse a sua atividade no domínio dos modelos mecânicos utilizados para ilustrar diferentes fenómenos.

Entre estes podemos recordar máquinas de ondas, condensadores e um modelo mecânico denominado *Bicykel*, já referido no Capítulo 1 e construído para ilustrar o efeito de um circuito elétrico sobre outro.

Como mencionado no Capítulo 1, os dois exemplares efetivamente construídos — um em Graz e outro em Munique — perderam-se durante a Segunda Guerra Mundial, mas podemos supor que eram mais ou menos análogos à engrenagem diferencial de um automóvel moderno.

Em 1895, Boltzmann publicou igualmente uma edição alemã anotada do artigo de Maxwell *«On Faraday's Lines of Force — Nas*

Linhas de Força de Faraday», na coleção de Ostwald *Klassiker der exacten Wissenschaften — Clássicos das ciências exatas*.

É amplamente reconhecido que Boltzmann desempenhou um papel muito importante na aceitação final da teoria de Maxwell na Europa continental.

É verdade que, curiosamente, não fez avançar a própria teoria tanto quanto Lorentz, embora tivesse ao seu dispor todos os instrumentos necessários.

Consequentemente, não enfrentou as dificuldades da teoria de Maxwell que acabariam por conduzir à teoria da relatividade de Einstein.

Boltzmann foi o primeiro a demonstrar a propriedade de inversão temporal na teoria eletromagnética: as equações de Maxwell permanecem invariantes sob a inversão simultânea da direção do tempo e do campo magnético, mantendo-se o campo elétrico inalterado[15].

4. Uma Verdadeira Pérola da Física Teórica

Antes de concluirmos a nossa análise das contribuições de Boltzmann para a física e de apresentarmos uma breve descrição da sua posição relativamente à matemática, devemos recordar um resultado fundamental seu sobre a termodinâmica da radiação térmica.

Esta nova área de investigação fora inaugurada por Kirchhoff, que, em 1859, introduziu os conceitos de poder emissivo e poder absorvente de um corpo e mostrou que a razão entre ambos depende apenas da temperatura do corpo, e não da sua natureza.

Introduziu igualmente o conceito de *corpo negro*, definido como um corpo cujo poder absorvente é igual à unidade.

Assim, um corpo negro absorve toda a radiação térmica que sobre ele incide, e a radiação que emite depende apenas da temperatura.

É fácil produzir experimentalmente radiação de corpo negro: se existir uma pequena abertura na parede de um forno a temperatura uniforme, a radiação que escapa através dela será radiação de corpo negro.

Isto deve-se ao facto de a probabilidade de a radiação emergir diretamente do forno ser pequena; assim, a radiação no interior atinge repetidamente as paredes do forno e acaba por ser completamente absorvida.

Em 1879, o antigo mentor de Boltzmann, J. Stefan[16], estabeleceu — ou talvez tenha conjeturado, a partir da análise de dados experimentais bastante rudimentares — que, no caso de um recinto que se aproxima de um corpo negro, existe uma proporcionalidade entre a densidade e da energia da radiação e a quarta potência da temperatura absoluta T.

Em 1883, Boltzmann preparava um resumo de um artigo de H. T. Eddy sobre calor radiante, apresentado como possível exceção à Segunda Lei da Termodinâmica, para o *Wiedemann's Beiblätter — Suplementos de Wiedemann*, quando tomou conhecimento de um trabalho do físico italiano Adolfo Bartoli (1851–1896) sobre pressão da radiação.

Os argumentos de Bartoli estimularam Boltzmann a desenvolver uma derivação teórica[17] dessa mesma relação.

O argumento de Boltzmann combinava ideias provenientes de duas disciplinas bastante modernas naquela época — termodinâmica e equações de Maxwell —, utilizando em particular uma noção hoje conhecida até dos estudantes universitários, mas que então constituía uma grande novidade: o facto de as ondas eletromagnéticas exercerem pressão sobre as paredes de um recinto preenchido com radiação.

Além disso, as equações de Maxwell implicam a existência de energia eletromagnética distribuída no interior do recinto.

Para colocar esta realização na devida perspetiva histórica, convém salientar que Boltzmann realizou este trabalho três anos antes de Hertz demonstrar a existência das ondas eletromagnéticas.

Lorentz não exagerou, portanto, quando lhe chamou

> **«uma verdadeira pérola da física teórica»[18],**

nem Planck quando escreveu que

> **«a teoria de Maxwell recebeu um poderoso apoio através do breve mas hoje célebre contributo de Boltzmann acerca da variação, com a temperatura, da radiação térmica de um corpo negro»[19].**

Boltzmann aplicou aquilo a que hoje chamaríamos «as relações termodinâmicas habituais», utilizando o facto de que, em condições de equilíbrio — e, portanto, de homogeneidade e isotropia —, a pressão da radiação p é igual a $e/3$ e depende apenas da temperatura.

Foi, em particular, o primeiro a introduzir a entropia da radiação.

Tornou-se então fácil, utilizando a Primeira e a Segunda Leis da Termodinâmica para estados de equilíbrio, obter — ver Apêndice 9.1 — $e = \sigma T^4$.

Embora, na época, o resultado obtido por Boltzmann para a radiação parecesse uma realização isolada e sem consequências posteriores, mostrou pelo menos uma possível ligação entre termodinâmica e eletromagnetismo que viria a conduzir à teoria quântica e a desempenhar um papel importante num aspeto da astrofísica moderna: o papel da pressão da radiação no estudo do equilíbrio das atmosferas estelares.

O argumento de Boltzmann foi levado por Wien até ao seu âmbito mais vasto possível; aplicando a termodinâmica à radiação de cada frequência individual e tendo devidamente em conta o efeito Doppler, Wien deduziu a célebre lei do deslocamento que leva o seu nome[20] — Apêndice 9.2.

Este é o resultado mais avançado que pode ser obtido através da termodinâmica e das propriedades gerais da radiação clássica, sem introduzir um modelo detalhado nem uma hipótese estatística mais desenvolvida.

Como é bem sabido, a hipótese dos osciladores clássicos sujeitos a uma lei de equipartição conduz à lei de Rayleigh–Jeans, em completo desacordo com a experiência.

Foi por isso que Planck acabou por propor a sua lei e a hipótese dos quanta de luz — ver Capítulo 12.

5. Matemática e Fundamentos da Mecânica

Como último tema deste capítulo, pretendemos abordar brevemente, como já foi sugerido, a posição de Boltzmann relativamente à matemática e aos axiomas fundamentais da mecânica.

Para começar, devemos desfazer o mito de um Boltzmann que não se sentia inteiramente à vontade com derivadas e integrais.

Boltzmann dominava-as muito bem; de outro modo, como teria ousado ser o primeiro a realizar cálculos complicados em termodinâmica e a introduzir equações integrodiferenciais?

É verdade, contudo, que possuía uma conceção finitista da matemática.

As derivadas eram, para ele, instrumentos convenientes, mas as grandezas significativas eram as razões incrementais.

Não faltam passagens que ilustram este ponto[21]:

> **[…] se eu disser a alguém para somar a série $1 + 1/2 + 1/4 + 1/8 + \cdots$ realmente até ao ponto de somar infinitamente muitos termos, essa pessoa será incapaz de o fazer; mas, se lhe disser que some tantos termos quantos forem necessários até que um novo aumento deixe de influenciar de modo percetível o resultado, terei dado uma instrução clara e executável.**
>
> **E todas as demonstrações de que a soma de infinitamente muitos termos é igual a 2 significam simplesmente que, se acrescentarmos incontáveis milhares de termos adicionais, nunca ultrapassaremos 2, embora nos aproximemos cada vez mais desse valor.**

E, um pouco mais adiante, numa nota de rodapé:

> **Os conceitos do cálculo diferencial e integral, separados de quaisquer conceções atomistas, são tipicamente metafísicos, se, seguindo uma definição apropriada de Mach, entendermos por isso um tipo de noção relativamente à qual esquecemos como a obtivemos.**

E novamente:

> Ao efetuarmos as manipulações hoje habituais com os símbolos do cálculo integral, podemos esquecer temporariamente que, ao formar esses conceitos, partimos de um número finito de elementos; mas não podemos realmente contornar essa hipótese.
>
> Também por esta razão, grupos de átomos de um corpo elástico que interagem entre si são intuitivamente muito mais claros do que elementos de volume que interagem entre si.
>
> Isto não exclui naturalmente que, depois de nos habituarmos à abstração dos elementos de volume e aos símbolos do cálculo integral, e de termos adquirido prática nos métodos para operar com eles, seja conveniente e adequado deixar de recordar o significado atomista peculiar dessas abstrações quando derivamos certas fórmulas para aquilo a que Volkmann chama fenómenos mais grosseiros.
>
> Estas abstrações constituem um esquema geral para todos os casos em que podemos imaginar que o número de elementos num milímetro cúbico seja 10^{10}, ou $10^{10^{10}}$, ou milhares de milhões de vezes superior; por conseguinte, são indispensáveis, sobretudo na geometria, que naturalmente deve ser igualmente aplicável aos mais diversos casos físicos, nos quais o número de elementos pode ser muito diferente.
>
> Ao utilizarmos um esquema deste género, é muitas vezes conveniente deixar de lado a ideia fundamental de onde ele surgiu, ou até esquecê-la por algum tempo; mas seria, ainda assim, errado acreditar que nos libertámos dela.

Podemos também recordar que Boltzmann se interessava pelos problemas matemáticos decorrentes dos modelos atómicos da matéria.

Já mencionámos — ver Capítulo 5 — um artigo no qual apresentou uma demonstração matemática de que os invariantes de colisão são exatamente aqueles que esperaríamos com base em fundamentos físicos.

Mencionamos aqui também um artigo anterior seu, intitulado *«Sobre os integrais de equações diferenciais lineares com coeficientes periódicos»*[22], que se revela ser uma investigação sobre a validade do teorema de Cauchy para equações diferenciais com coeficientes periódicos, necessária para justificar a aplicação das equações de um meio contínuo elástico a um sólido cristalino, no qual as propriedades locais variam periodicamente de um átomo para o seguinte.

Nos últimos anos da sua vida, Boltzmann interessou-se pelas geometrias não euclidianas e pela teoria dos conjuntos de Cantor; chegou mesmo a lecionar sobre estes temas[23], dando assim origem aos versos de uma sátira estudantil que citámos no Capítulo 1.

Outro interesse nada negligenciável de Boltzmann eram, naturalmente, os fundamentos axiomáticos da mecânica, tema para o qual fora impelido pelas críticas ao conceito de força e pela nova exposição dos princípios da mecânica clássica proposta por Hertz[24].

Embora tenhamos oportunidade, no próximo capítulo, de comentar os aspetos filosóficos deste interesse, não podemos deixar de observar aqui que Boltzmann sentiu a necessidade de escrever uma obra, em dois volumes, sobre mecânica clássica[25],

como uma espécie de interlúdio entre os dois volumes das suas lições sobre teoria dos gases.

Para benefício do leitor, mencionamos que algumas partes importantes desse livro foram traduzidas para inglês[26].



FIG. 9.1. Boltzmann aplicando os princípios e as equações fundamentais da mecânica, tal como representado numa caricatura de K. Przibram.

No primeiro volume encontramos um contributo conceptual de Boltzmann relativo à definição da distinguibilidade das partículas.

O que significa dizer que duas partículas são idênticas, mas distinguíveis?

Parece que Boltzmann foi o primeiro a sentir a necessidade de especificar aquilo que queremos dizer quando falamos do «mesmo ponto material».

Para tornar a questão clara, suponhamos que mostramos a alguém duas bolas idênticas colocadas sobre uma mesa e depois lhe pedimos que feche os olhos e, pouco depois, os volte a abrir.

Perguntamos então se as duas bolas foram trocadas de lugar entretanto.

Essa pessoa não conseguirá dizer, porque as bolas são perfeitamente idênticas.

Nós, porém, sabemos a resposta.

Se tivermos trocado as bolas, teremos podido acompanhar o movimento contínuo que as levou das posições iniciais às posições finais.

Este exemplo elementar ilustra o primeiro axioma da mecânica clássica formulado por Boltzmann, segundo o qual partículas materiais idênticas que não podem ocupar o mesmo ponto do espaço no mesmo instante podem ser distinguidas pelas suas condições iniciais e pela continuidade do seu movimento.

Só esta hipótese, sublinha Boltzmann,

> **«permite-nos reconhecer o mesmo ponto material em instantes diferentes» [25, Vol. I, p. 9; nota 26, p. 230].**

Esta propriedade adquire um caráter particularmente pioneiro, porque mostra o que entendemos por partículas clássicas idênticas, em oposição às partículas indistinguíveis da mecânica quântica moderna.

Boltzmann mostra-se igualmente disposto a considerar ideias bastante invulgares acerca dos átomos.

Assim, lemos [25, Vol. I, pp. 4, 26, p. 227]:

> **Também não devemos procurar razões metafísicas para esta imagem nem extrair dela conclusões precipitadas, afirmando, por exemplo, que os átomos químicos são pontos materiais.**
>
> **Nem devemos perder de vista a possibilidade de que, um dia, essa imagem venha a ser substituída por imagens completamente diferentes — digamos, para não parecermos demasiado acanhados, por imagens retiradas de variedades que nem sequer possuam as propriedades do nosso espaço tridimensional —, de modo que, por exemplo, as simples construções geométricas do atomismo tivessem de ser substituídas por manipulações com números formando uma variedade complexa.**

Aspetos ainda mais pioneiros surgem na discussão da possibilidade de modificar os axiomas da mecânica.

Hans Motz[27] sugeriu que estas passagens poderiam ter sido conhecidas por Einstein e ter preparado o caminho para a Relatividade Geral.

Limitar-nos-emos aqui aos factos essenciais.

Ao discutir os sistemas inerciais e a possibilidade de os identificar, e depois de afirmar que

> **«vamos supor que o mundo é finito»,**

Boltzmann prossegue [25, Vol. II, p. 334; 26, p. 264]:

> **Independentemente de tudo isto, coloca-se a questão de saber se as equações mecânicas aqui desenvolvidas — e, portanto, também a lei da inércia — não serão talvez apenas aproximadamente corretas, e se, ao formulá-las de modo correto, a improbabilidade ou falta de homogeneidade resultante da necessidade de introduzir na imagem um sistema de coordenadas para além dos pontos materiais não desapareceria por si própria.**

Depois desta frase notável, na qual admite que os princípios da mecânica de Newton — e, em particular, um dos seus pilares — poderão ser apenas aproximadamente corretos, Boltzmann passa a discutir aquilo a que hoje chamamos *princípio de Mach* [25, Vol. II, p. 334; 26, p. 264]:

> **Mach chamou aqui a atenção para a possibilidade de uma imagem mais correta, obtida supondo que apenas a aceleração da variação da distância entre quaisquer duas partículas materiais é determinada principalmente pelas massas vizinhas, ao passo que a sua velocidade seria determinada por uma fórmula na qual massas muito distantes seriam decisivas.**
>
> **Isto evita naturalmente a adoção de qualquer sistema de coordenadas na imagem, uma vez que agora se trata apenas de distâncias.**

Neste ponto, talvez *«posição relativa»* fosse uma expressão melhor do que distância.

Boltzmann observa que, com esta sugestão, Mach introduz outras dificuldades que, ao contrário de alguns físicos, não considera

> **«particularmente graves»;**

embora, acrescenta, pareçam

> **«excluir para sempre qualquer teste empírico».**

Esta é outra afirmação notável quando lida hoje, numa época em que os astrofísicos procuram a «massa em falta» necessária para confirmar o princípio de Mach.

Mas a questão não termina aqui.

Depois de mais alguns comentários, Boltzmann afirma [25, Vol. II, p. 334; 26, p. 264]:

> **Em todo o caso, considero extremamente valiosa uma tal ampliação da nossa visão, ao mostrar que aquilo que consideramos mais certo e evidente poderá talvez ser apenas aproximadamente correto.**
>
> **Isto está de acordo com a sugestão de que as distâncias entre as estrelas fixas poderiam talvez ser concebidas apenas num espaço não euclidiano de curvatura extremamente pequena, o que, naturalmente, está ligado à lei da inércia, de modo que um corpo em**

> **movimento não sujeito a forças teria, após éones, de regressar à sua posição anterior se a curvatura fosse positiva.**

Esta é uma passagem extraordinária que, segundo Motz [27], parece conter o germe da Relatividade Geral.

Infelizmente, a tradução inglesa é, aqui como noutros lugares, infiel, como sublinha Motz [27].

O desvio mais notável em relação ao texto alemão diz respeito à afirmação de que a curvatura do espaço está, naturalmente, relacionada com a lei da gravidade.

O texto alemão diz, na realidade, que a curvatura está relacionada com a *lei da inércia*:

> **… ja insofern auch mit den Trägheitsgesetze zusammenhängt — Sim, na medida em que também está relacionado com as leis da inércia.**

Mesmo ignorando esta incrível «descoberta», introduzida apenas pela perspetiva retrospetiva do tradutor, Boltzmann faz várias afirmações explícitas: o espaço pode ser não euclidiano, com uma curvatura muito pequena, ligada à lei da inércia.

A possibilidade de o espaço ser não euclidiano já fora considerada por Gauss e Riemann, tendo este último sugerido que essa hipótese poderia ser útil para descrever fenómenos físicos — ver Capítulo 2.

Aquilo que parece novo em Boltzmann é a ligação entre o princípio de Mach e a curvatura, bem como a possibilidade de, num espaço finito, o problema dos referenciais inerciais ficar automaticamente resolvido, sendo as leis as mesmas para todos os observadores: duas das ideias fundamentais da Relatividade Geral de Einstein.

Naturalmente, a Boltzmann falta a ideia de que o espaço deve ser substituído pelo espaço-tempo, conceito cujo desenvolvimento exigiu as ideias da Relatividade Restrita.

E quanto à Relatividade Restrita?

Teve Boltzmann alguma relação com o seu nascimento?

Esta questão foi investigada por Siegfried Wagner[28].

Um dos pontos que sublinha é que Boltzmann foi o primeiro a discutir num manual uma mudança do sistema de referência, embora alguns autores — Ludwig Lange, Streintz, Neumann — já tivessem utilizado terminologia relacionada.

Boltzmann estava bem consciente dos problemas fundamentais relativos ao espaço e ao tempo; admite explicitamente a necessidade de réguas rígidas e de um relógio universal e discute detalhadamente a mudança de um referencial.

O autor seguinte a fazê-lo seria Einstein, quando estabeleceu os fundamentos da Relatividade Restrita[29]; a única alteração consistia em deixar de existir um relógio absoluto, enquanto a velocidade da luz passava a ser absoluta.

Boltzmann discute detalhadamente a utilização de um sistema de coordenadas. Citaremos aqui apenas algumas frases [25, Vol. I, pp. 7–8; 26, pp. 229–230]:

> **Para definir a posição num determinado instante, imaginamos que, em todos os instantes, existe no espaço um determinado sistema retangular [...].**
>
> **O sistema de coordenadas não é, naturalmente, nada de real, mas isso não apresenta qualquer dificuldade segundo as conceções em que aqui nos baseamos, uma vez que, neste momento, estamos apenas interessados na construção e em imagens mentais. [...]**
>
> **A razão pela qual as imagens acima referidas são claras é evidente: são instruções para pensar relações espaciais que qualquer pessoa pode representar concretamente para si própria, de modo aproximado, através de uma régua e de um lápis ou de varetas de madeira e agulhas de tricô, ...**

De forma ainda mais direta, Einstein define um sistema de coordenadas como

> **«três linhas materiais rígidas, perpendiculares entre si e partindo de um ponto» [29].**

No segundo volume das lições de Boltzmann, publicado um ano antes do artigo de Einstein, no final da discussão sobre a lei da

inércia acima citada a propósito do princípio de Mach, lemos a seguinte frase interessante [25, Vol. II, p. 335; 26, p. 265]:

> **Contudo, a lei da inércia não se aplica às partículas do próprio éter; as equações de Maxwell teriam de ser formuladas de tal modo que determinassem apenas as ações mútuas entre elementos de volume adjacentes, para que não fosse necessário um espaço absoluto para as formular. O desenvolvimento de tal teoria encontra-se ainda completamente por realizar e não nos diz respeito aqui.**

Mais uma vez, convém fazer algumas observações acerca da tradução inglesa.

Em primeiro lugar, a palavra *Lichtäther* — «éter luminífero» — é simplesmente traduzida como *aether — «éter»*.

Isto é, naturalmente, razoável, mas a observação torna-se necessária devido ao que diremos a seguir.

Em segundo lugar, a parte final da passagem é bastante infiel ao original, que termina com *liegt uns hier ferne* — «não nos diz respeito aqui».

Como observa Wagner [28], o desenvolvimento previsto por Boltzmann ocorreria apenas um ano mais tarde.

Isto mostra que Boltzmann era um físico muito bom, mas não um profeta.

Recordemos que, por essa época, Lorentz e Poincaré, justamente considerados precursores da Relatividade Restrita, continuavam ainda a utilizar o éter ou um espaço absoluto.

Comparemos agora, como sugere Wagner [28], a passagem acima de Boltzmann com uma frase da segunda página do artigo histórico de Einstein [29]:

> **A introdução de um «éter luminífero» revelar-se-á supérflua, na medida em que a conceção aqui desenvolvida não exigirá um «espaço absolutamente estacionário» dotado de propriedades especiais, nem atribuirá um vetor velocidade a um ponto do espaço vazio no qual ocorram processos eletromagnéticos.**

A semelhança é impressionante; em particular, a palavra *Lichtäther* é utilizada tanto por Boltzmann como por Einstein, ao passo que, como observa Wagner [28], normalmente bastaria *Äther* — *«éter»*; assim, neste caso, não podemos culpar o tradutor.

Serão estas coincidências puramente acidentais?

Segundo Wagner [28], não.

Embora Einstein não mencione explicitamente Boltzmann como um autor que tivesse estudado enquanto estudante, a sua biografia autorizada, escrita por Philipp Frank[30], confirma que de facto o fez.

Em particular, Frank afirma que, a partir dos trabalhos de Hertz e Boltzmann, Einstein

> **«aprendeu como se constrói a estrutura matemática e, depois, com a sua ajuda, se ergue o edifício da física».**

Depois do que acabámos de dizer aqui — e no Capítulo 6 —, regressaremos à ligação entre Einstein e Boltzmann no Capítulo 12.

CAPÍTULO 10

Boltzmann como Filósofo

1. Um Realista, mas Não Ingénuo

Como já observámos no Capítulo 1, nos últimos anos da sua vida Boltzmann dedicou uma parte significativa do seu tempo aos aspetos filosóficos da ciência e, de modo mais geral, do conhecimento.

Deixou documentos escritos do seu envolvimento nesta área no volume *Populäre Schriften*[1] — *Escritos populares* —, parcialmente traduzido para inglês[2]. Em 1903, o seu trabalho filosófico foi suficientemente reconhecido para justificar a sua nomeação para a cátedra de filosofia da ciência na Universidade de Viena, como sucessor de Ernst Mach.

As notas de algumas das suas conferências mais científicas, escritas numa estenografia especial, foram recentemente interpretadas e publicadas — em alemão —[3].

Os filósofos profissionais poderão considerar algo ingénuas as ideias de Boltzmann, mas não é esse o caso. É verdade que Boltzmann é realista, mas não um realista ingénuo.

Ao ler as páginas seguintes, um filósofo deverá ter sempre em consideração que a visão de mundo de Boltzmann é a imagem que todo o físico tem em mente quando investiga os seus problemas, mesmo quando não o admite.

Além disso, como veremos, Boltzmann formulou ideias acerca das revoluções científicas que mais tarde foram difundidas e atribuídas a Kuhn.

O ponto central da filosofia é, segundo Boltzmann, o problema da relação entre existência e conhecimento, isto é, a gnosiologia — termo habitualmente traduzido por *epistemologia* na tradução inglesa, embora isso restrinja de algum modo o seu âmbito.

Para caracterizar a sua atitude a este respeito, talvez nada seja melhor do que uma frase lançada quase casualmente no mais filosófico e, ao mesmo tempo, mais divertido dos seus ensaios, que descreve a sua viagem a «Eldorado», em 1905.

Esta frase é frequentemente citada e vem na sequência da sua descrição do campus da Universidade da Califórnia em Berkeley [1]:

> **«O nome de Berkeley é o de um filósofo inglês altamente estimado, a quem, contudo, se atribui a invenção da maior loucura jamais concebida por um cérebro humano: o idealismo filosófico que nega a existência do mundo material.»**
>
> **Como é bem sabido, as ideias de Berkeley constituíram um dos pontos de partida da análise de Kant, quando este afirmou que qualquer conhecimento específico que pretendamos possuir acerca de objetos exteriores é obtido através dos nossos sentidos — que**

> **dificilmente são infalíveis — e, portanto, é, na melhor das hipóteses, apenas indireto e discutível, com a consequência de que aquilo que conhecemos diretamente e com certeza é apenas o conjunto das nossas ideias — incluindo os dados sensoriais.**



Fig. 10.1. Boltzmann a refletir sobre os princípios da filosofia, tal como retratados num desenho de K. Przibram.

Antes de iniciar uma análise mais detalhada das conceções filosóficas de Boltzmann, observemos que é sempre difícil fazer afirmações sobre temas filosóficos, porque o significado das palavras se altera ao longo do tempo e até de filósofo para filósofo na mesma época.

Teremos ainda algo mais a dizer sobre o termo *«realista»* mais adiante.

Por agora, contentar-nos-emos com a seguinte aceção:

> um realista é alguém que acredita que o mundo exterior existe independentemente das nossas sensações, observações e consciência, e que a mente humana pode construir uma imagem desse mundo com a ajuda das sensações e de experiências mais ou menos rigorosas, de modo que a imagem objetiva não contenha explicitamente as nossas sensações, mas seja capaz de as explicar.

Esta definição detalhada é necessária porque, de outro modo, até Berkeley poderia ser chamado realista, uma vez que afirma que os objetos dos sentidos não são senão ideias que não podem existir sem serem percebidas, embora a sua existência possa ser garantida por algum espírito — como Deus — que as perceba, ainda que nós não o façamos.

Outro termo que necessita de definição é *«metafísica»*.

Embora alguns filósofos possam atribuir-lhe um significado mais amplo, os cientistas em geral — e Boltzmann em particular — poderão ter em mente a definição de Kant no seu tratado *Prolegomena zu einer jeden künftigen Metaphysik die als Wissenschaft auftreten können — Prolegómenos para qualquer metafísica futura que se possa apresentar como ciência.*[4]:

> **Em primeiro lugar, quanto às fontes do conhecimento metafísico, o próprio conceito deste implica que elas não podem ser empíricas. Os seus princípios — incluindo não apenas as suas máximas, mas também as suas noções fundamentais — nunca devem, portanto, ser derivados da experiência. Não deve tratar-se de conhecimento**

> **físico, mas metafísico, isto é, conhecimento para além da experiência.**

É este o significado de metafísica que adotaremos.

Como podemos então convencer-nos, segundo Boltzmann, de que a existência não se reduz às perceções de um sujeito?

Encontramos a sua resposta num dos ensaios incluídos no livro acima referido, que reúne os seus escritos destinados a um público amplo [1 e 2].

O ensaio intitula-se *«Sobre a questão da existência objetiva de processos na natureza inanimada»* (1897).

Aí podemos ler:

> **Dissemos que o objetivo do pensamento era a formulação de regras para as nossas ideias, de modo que futuras sensações fossem por elas anunciadas antecipadamente.**
>
> **Este objetivo é alcançado em grande medida quando aplicamos a experiência obtida a partir de complexos percetivos relativos ao nosso próprio corpo também à interação daqueles complexos muito semelhantes que correspondem aos corpos dos outros.**

Como exemplos típicos da forma mais ou menos inconsciente como procedemos, Boltzmann observa que a mão de outra pessoa se comporta exatamente como se, ao tocar no fogo, surgisse uma sensação de dor, os seus lábios como se neles atuassem volições, e assim por diante.

Dessas sensações e volições de outras pessoas não temos o menor conhecimento.

Na realidade, conhecemos apenas as nossas próprias ideias acerca delas, com as quais operamos do mesmo modo que com as nossas próprias sensações e volições.

Deste modo, obtemos regras úteis para construir e prever o curso das nossas próprias sensações relativamente aos corpos de outras pessoas.

O que queremos então dizer quando afirmamos que essas sensações e volições alheias existem tanto quanto as nossas?

Parece que isso acrescenta aos factos algum elemento hipotético e indemonstrável, contrariando a tarefa das nossas ideias de apenas descrever os factos.

Contudo, como Boltzmann observa, isto conduz ao solipsismo — a que chama «ideologismo» [1 e 2]:

> **Se, porém, alguém afirmasse que apenas as suas próprias sensações existem, enquanto as de todas as outras pessoas são meramente a expressão, na sua mente, de determinadas equações entre certas sensações próprias — chamemos-lhe ideologista —, deveríamos primeiro perguntar-lhe que sentido atribui a essa afirmação e se consegue exprimi-lo de forma adequada.**

O que deveria então afirmar o ideologista, segundo Boltzmann?

Deveria dizer:

> **«Utilizo o termo "sensação" ou "ato de vontade" como símbolo mental de três maneiras: primeiro, para representar aquelas sensações e volições que me são imediatamente dadas; segundo, se considero útil ligar os mesmos termos, segundo a mesma lei, para descrever determinadas regularidades entre os meus complexos percetivos.»**

Antes de indicar a terceira maneira de utilizar os termos acima referidos, Boltzmann observa que deveríamos distinguir este segundo modo de utilização dizendo que os termos são sinais das sensações e volições dos outros.

A terceira maneira aplica-se ou quando, anteriormente, uma pessoa supôs erradamente que os termos em consideração seriam úteis para representar as regularidades percetivas acima mencionadas, ou quando, sem jamais o ter acreditado e por razões completamente diferentes — como ao praticar, representar ou jogar —, combina termos bastante análogos; estes poderiam ser chamados termos para sensações e volições de pessoas inexistentes, meramente imaginadas.

Reformulada desta maneira, contudo, a afirmação do ideologista já não difere, segundo Boltzmann, da maneira comum de exprimir as questões.

O segundo modo exprime a enorme diferença subjetiva de que, para a pessoa que descreve as suas próprias sensações, existe entre ela própria e os outros.

Como podemos atribuir existência objetiva às sensações de outra pessoa?

A nossa linguagem comum encontrou há muito a solução:

> quando dizemos que não são nossas, mas de outras pessoas, reconhecemos que implicitamente admitimos que deve existir alguém, porque esta é, de longe, a forma mais simples de explicar os nossos complexos de sensações.

Analogamente às sensações dos outros, os processos da natureza inanimada existem igualmente para nós apenas na imaginação.

Por outras palavras, assinalamo-los através de determinados pensamentos e sinais verbais, porque isso facilita a construção de uma imagem do mundo capaz de prever as nossas futuras sensações.

Como diz Boltzmann [1 e 2]:

> **Os processos da natureza inanimada, neste aspeto, são exatamente como as sensações dos outros, e os próprios objetos inanimados como os corpos dos outros, exceto pelo facto de os sinais e as leis da sua conjugação serem bastante diferentes daqueles utilizados para representar as nossas próprias sensações.**

A frase

> **«um objeto inanimado existe ou não existe»**

possui, portanto, o mesmo significado que

> **«uma pessoa existe ou não existe»**.

Seria, assim, um erro, diz Boltzmann, acreditar que deste modo se teria estabelecido que a matéria é mais uma entidade mental do que outra pessoa.

Assim, quando dizemos que os átomos existem, podemos acrescentar como corolário que também existiam antes de a sua existência ser experimentalmente demonstrada, ou mesmo antes de alguém utilizar a palavra «átomo», do mesmo modo que uma criança existe antes de a vermos ou antes de lhe ser dado um nome.

Reconhecer a existência dos nossos semelhantes é, naturalmente, fundamental.

Com efeito, uma das maneiras mais importantes através das quais a nossa imagem do mundo se desenvolve é a interação com os outros.

É evidente que, para começar, cada pessoa distinguirá naturalmente a si própria, enquanto sujeito, daqueles a quem se dirige — objetos — e adotará, inicialmente, o ponto de vista subjetivo, a linguagem do ideologista, corrigida da forma proposta por Boltzmann.

Em questões científicas, contudo, a linguagem deve utilizar uma terminologia diferente, igualmente apropriada para todas as pessoas ou, como habitualmente dizemos, devemos adotar o ponto de vista objetivo.

Verifica-se então que os conceitos anteriormente associados a «existente» e «não existente» permanecem, em grande medida, aplicáveis sem alteração.

As pessoas ou coisas inanimadas que apenas imaginamos ou concebemos, sem sermos obrigados a fazê-lo por regularidades dos complexos de sensações — terceira modalidade —, também não existem para os outros; são «objetivamente» inexistentes.

Existe, contudo, um ponto importante que deve ser examinado.

E aqui vemos como Boltzmann estava à frente do seu tempo; este tema é hoje tão importante como o era para ele.

Possuirão os processos da natureza inanimada muitas analogias com os processos psicológicos, ou poderá traçar-se entre ambos uma linha tão nítida que os primeiros possam ser descritos como objetivamente inexistentes?

O argumento utilizado por Boltzmann é um argumento de continuidade.

Para começar, diz ele, as sensações dos animais superiores são tão perfeitamente análogas às humanas que devemos necessariamente atribuir-lhes também existência objetiva.

Onde fica então a fronteira?

Eis a resposta de Boltzmann [1 e 2]:

> **Ouvem-se, de facto, ocasionalmente dúvidas sobre se insetos ou animais divisíveis, como certos vermes, possuem sensações; mas dificilmente poderá indicar-se uma fronteira nítida onde deixe de ser possível atribuir sensações.**
>
> **No fim, chegamos a organismos tão simples que a sua imagem do mundo e os seus pensamentos são nulos.**
>
> **Se não quisermos negar subitamente a existência de sensação a animais abaixo de um determinado nível — o que seria bastante inadequado —, teremos então de atribuir existência também a esta matéria organizada sem pensamento, na qual a sensação mal pode ser descoberta, mas que, por sua vez, passa através de gradações contínuas até ao nível das plantas.**
>
> **Mas então parecer-me-ia um salto injustificado e inadequado negar existência à matéria não organizada.**

Boltzmann observa ainda que uma série de sensações e volições a que chamamos um único indivíduo cedo volta sempre a desagregar-se, morrendo esse indivíduo, ao passo que a matéria à qual esses fenómenos mentais estavam ligados permanece.

Uma imagem subjetiva do mundo, que interpreta a matéria como mera expressão do facto de certos complexos de sensações humanas persistirem no tempo, começa assim por tentar imitar os

aspetos transitórios e complicados através de símbolos, utilizando apenas mais tarde essas imagens para representar características mais simples e mais permanentes da matéria.

Nas palavras de Boltzmann:

> **«Interpreta as pirâmides do Egito, a Acrópole de Atenas, como meras equações existentes entre as sensações de gerações separadas por milhares de anos.» [1 e 2]**

O uso comum e, posteriormente, a ciência — que deveria constituir a continuação do primeiro através de métodos mais subtis — constroem uma imagem do mundo mais simples — objetiva — que parte do simples e representa o transitório por meio de leis que governam as características mais permanentes.

Nas palavras de Boltzmann [1 e 2]:

> **Prosseguindo consistentemente a nossa imagem mental, isto é, segundo as regras que sempre conduziram à confirmação pela experiência, chegamos à conclusão de que o planeta Marte possui dimensões semelhantes às da Terra, que tem continentes, oceanos, calotes de neve e assim por diante; com efeito, parece-nos quase impossível que nos planetas de outros sóis existam as paisagens mais magníficas sem que estas produzam sensações em qualquer ser animado.**

Em contraste, o idealista compara a afirmação de que a matéria possui o mesmo grau de existência que as nossas sensações à opinião de uma criança segundo a qual uma pedra sente dor quando lhe batemos.

Uma afirmação semelhante, e mais bem fundamentada, é atribuída por Boltzmann ao realista [1 e 2]:

> **O realista compara a afirmação de que nunca conseguiria imaginar como o mental poderia ser representado apenas pelo material através da interação dos átomos à opinião de uma pessoa inculta que diz que o Sol não pode estar a 93 milhões de milhas da Terra porque não consegue imaginá-lo.**
>
> **Tal como a ideologia é uma imagem do mundo bastante correta não para a humanidade como um todo, considero que, se incluirmos os animais e até o Universo, a forma de expressão realista é mais apropriada do que a idealista.**

As opiniões de Boltzmann, expressas de maneira tão vívida, diferiam naturalmente das do seu colega Ernst Mach, que era igualmente físico e filósofo.

Eis dois exemplos de afirmações de Mach[5]:

> **«A afirmação, então, é correta: o mundo consiste apenas nas nossas sensações…»**

e

> **«… não existe separação entre o psíquico e o físico, nem interior nem exterior, nem "sensação" alguma à qual corresponda uma "coisa" externa diferente da sensação.»**

Para utilizar precisamente as palavras empregues por Boltzmann na sua polémica contra Ostwald (1904) [1]:

> Mach salientou que apenas nos é dado o curso regular das nossas impressões e ideias, enquanto todas as grandezas físicas, átomos, moléculas, forças, energias e assim por diante são meros conceitos destinados à representação económica e ilustração do curso regular das nossas impressões e ideias.

Ora, embora Boltzmann apreciasse indubitavelmente a importância da economia do pensamento na classificação e ordenação dos resultados da ciência, não identificava essa economia com o objetivo final da investigação científica.

No seu artigo de 1892 *«Sobre os métodos da física teórica»* [1, 2], podemos ler:

> Na matemática e na geometria, o regresso dos métodos puramente analíticos aos métodos construtivos e à ilustração por meio de modelos foi inicialmente provocado por uma necessidade de economia de esforço.
>
> Embora esta necessidade pareça ser de natureza puramente prática e evidente, é precisamente aqui que nos encontramos num domínio em que se desenvolveu uma espécie inteiramente nova de especulações metodológicas, às quais Mach deu a expressão mais precisa e engenhosa, afirmando diretamente que o objetivo de toda a ciência é apenas a economia de esforço.
>
> Com quase igual justificação poder-se-ia declarar que, como nos negócios é desejável a máxima economia, o objetivo destes seria simplesmente economizar dinheiro, o que, em certo sentido, seria verdade.
>
> Contudo, quando se investigam as distâncias, os movimentos, as dimensões e as propriedades físico-químicas das estrelas fixas, ou quando se inventam microscópios e, com a sua ajuda, se descobrem os agentes das doenças, dificilmente desejaríamos chamar a isto mera economia.

A íntima ligação do mental com o físico é, segundo Boltzmann, fornecida em última análise pela experiência.

Esta ligação torna muito provável que a cada processo mental corresponda um processo físico no cérebro, numa correspondência biunívoca, e que estes últimos processos sejam todos genuinamente materiais, isto é, representáveis através das mesmas imagens e leis utilizadas para representar processos na natureza inanimada.

Como consequência, todos os processos mentais deverão, pelo menos em princípio, ser previsíveis a partir das imagens utilizadas para representar os processos cerebrais.

Isto conduz-nos a outro tema presente nos escritos filosóficos de Boltzmann:

> o da Natureza como uma grande máquina, cujo ponto culminante deve ser identificado com a teoria da evolução e a seleção natural de Darwin.

Até o sucesso da física teórica é explicado com base em fundamentos evolucionistas, como podemos ler no artigo anteriormente citado *«Sobre a questão da existência objetiva de processos na natureza inanimada»* [1 e 2]:

> **Consideramos o cérebro como o aparelho ou órgão destinado à produção de imagens do mundo, um órgão que, devido à grande utilidade dessas imagens para a preservação da espécie, se**

> desenvolveu, em conformidade com a teoria de Darwin, no homem até um grau particular de perfeição, tal como o pescoço da girafa e o bico da cegonha se desenvolveram até um comprimento invulgar. [...]
>
> No momento em que adotamos o ponto de vista [aqui considerado], devemos admitir que as imagens e as leis que servem para representar processos na natureza inanimada bastarão igualmente, sem ambiguidade, para representar os processos mentais; dizemos, em resumo, que os processos mentais são idênticos a determinados processos materiais no cérebro — realismo.

Já em 1886 Boltzmann escrevera sobre estes temas, em particular sobre a relação entre a origem da vida e os fenómenos do pensamento e da sensação [1 e 2]:

> Contudo, em questões científicas quero privar esses sentimentos de autoridade: os contemporâneos de Copérnico estavam igualmente conscientes de modo direto e sentiam que a Terra não girava.
>
> Ainda assim, o caminho mais direto seria partir das nossas sensações imediatas e mostrar de que modo, através delas, adquirimos conhecimento do Universo.
>
> Contudo, como isto não parece conduzir ao nosso objetivo, sigamos antes o caminho inverso da ciência natural.
>
> Formulemos a hipótese de que se desenvolveram complexos de átomos capazes de se multiplicar formando à sua volta outros semelhantes.
>
> Dos complexos maiores que assim surgiram, os mais viáveis seriam aqueles capazes de se multiplicar por divisão e aqueles que possuíssem tendência para se deslocar em direção a locais onde prevalecessem condições favoráveis à vida.
>
> Isto foi grandemente favorecido pela capacidade de receber impressões externas, pela constituição química e pelo movimento do meio circundante, pela luz e sombra, e assim por diante.

> **A sensibilidade conduziu ao desenvolvimento de nervos sensoriais e a mobilidade ao desenvolvimento de nervos motores; sensações que, por herança, levavam a mensagens constantemente imperativas dirigidas à ação central no sentido de escapar-lhes, chamamos dor.**
>
> **No indivíduo permaneceram sinais muito rudimentares dos objetos exteriores; estes desenvolveram-se até se tornarem sinais complexos para situações complexas e, se necessário, até imitações genuínas bastante rudimentares do exterior, tal como o algebrista pode utilizar letras arbitrárias para representar grandezas, mas prefere normalmente escolher as primeiras letras das palavras correspondentes.**
>
> **Se existir no próprio indivíduo um sinal mnésico assim desenvolvido, definimo-lo como consciência.**
>
> **Se existir um caminho contínuo entre as ideias conscientes estreitamente ligadas àquelas armazenadas na memória e os movimentos reflexos inconscientes, não se torna a nossa sensação apenas uma consciência mais intensa de algo completamente diferente?**
>
> **Contudo, silenciei o sentimento: se a hipótese explicar todos os fenómenos em causa, o sentimento terá de ceder, tal como aconteceu na questão da rotação da Terra.**

Em janeiro de 1905, Boltzmann proferiu uma conferência na Sociedade Filosófica de Viena, originalmente intitulada *«Demonstração de que Schopenhauer é um filosofastro estúpido e ignorante, que escreve disparates e vende oco palavreado que corrói profundamente os cérebros das pessoas»*.

Este título pareceu um pouco severo e, como tal, foi recusado, passando simplesmente a *«Sobre uma tese de Schopenhauer»* [1, 2].

No texto escrito da conferência, contudo, Boltzmann indica que já atribuíra aquele título ao antigo título e explica que o retirara de um artigo do próprio Schopenhauer, limitando-se a trocar o nome do filósofo a quem este se referia — e que, embora Boltzmann não o diga, era Hegel.

Nesta conferência, os pensamentos de todos os filósofos, incluindo Kant — embora Boltzmann de algum modo o respeitasse —, são declarados fundamentalmente pouco sólidos.

O seu objetivo, afirma, é libertar a humanidade daquela feitiçaria mental a que se chama metafísica.

Neste texto, Boltzmann chama explicitamente *«materialismo»* à sua própria filosofia, afirmando:

> **«O idealismo sustenta que apenas o ego existe, as várias ideias, e procura explicar a matéria a partir delas. O materialismo parte da existência da matéria e procura explicar as sensações a partir dela.» [1, 2]**

Como são então concebidas, na filosofia de Boltzmann, as ideias — ou qualquer coisa que Kant designaria a priori?

O homem deve as suas próprias ideias à evolução [1, 2]:

> **Na minha opinião, toda a salvação para a filosofia provém da teoria de Darwin.**

> Enquanto se acreditar num espírito especial capaz de reconhecer objetos sem meios mecânicos, ou numa vontade especial igualmente capaz de querer aquilo que nos é benéfico, o mais simples fenómeno psicológico desafiará qualquer explicação.
>
> Só quando se admite que espírito e vontade não são algo situado acima e para além do corpo, mas antes a complicada ação conjunta das partes materiais cuja capacidade de agir se torna cada vez mais perfeita através do desenvolvimento; só quando se admite que intuição, vontade e autoconsciência são apenas os estádios mais elevados do desenvolvimento dessas forças físico-químicas da matéria, graças às quais primitivas bolhas protoplasmáticas conseguiam procurar regiões cada vez mais favoráveis e evitar aquelas que lhes eram menos favoráveis; só então tudo se torna claro na psicologia.

Mais adiante, na mesma conferência, Boltzmann apresenta um exemplo divertido do papel da evolução nos hábitos humanos [1, 2]:

> Consideremos outro exemplo, bastante simples e banal.
>
> Dos nossos antepassados originais, inúmeros devem ter morrido por beber água imprópria.
>
> Aqueles que preferiam o sumo da fruta possuíam uma vantagem.
>
> Mas o sumo de fruta não fermentado também podia facilmente conter bactérias; assim, aqueles que preferiam sumos fermentados possuíam uma vantagem na luta pela existência e, por desenvolvimento hereditário desta predileção, ela tornou-se um hábito que, naturalmente, ultrapassa muitas vezes a medida.
>
> Devo confessar que, se não fosse antialcoólico, talvez não tivesse regressado da América, tão grave foi a disenteria que aí contraí em consequência da má água; até as garrafas com rótulos de água mineral provavelmente continham sobretudo água do rio, e só através das bebidas alcoólicas fui salvo.

«Qual será então a posição das chamadas leis do pensamento na lógica?», pergunta Boltzmann a si próprio.

A resposta é imediata [1, 2]:

> **Bem, à luz da teoria de Darwin, elas não serão mais do que hábitos de pensamento herdados.**
>
> **Os homens habituaram-se gradualmente a fixar e combinar as palavras através das quais comunicam e que repetem silenciosamente quando pensam, [...] de tal modo que permitem sempre intervir no mundo dos fenómenos da forma pretendida e induzem os outros a fazer o mesmo, isto é, a comunicar com eles.**
>
> **Estas intervenções são grandemente favorecidas pelo armazenamento e ordenação adequados das imagens mnésicas e pela aprendizagem e prática da linguagem, e este favorecimento constitui o critério da verdade.**
>
> **Este método de reunir e repetir silenciosamente imagens mentais, bem como palavras faladas, tornou-se progressivamente aperfeiçoado e transmitido hereditariamente de tal maneira que se desenvolveram leis fixas do pensamento.**
>
> **É perfeitamente correto não introduzir as coisas se toda a ação fosse eliminada e a perceção completamente desligada.**

O esforço para agir de modo vantajoso aperfeiçoou estas ideias até produzir um mundo de vontade e representação.

> **«Nem Schopenhauer poderia desejar melhor»,**

acrescenta Boltzmann ironicamente.

Em que sentido podemos então chamar a estas leis do pensamento *a priori*?

Eis a resposta de Boltzmann [1, 2]:

> **[...] porque, ao longo de muitos milhares de anos de experiência da nossa espécie, se tornaram inatas ao indivíduo; mas parece-me não ser mais do que um trocadilho lógico de Kant inferir daí a sua infalibilidade em todos os casos.**
>
> **Segundo a teoria de Darwin, este trocadilho é perfeitamente explicável.**
>
> **Apenas aquilo que é certo se tornou hereditário; aquilo que era incorreto foi eliminado.**
>
> **Deste modo, as leis do pensamento adquiriram uma tal aparência de infalibilidade que até a experiência passou a ser considerada responsável perante o seu julgamento.**
>
> **[...] Tal como outrora se supunha que o ouvido e o olho eram absolutamente perfeitos porque efetivamente desenvolveram um grau extraordinário de perfeição.**
>
> **Hoje sabemos que isso é um erro e que não são perfeitos.**
>
> **Do mesmo modo, eu negaria que as nossas leis do pensamento sejam absolutamente perfeitas.**
>
> **Pelo contrário, tornaram-se hábitos tão firmemente estabelecidos que ultrapassam o alvo e não cedem mesmo quando já deixaram de estar no seu lugar.**
>
> **Nisto, não se comportam de maneira diferente de todos os hábitos herdados.**

Possuímos outras convicções erradas, observa Boltzmann na parte final da sua conferência, referindo-se a avanços matemáticos ainda pouco conhecidos na sua época [1, 2]:

> O preconceito contra a geometria não euclidiana e o espaço quadridimensional encontra-se igualmente em processo de desaparecimento.
>
> A maioria das pessoas continua a acreditar que apenas a geometria de Euclides é possível, que a soma dos ângulos de um triângulo deve ser $180°$, mas algumas já começaram a admitir que estas são ideias mentais que se tornaram habituais e das quais podemos e devemos libertar-nos.

2. Leis do Pensamento e Conceitos Científicos

Neste ponto, podemos compreender a crítica que Boltzmann dirige a Hertz, que, no seu célebre livro sobre os princípios da mecânica[6], propusera que as nossas imagens mentais se conformassem às leis do pensamento.

Boltzmann já escrevera, nas conferências que proferiu na Clark University em 1899 [1, 2]:

> Contra isto, gostaria de formular algumas reservas ou, pelo menos, de explicar um pouco melhor esta exigência.
>
> Certamente, devemos dispor de um vasto conjunto de leis do pensamento; sem elas, a experiência seria completamente inútil, uma vez que não poderíamos fixá-la através de imagens interiores.
>
> Estas leis do pensamento são, quase sem exceção, inatas, mas sofrem, apesar disso, modificações através da educação, da formação e da nossa própria experiência.
>
> Não são exatamente as mesmas numa criança, numa pessoa simples e sem instrução ou num erudito.

Depois de indicar uma evolução semelhante na filosofia, Boltzmann reconhece que existem determinados pressupostos comuns que consideramos fundamentais, não apenas na vida quotidiana, mas também na ciência [1, 2]:

> **Existem certamente leis do pensamento que se revelaram tão sólidas que depositamos nelas uma confiança incondicional, considerando-as princípios do pensamento inalteráveis *a priori*.**
>
> **Penso, contudo, que também elas se desenvolveram gradualmente.**
>
> **A sua primeira origem encontra-se na experiência primitiva da humanidade no seu estado primordial; pouco a pouco, foram-se tornando mais fortes e claras através de uma experiência complicada, até assumirem finalmente a sua atual formulação precisa.**
>
> **Mas não pretendo reconhecer as leis do pensamento como árbitros supremos.**
>
> **Não podemos saber que modificações poderão vir a sofrer no futuro.**

Boltzmann recorda então como certas crianças ou pessoas sem instrução possuem a convicção de que apenas o nosso sentimento deveria ser capaz de decidir o que é cima e o que é baixo em todos os pontos do espaço, a partir do qual imaginam poder deduzir antecipadamente que os antípodas são impossíveis.

Isto, como vimos no Capítulo 3, era também a conceção de Epicuro, ilustrada detalhadamente por Lucrécio.

Qual é aqui o principal perigo?

Se essas pessoas escrevessem sobre lógica, muito provavelmente considerariam a existência de uma vertical absoluta como uma lei do pensamento evidente *a priori*.

Boltzmann prossegue [1, 2]:

> **Para não levantar demasiadas objeções *a priori* à teoria copernicana e à história da ciência, que contém muitos casos em que proposições foram fundamentadas ou refutadas através de argumentos que, na época, eram considerados leis do pensamento evidentes por si mesmas, ao passo que hoje estamos convencidos de que são fúteis, gostaria de modificar a exigência de Hertz e dizer que, na medida em que possuímos leis do pensamento que reconhecemos como indubitavelmente corretas através da confirmação constante pela experiência, podemos começar por testar a correção das nossas imagens relativamente a essas leis.**
>
> **Mas a decisão única e definitiva quanto à adequação dessas imagens às circunstâncias que representam é simplesmente a experiência, aplicada de modo apropriado e em todos os casos, de tal forma que esta forneça, por sua vez, precisamente o teste da correção dessas leis.**

Outra ocasião em que Boltzmann teve oportunidade de falar sobre este assunto foi a reunião de St. Louis, onde apresentou uma exposição atualizada da mecânica estatística [1, 2], precedida por uma discussão sobre a razão pela qual os físicos se interessam por questões que outrora eram deixadas aos filósofos.

Eis a parte do seu discurso a que aludimos, na qual aborda a forma habitual de proceder dos filósofos [1, 2]:

> Chamar a isto lógica parece-me como se alguém, para subir uma montanha, vestisse uma peça de roupa com tantas pregas que ficasse constantemente preso nelas e caísse assim que desse os primeiros passos na planície.
>
> A origem deste tipo de lógica encontra-se numa confiança excessiva nas chamadas leis do pensamento.
>
> É verdade que não poderíamos ter experiência se determinadas formas de ligação entre perceções — isto é, formas do pensamento — não fossem inatas em nós.
>
> Se quisermos chamar a essas formas leis do pensamento, então são, naturalmente, *a priori*, no sentido de que existem na nossa mente — ou, se preferirmos, na nossa cabeça — antes de qualquer experiência.
>
> Contudo, nada me parece menos fundamentado do que inferir desse *a priori*, neste sentido, certeza absoluta e infalibilidade.
>
> Estas leis do pensamento evoluíram segundo as mesmas leis da evolução que o aparelho ótico do olho, o mecanismo acústico do ouvido e o dispositivo de bombeamento do coração.
>
> No decurso do desenvolvimento da humanidade, tudo aquilo que era inadequado foi eliminado, surgindo assim a unidade e a perfeição que podem produzir a ilusão de infalibilidade.

Depois de observar, de modo análogo ao que já citámos da sua conferência sobre Schopenhauer, que a perfeição do olho, do ouvido e da organização do coração é tal que não podemos afirmar que estes órgãos sejam absolutamente perfeitos, Boltzmann conclui que

> «tão pouco devem as leis do pensamento ser consideradas absolutamente infalíveis».

Evoluíram apenas até ao ponto de apreender aquilo que é necessário à vida e praticamente útil.

Os resultados da investigação experimental estão muito mais próximos da vida do que o nosso instrumento de pensamento.

Por isso, não surpreende que as formas de pensamento que se tornaram habituais

> **«não estejam inteiramente adaptadas aos problemas abstratos da filosofia, tão afastados daquilo que é aplicável na prática, nem que assim se tenham tornado desde Tales até aos nossos dias» [1, 2].**

Isto explica, segundo Boltzmann, por que razão as coisas mais simples da vida e da ciência são as que mais confundem o filósofo e por que encontra contradições em toda a parte.

Contudo, aquilo que é dado não pode conter contradições; estas encontram-se nos «deslocamentos mentais inadequados» dos filósofos.

Que devemos então fazer quando surgem contradições aparentemente inevitáveis?

Eis a resposta [1, 2]:

> **[...] devemos procurar imediatamente testar, ampliar e alterar aquilo a que chamamos leis do pensamento, que na realidade nada mais são do que ideias herdadas e adquiridas, confirmadas ao longo dos tempos, para satisfazer as exigências práticas.**
>
> **Tal como invenções herdadas, como o rolo, a carroça ou o arado, foram sendo aperfeiçoadas ao longo do tempo por outras artificiais**

> **criadas com plena consciência, também aqui devemos reorganizar artificial e conscientemente as ideias numa ordem melhor.**
>
> **A nossa tarefa não pode consistir em convocar os dados perante o tribunal das nossas leis do pensamento, mas antes em adaptar os nossos pensamentos, ideias e conceitos àquilo que nos é dado.**

Como podemos proceder, dado que não conseguimos exprimir claramente condições tão complicadas senão através de palavras — mesmo que escritas ou pensadas em silêncio?

Devemos reunir essas palavras de modo a aplicar àquilo que nos é dado as expressões mais adequadas; então, as ligações que estabelecemos entre as palavras serão tão adequadas quanto possível às ligações existentes na realidade.

Isto parece, naturalmente, demasiado fácil; a solução mais adequada para um problema pode ainda apresentar enormes dificuldades, mas, diz Boltzmann,

> **«pelo menos conhece-se o objetivo visado e não se tropeçará em obstáculos criados por nós próprios» [1, 2].**

Boltzmann observa também que muitos aspetos inadequados do comportamento dos seres vivos são provocados pelo facto de um modo de ação apropriado na maioria dos casos se tornar hábito e, por assim dizer, segunda natureza.

Assim, «a adaptação ultrapassa o alvo».

E isto acontece, com especial frequência, nos hábitos mentais, tornando-se uma das fontes das aparentes contradições anteriormente mencionadas.

O caráter regular dos processos da natureza constitui um pressuposto fundamental de todo o conhecimento e tem como consequência o facto de perguntarmos sempre pela causa.

Isto tornou-se um impulso irresistível, levando-nos até a procurar uma causa para o facto de tudo possuir uma causa.

Alguns filósofos, afirma Boltzmann,

> **«atormentaram os cérebros com a questão de saber se causa e efeito representam uma ligação necessária ou apenas uma sequência fortuita» [1, 2].**

Só faz sentido perguntar se um fenómeno específico se encontra sempre associado a um determinado grupo de outros fenómenos, surgindo então a consequência necessária; ou se essa associação pode, por vezes, estar ausente.

Outro exemplo de uma pergunta inútil, segundo Boltzmann, consiste em perguntar qual é o valor da vida, pois alguma coisa é chamada útil ou valiosa quando favorece as condições de vida do indivíduo ou da humanidade; mas ultrapassamos o alvo quando perguntamos pelo valor da própria vida.

Uma tentativa igualmente inútil ocorre quando tomamos os conceitos mais simples a partir dos quais tudo é construído e tentamos, em vão, construí-los a partir de outros ainda mais simples, ou explicar as leis fundamentais mais elementares.

Boltzmann aborda este tema dizendo [1, 2]:

> **Não devemos aspirar a derivar a natureza a partir dos nossos conceitos, mas devemos adaptar estes últimos à primeira.**
>
> **Não devemos pensar que tudo possa ser organizado segundo as nossas categorias nem que exista uma organização absolutamente perfeita; esta será sempre variável e apenas adaptada às necessidades do momento.**
>
> **Mesmo a divisão da física em teórica e experimental é apenas consequência da dupla divisão dos métodos atualmente utilizados, e não permanecerá assim para sempre.**

A conceção de que determinadas questões se encontram fora do alcance da cognição humana conduz imediatamente à ideia de que isso constitui um defeito da capacidade cognitiva humana.

Mas, diz Boltzmann, a própria existência dessas questões e desses problemas é uma ilusão.

Não sem ironia, Boltzmann observa que talvez seja surpreendente que, depois de a ilusão ter sido reconhecida, o impulso para responder a essas questões não desapareça.

Porquê?

Novamente porque o hábito mental é demasiado poderoso para afrouxar o seu domínio sobre nós.

Existe uma analogia com as ilusões sensoriais comuns, que continuam a existir mesmo depois de a sua causa ter sido reconhecida.

Assim, um homem de ciência que tenta filosofar experimenta uma sensação de insegurança, de insatisfação.

Qual é então a finalidade da filosofia, quando todas estas ilusões desaparecerem lenta e gradualmente?

Boltzmann [1, 2] considera tarefa central da filosofia:

> **apresentar claramente a inadequação deste ultrapassar do alvo por parte dos nossos hábitos de pensamento; e, além disso, ao escolher e relacionar conceitos e palavras, procurar apenas a expressão mais adequada daquilo que é dado, independentemente dos nossos hábitos herdados.**
>
> **Então, gradualmente, estes emaranhados e contradições deverão desaparecer.**
>
> **Aquilo que constitui tijolo e aquilo que constitui argamassa no edifício intelectual deve tornar-se claramente distinguível, e em breve deveríamos libertar-nos da sensação opressiva de que o sentimento mais simples é o mais inexplicável e aquilo que é mais trivial é o mais desconcertante.**
>
> **Modos de pensamento injustificados podem recuar com o tempo; testemunha-o o facto de qualquer pessoa instruída compreender hoje a teoria dos antípodas e muitas compreenderem também a geometria não euclidiana.**

Este é o preço que, segundo Boltzmann, a filosofia deve pagar para se tornar a rainha das ciências: criar um sistema no qual determinadas questões sejam consideradas injustificadas e, por isso, deixem de ser colocadas.

Boltzmann reconhece que as nossas leis inatas do pensamento constituem, de facto, o pressuposto necessário para experiências complexas, mas não o eram para os seres vivos mais simples.

A evolução começou aí; contudo, as leis do pensamento desenvolveram-se lentamente, embora experiências simples fossem suficientes para as gerar.

Foram depois legadas a seres mais altamente organizados.

Boltzmann conclui este argumento dizendo:

> **«Isto explica por que razão contêm juízos sintéticos que foram adquiridos pelos nossos antepassados, mas que para nós são inatos e, portanto, *a priori*, de onde decorre que essas leis são poderosamente coercivas, mas não que sejam infalíveis.» [1, 2]**

3. Ética, Estética, Religião

Que lugar ocupa, na filosofia proposta por Boltzmann, um dos problemas práticos que, aos olhos de muitas pessoas, motiva a metafísica, ou pelo menos uma filosofia fundada mais no espírito do que na matéria: o problema da ética?

É evidente que o seu fundamento se encontra novamente no evolucionismo.

No discurso sobre Schopenhauer anteriormente citado, Boltzmann afirma, com efeito [1, 2]:

> **A ética deve, portanto, perguntar quando pode o indivíduo insistir na sua vontade e quando deve subordiná-la à dos outros, para que a existência da família, da tribo ou da humanidade como um todo — e, portanto, a de cada indivíduo — seja melhor promovida.**
>
> **Contudo, este amor inato por perguntar ultrapassa o alvo quando perguntamos se a vida como tal deve ser promovida ou inibida.**
>
> **Se alguma ética viesse a provocar o declínio de uma tribo que a adotasse, essa tribo recusá-la-ia.**
>
> **Em última instância, não é a lógica, a filosofia ou a metafísica que decidem se alguma coisa é verdadeira ou falsa, mas os factos.**
>
> **«No princípio era a ação», como diz Fausto.**
>
> **Aquilo que conduz a ações corretas é verdadeiro.**

Em 1904, Boltzmann proferiu uma conferência em que criticava uma palestra na qual Ostwald apresentara uma fórmula matemática para a felicidade — segundo essa fórmula, a felicidade seria dada por $E^2 - W^2$, onde E representa a energia despendida intencionalmente e com êxito, e W aquela que é despendida com desagrado.

Deixando de lado a discussão dedicada à própria fórmula — para a refutar —, interessa observar que Boltzmann não perdeu a

oportunidade de falar sobre o papel da evolução de Darwin na ética [1, 2]:

> Quanto ao conceito de felicidade, derivo-o da teoria de Darwin.
>
> Se, no decurso dos éones, o primeiro protoplasma se desenvolveu «por acaso» na lama das vastas águas da Terra, ou se células germinais, esporos ou outros germes sob a forma de poeira, ou incorporados em meteoritos, chegaram à Terra provenientes do espaço exterior, é para mim indiferente.
>
> Organismos mais altamente desenvolvidos dificilmente terão caído do céu.
>
> Para começar, existiam apenas indivíduos muito simples, simples células ou partículas de protoplasma.
>
> O movimento constante, o chamado movimento browniano, ocorre com todas as partículas pequenas, como é bem conhecido; o crescimento através da absorção de constituintes semelhantes e a subsequente multiplicação por divisão podem igualmente ser explicados por meios puramente mecânicos.
>
> É igualmente compreensível que essas «mónadas» fossem influenciadas e modificadas pelo meio envolvente.
>
> As partículas nas quais essa mudança ocorresse de tal modo que, em média — por preferência —, se deslocassem para regiões onde existissem melhores materiais para absorção — alimento — estariam em melhores condições para crescer e propagar-se e, assim, acabariam por superar as restantes.
>
> Neste processo simples, gradualmente compreendido mecanicamente, encontramos, em suma, hereditariedade, seleção natural, perceção sensorial, razão, vontade, prazer e dor.
>
> Basta uma alteração quantitativa de grau, com aplicação constante do mesmo princípio, para avançar, passando por todo o mundo das plantas e dos animais, até à humanidade, com todo o seu pensar, sentir, querer e agir, o seu prazer e a sua dor, a sua criação artística e investigação científica, a sua nobreza e os seus vícios.

> As células que se tinham reunido em agregados maiores, nos quais ocorrera divisão do trabalho, e que se multiplicavam por divisão, possuíam maiores possibilidades na luta pela existência, sobretudo se determinadas células, quando sujeitas a influências nocivas, não descansassem até que a célula trabalhadora tivesse eliminado tanto quanto possível essas agressões — dor.
>
> A ação dessas células era particularmente eficaz se, enquanto as influências nocivas não fossem completamente eliminadas, continuasse e deixasse para trás uma tensão que diminuía apenas muito lentamente, exercitando assim as células de memória e incitando as células motoras a uma colaboração ainda mais vigorosa e circunspecta quando voltassem a surgir circunstâncias nocivas semelhantes.
>
> Este estado chama-se *desprazer*, sensação de infelicidade.
>
> O estado oposto — liberdade completa em relação a essas consequências e aviso às células de memória para que as células motoras voltem a agir da mesma maneira caso surjam circunstâncias semelhantes — chama-se *prazer*, sensação de felicidade.
>
> Isto não esgota, naturalmente, toda a gradação destes sentimentos nos seres altamente organizados.
>
> Nem sequer se iniciou uma psicologia da felicidade; mas o ponto de vista ficou fixado, a partir do qual os fenómenos relevantes deverão ser considerados se quisermos explicá-los cientificamente, em vez de simplesmente proferirmos frases belas, edificantes, poéticas e inspiradoras acerca deles.

As mesmas considerações são válidas para a estética, como Boltzmann discutiu na sua conferência inaugural em Leipzig, em 1900 [1, 2]:

> Devemos mencionar igualmente aquela magnífica teoria mecânica no domínio da biologia, a saber, a doutrina de Darwin.

> Esta procura explicar toda a multiplicidade das plantas e do reino animal a partir do princípio puramente mecânico da hereditariedade, enquanto, como acontece com todos os princípios mecânicos de origem, a própria origem permanece naturalmente obscura.
>
> A explicação da extraordinária beleza das flores, da grande riqueza de formas no mundo dos insetos, da construção adequada dos órgãos nos corpos humanos e animais, tudo isto se torna, desse modo, domínio da mecânica.
>
> Compreendemos por que razão era útil e importante para a nossa espécie que determinadas impressões sensoriais fossem agradáveis e, portanto, procuradas, enquanto outras fossem repelentes; vemos como era vantajoso construir as imagens mais rigorosas possíveis do nosso meio envolvente e distinguir rigorosamente aquilo que coincidia com a experiência daquilo que não coincidia.
>
> Assim, podemos explicar a génese do conceito de beleza, tal como a do conceito de verdade, em termos de mecânica.
>
> Além disso, compreendemos por que razão apenas aqueles indivíduos que abominavam determinadas influências muito nocivas com toda a sua energia nervosa à sua disposição, procurando mantê-las em segundo plano, poderiam continuar a existir, enquanto procuravam com igual vigor outras influências importantes para a preservação de si próprios ou da sua espécie.
>
> Deste modo, compreendemos quão intensa e poderosa é toda a nossa vida afetiva desenvolvida — desprazer e dor, ódio e amor, felicidade e desespero.
>
> Tal como não conseguimos libertar-nos das doenças corporais, também não conseguimos libertar-nos de toda a gama das paixões; mas voltamos a aprender a compreendê-las e a suportá-las.

Boltzmann tinha consciência das dificuldades que estas ideias encontravam, como podemos perceber na seguinte passagem da sua comemoração de Kirchhoff em Graz, em 1887 [1]:

> **Não, nem mesmo a posteridade mais distante deixará de admirar os grandes homens que o nosso século produziu.**
>
> **Se alguma coisa pudesse igualar essa admiração, seria o facto de o mesmo século não ter conseguido libertar-se de tanta pedanteria ridícula, da herança de tanto disparate e superstição insensata [...].**
>
> **Não soará mais alto do que nunca o sussurro de todos os obscurantistas, os inimigos dos livres-pensadores e da investigação, contra o novo teorema de Pitágoras, os ensinamentos de Darwin? [...]**
>
> **Mas, felizmente para nós, é a tempestade que anuncia a chegada da primavera.**
>
> **Até lá, porém, ó delicadas plantas de estufa, sois prematuras; preparai-vos para um combate duro e sangrento.**

Boltzmann também não ignorava a repulsa espontânea que alguém poderia sentir ao ver as sensações do belo e do bom reduzidas a um mero mecanismo.

Um poeta poderia lamentar a crosta depositada pela civilização sobre os sentimentos mais simples perante a natureza e exclamar, com o laureado com o Nobel Odysseas Elytis:

> **«... quando se acendem os incêndios dos meus pensamentos, todas as grandes teorias do mundo se calam...»**

Mas um cientista pode responder que não se comove menos com um céu azul ou com um pôr do Sol avermelhado por conhecer as leis da dispersão da luz responsáveis por essas belas cores.

Do mesmo modo, um médico não aprecia menos uma boa comida por conhecer os mecanismos da digestão e a origem dos prazeres corporais.

Devemos distinguir entre as coisas e as nossas ideias acerca delas — «o conceito de cão não ladra», como dizia Espinosa.

Mas consultemos novamente Boltzmann sobre este tema.

Na mesma conferência inaugural em Leipzig [1, 2], podemos ler:

> **Prevejo como o entusiasta ficará horrorizado com estas minhas últimas observações, receando que tudo o que é grande e nobre seja degradado a um mecanismo morto e insensível e que toda a poesia desapareça.**
>
> **Contudo, parece-me que toda esta apreensão se baseia numa incompreensão total daquilo que disse.**
>
> **Com efeito, as nossas ideias acerca das coisas nunca são idênticas à natureza das próprias coisas.**
>
> **As ideias são apenas imagens ou, melhor dizendo, sinais que representam necessariamente de modo unilateral — e, na realidade, não podem fazer mais do que imitar — determinados modos de ligação das coisas representadas, sem tocar minimamente no seu caráter essencial.**
>
> **Por isso, não precisamos de retirar nada da nitidez e determinação das nossas expressões anteriores.**
>
> **Utilizámo-las, em todo o caso, apenas para afirmar uma determinada analogia entre fenómenos mentais e os mecanismos simples da natureza.**

> Construímos apenas uma imagem unilateral para ilustrar determinadas ligações entre fenómenos e prever fenómenos ainda desconhecidos para nós.
>
> A par desta imagem, podem existir — e, devido à sua unilateralidade, devem existir — outras que representem o lado interior e ético da matéria; estas últimas não prejudicarão nem um pouco a exaltação da alma, desde que adotemos a perspetiva correta da imagem mecânica, que deverá ser aplicada apenas onde for pertinente.
>
> Contudo, devemos insistir em não refletir inutilmente sobre o facto de até as ideias e conceções mais nobres serem, novamente, apenas imagens ou sinais externos dos modos segundo os quais os fenómenos se encontram ligados.
>
> Isto elimina a objeção que talvez pudesse ser levantada contra as minhas observações, segundo a qual estas seriam contrárias à religião.
>
> Nada é mais perverso do que ligar conceitos religiosos que assentam numa base completamente diferente e incomparavelmente mais firme à imagem subjetiva vacilante que formamos das coisas exteriores.
>
> Deveria ser a última coisa que desejaríamos recomendar, caso abrigássemos algum receio pela religião.
>
> Contudo, sei que chegará o tempo em que todos reconhecerão que estas questões são tão irrelevantes para a religião como a questão de saber se a Terra está em repouso ou gira em torno do Sol.

Não será inadequado recordar aqui outra passagem em que Boltzmann alude à religião.

Esta passagem pode ser interpretada como uma declaração explícita de panteísmo.

Encontra-se na conferência anteriormente citada, *«Sobre a questão da existência objetiva de processos na natureza inanimada»* (1897) [1, 2]:

> **É certamente verdade que só um louco negaria a existência de Deus; mas é igualmente verdade que todas as nossas ideias acerca de Deus são apenas antropomorfismos inadequados, de modo que o Deus que assim imaginamos não existe da maneira como o imaginamos.**
>
> **Por isso, uma pessoa que diga estar convencida de que Deus existe e outra que diga não acreditar em Deus poderão, ao dizê-lo, pensar exatamente a mesma coisa, sem sequer suspeitarem disso.**
>
> **Não devemos perguntar se Deus existe enquanto não conseguirmos imaginar algo definido ao dizê-lo; antes, devemos perguntar através de que ideias podemos aproximar-nos do conceito mais elevado que tudo abrange.**

4. Filosofia da Ciência

Boltzmann, naturalmente, não limitou os seus interesses filosóficos ao conhecimento em geral, com incursões na ética, estética e teologia. Interessava-se profundamente pela própria filosofia da ciência, como já deveria resultar indiretamente das passagens anteriormente citadas.

Os seus contributos para este ramo do conhecimento mostram certamente a influência de Maxwell e da mudança de atitude relativamente à ciência em geral, e aos fundamentos da mecânica em particular, que teve lugar na Alemanha durante a segunda metade do século XIX.

Contudo, o ponto de vista de Boltzmann parece ser claro e pragmático, no sentido de aceitar o novo e a crítica ao antigo, desde que sirvam o propósito de melhorar a nossa compreensão dos fundamentos da mecânica; algumas passagens surpreendem pela sua frescura e modernidade.

O problema que mais o preocupava era o da hipótese atómica.

Parece preferível não seguir aqui uma ordem cronológica. Começaremos antes por percorrer as primeiras páginas da conferência inaugural do curso de filosofia da ciência, proferida em 1903 [1, 2], que também nos dá uma ideia do estilo de Boltzmann:

> **Até agora escrevi apenas uma única dissertação de conteúdo filosófico, e aquilo que me levou a fazê-lo foi puro acaso.**
>
> **Numa ocasião, no salão de reuniões da academia, envolvi-me no mais vivo debate com um grupo de académicos, entre os quais se encontrava o Professor Mach, sobre as controvérsias recentemente reavivadas acerca do valor das teorias atomistas.**
>
> **Menciono aqui de passagem que, na disciplina que começa com a conferência de hoje, sou, em certo sentido, sucessor de Mach, e deveria realmente ter começado a minha intervenção prestando-lhe homenagem.**
>
> **Contudo, penso que exprimir os elogios especiais que lhe são devidos seria quase como levar corujas para Atenas, no que vos diz respeito — e, na verdade, não apenas a vós, mas a qualquer austríaco e mesmo a qualquer pessoa instruída em todo o mundo.**

Boltzmann sublinha então o facto de o próprio Mach ter discutido engenhosamente que nenhuma teoria é absolutamente verdadeira — e, do mesmo modo, quase nenhuma é absolutamente falsa.

Cada teoria deve ser gradualmente aperfeiçoada, tal como os organismos devem adaptar-se, segundo a teoria de Darwin.

Quando é fortemente atacada, uma teoria pode perder gradualmente elementos inadequados, enquanto permanece o núcleo apropriado.

Boltzmann afirma, por isso, que a melhor maneira de homenagear Mach, neste sentido, consiste em contribuir tanto quanto possível para o desenvolvimento ulterior das suas ideias.

Volta então ao debate com Mach [1, 2]:

> Nesse grupo de académicos, durante o debate sobre atomismo, Mach disse subitamente, de modo lacónico: «Não acredito que os átomos existam.»
>
> Esta frase ficou gravada na minha mente.
>
> Era-me claro que reunimos grupos de perceções em ideias de objetos, por exemplo, uma mesa, um cão, um homem, e assim por diante.
>
> Além disso, possuímos imagens de memória desses grupos de ideias.
>
> Quando formamos novos grupos de ideias bastante semelhantes a essas imagens de memória, torna-se então sensato perguntar se os objetos correspondentes existem ou não.
>
> Temos aqui, por assim dizer, uma medida precisa para o conceito de existência.
>
> Sabemos exatamente o que significa perguntar se existe o grifo, o unicórnio ou um irmão meu.

> Contudo, quando formamos ideias inteiramente novas, como as de espaço, tempo, átomos, alma ou mesmo Deus, sabemos sequer, pergunto-me eu próprio, o que significa perguntar se essas coisas existem?
>
> Não será a única coisa correta a fazer aqui tentar esclarecer que conceitos estamos a associar à questão da existência dessas coisas?
>
> Discussões deste género constituíram o tema da minha única dissertação no domínio da filosofia.
>
> Como vedes, era genuinamente filosófica; pelo menos suficientemente abstrusa para merecer esse nome.
>
> Fora isso, nada publiquei neste domínio.
>
> Isto poderia, naturalmente, passar despercebido, se quiséssemos ser maliciosos; poder-se-ia dizer que, aqui e ali, há pessoas que lecionaram em universidades sem terem escrito sequer um único artigo publicável acerca da sua área.
>
> De qualquer modo, continuo cheio de modéstia.
>
> Diz-se que, se Deus atribui a alguém uma tarefa, também lhe dará a capacidade para a cumprir.
>
> Mas não é assim com o ministério; este pode, naturalmente, fazer nomeações e fixar salários, mas não pode fornecer a capacidade necessária — para isso, quase temo que a responsabilidade seja minha.

Voltemos agora à conferência sobre a Segunda Lei da Termodinâmica — ou, como diz Boltzmann, sobre a teoria mecânica do calor — de 1886 [1, 2].

Aí lemos:

> Talvez a hipótese atómica venha um dia a ser substituída por outra, mas isso é improvável.
>
> Este não é o lugar para enumerar todas as razões que podem ser invocadas em seu favor.
>
> Não será necessário recordar as engenhosas inferências de Thomson, que utilizou os métodos mais variados para determinar, com concordância bastante satisfatória, quantos dos seus átomos individuais constituem um milímetro cúbico de água.
>
> Nem preciso de mencionar que, para além de muitos factos da química, foi através da hipótese atomista que a ciência conseguiu calcular antecipadamente a dependência da constante de atrito dos gases relativamente à temperatura, as constantes absolutas e relativas de difusão e de condução térmica, algo que pode seguramente ser colocado ao lado do cálculo de Leverrier que estabeleceu a existência do planeta Neptuno ou da previsão de Hamilton da refração cónica.

Outro artigo que desempenha um papel essencial para compreendermos como Boltzmann avaliava os êxitos e as dificuldades da hipótese atómica intitula-se *«Sobre a indispensabilidade do atomismo na ciência natural»* (1897) [1, 2].

Aí podemos ler as seguintes linhas:

> Enquanto a fenomenologia exige imagens separadas e relativamente desligadas entre si para o movimento mecânico dos centros de gravidade e dos corpos rígidos, para a elasticidade, hidrodinâmica e assim por diante, a imagem atomista é uma representação perfeitamente adequada de todos os fenómenos mecânicos e, dada a natureza fechada deste domínio, dificilmente poderemos esperar que apareçam novos fenómenos que não se enquadrem nessa estrutura.

> Com efeito, a imagem inclui igualmente os fenómenos térmicos: o facto de isto não estar ainda tão prontamente demonstrado deve-se apenas à dificuldade de calcular os movimentos moleculares.
>
> De qualquer modo, todos os factos essenciais encontram-se nas características da nossa imagem.
>
> Além disso, esta revelou-se extremamente útil para representar factos cristalográficos, a constância das proporções de massa nos compostos químicos, o isomerismo químico, as relações entre a rotação do plano de polarização e a constituição química, e assim por diante.
>
> Quanto ao resto, o atomismo continua suscetível de ser desenvolvido muito mais.
>
> Podemos conceber os átomos como indivíduos mais complicados, dotados de propriedades arbitrárias, como, por exemplo, os átomos vetoriais...

E, numa longa nota de rodapé — nota 4 — que precede a última passagem:

> Assim, a conceção dos átomos como pontos materiais e das forças como funções da distância entre eles é, sem dúvida, provisória, mas deve, por enquanto, ser mantida na ausência de uma melhor.
>
> Naturalmente, a reflexão elementar e a experiência dizem-nos igualmente que seria irremediavelmente difícil chegar de imediato a imagens adequadas do mundo através de simples conjeturas sem orientação; pelo contrário, estas surgem sempre apenas lentamente, a partir da adaptação de algumas ideias afortunadas.
>
> Com razão, portanto, a epistemologia é contra aqueles enquadramentos de hipóteses dos quais esperamos encontrar, sem esforço, uma hipótese que explique toda a natureza, bem como contra a fundamentação metafísica e dogmática do atomismo.

Outra observação interessante contra o dogmatismo em matéria de modelos científicos pode ser encontrada noutra nota de rodapé do mesmo artigo:

> Uma característica atribuída arbitrariamente à imagem dos átomos é a sua invariabilidade.
>
> A objeção de que isto constituía uma generalização injustificada da invariabilidade dos corpos sólidos observada apenas durante um intervalo finito seria certamente justificada assim que se tentasse demonstrar a invariabilidade atómica com fundamentos *a priori*, como outrora era habitual.
>
> Contudo, limitamo-nos a introduzir esta característica na imagem para que esta possa representar o conceito essencial do maior número possível de fenómenos individuais, tal como alguém introduz a primeira derivada e a segunda derivada na equação da condução térmica para que esta se ajuste aos factos.
>
> Estamos preparados para abandonar a invariabilidade precisamente nos casos em que alguma outra hipótese represente melhor os factos.
>
> Por exemplo, os átomos vetoriais do éter, mencionados na Nota (4) acima, não seriam invariáveis com o tempo.
>
> Assim, a invariabilidade atómica pertence àquelas noções que se mostram muito úteis, embora as considerações metafísicas que lhes deram origem não resistam a uma crítica isenta de preconceitos.
>
> Contudo, precisamente devido à sua utilidade multilateral, devemos admitir uma certa probabilidade de que a chamada energia radiante possa ser representada por imagens semelhantes às da matéria — isto é, éter luminífero como substância.

No discurso de St. Louis, em 1904, *«Sobre mecânica estatística»* [1, 2], podemos ler considerações semelhantes:

> **«A palavra átomo não deve induzir-nos em erro; foi herdada da Antiguidade, tal como os físicos herdaram a indivisibilidade dos átomos atuais.»**

Se, como sabemos, a teoria atómica não era o único interesse de Boltzmann enquanto cientista, era-o ainda menos quando tratava da filosofia da ciência.

O seu ponto essencial era a utilidade dos modelos para produzir novas ideias e novas conceções.

O seu ponto de vista encontra-se claramente expresso no artigo que abre as *Populäre Schriften — Escritos populares*, intitulado *«Sobre os métodos da física teórica»* (1892) [1, 2].

Aí podemos ler, entre outras observações:

> **«As ideias de Faraday eram muito menos claras do que as hipóteses anteriores que haviam atingido precisão matemática, e muitas construções matemáticas da velha escola atribuíam pouco valor às teorias de Faraday, sem, contudo, conseguirem chegar, através das suas próprias conceções mais claras, a descobertas igualmente importantes.»**

Noutra conferência, *«Sobre o desenvolvimento dos métodos da física teórica nos tempos recentes»* (1899) [1, 2], podemos ler um ataque ao positivismo:

> **A fenomenologia acreditava poder representar a natureza sem, de modo algum, ultrapassar a experiência, mas penso que isso é uma ilusão.**

> Nenhuma equação representa qualquer processo com precisão absoluta; todas idealizam, salientando características comuns e negligenciando aquilo que é diferente, e ultrapassam assim a experiência.
>
> Isto é necessário se quisermos ter uma ideia que nos permita prever alguma coisa no futuro; decorre da própria natureza do processo intelectual, que consiste, tal como ele, em acrescentar algo à experiência e em criar uma imagem mental que não é experiência e que, por isso, pode representar muitas experiências.
>
> Apenas metade da nossa experiência é experiência, como diz Goethe.
>
> Quanto mais ousadamente ultrapassamos a experiência, mais geral pode ser a visão que alcançamos, mais factos surpreendentes podemos descobrir; mas também mais facilmente podemos cair em erro.
>
> A fenomenologia não deveria, portanto, vangloriar-se de não ultrapassar a experiência, mas apenas advertir contra fazê-lo em excesso.

A partir destas palavras deveria ser claro aquilo que constitui uma teoria física no sentido de Boltzmann, mas não precisamos de fazer qualquer esforço interpretativo.

No seu discurso *«Sobre o significado das teorias»* (1890) [1, 2], apresenta-nos o seu ponto de vista em termos muito claros; depois das frases introdutórias citadas no Capítulo 1, afirma:

> Não seria um verdadeiro teórico se não começasse por perguntar: o que é uma teoria?
>
> O leigo observa, em primeiro lugar, que a teoria é difícil de compreender e está rodeada por um emaranhado de fórmulas que, para o não iniciado, nada dizem.

> Contudo, elas não constituem a sua essência; o teórico utiliza-as tão parcimoniosamente quanto pode; aquilo que pode dizer-se por palavras, exprime-o por palavras, enquanto é precisamente nos livros destinados aos práticos que as fórmulas aparecem com demasiada frequência como mero ornamento.
>
> Um amigo meu definiu o homem prático como aquele que nada compreende da teoria e o teórico como um entusiasta que nada compreende de absolutamente nada.
>
> A perspetiva algo mordaz contida neste gracejo provavelmente também nos dará prazer.

Boltzmann é de opinião que a tarefa da teoria consiste em construir uma imagem do mundo exterior que existe puramente no interior e deve constituir a nossa «estrela orientadora».

No pensamento e na experiência, isto é, ao completá-la, estamos a imitar o processo de realizar globalmente aquilo que, em pequena escala, ocorre sempre que formamos uma ideia.

Boltzmann observa que é um impulso peculiar do espírito humano construir tal imagem e adaptá-la cada vez mais ao mundo exterior.

Depois afirma [1, 2]:

> Se, por conseguinte, tivermos muitas vezes de utilizar fórmulas intrincadas para representar uma parte da imagem que se tornou complicada, elas continuam, apesar disso, a ser formas de expressão inessenciais, embora extremamente úteis, e, no nosso sentido, Colombo, Robert Mayer e Faraday são verdadeiros teóricos.

> Para a sua estrela orientadora não foi o ganho prático que importou, mas a imagem da natureza no seu intelecto.
>
> A elaboração imediata e o aperfeiçoamento constante desta imagem constituem, portanto, a principal tarefa da teoria.
>
> A imaginação é sempre o seu berço, e o entendimento observador o seu tutor.

As primeiras teorias do Universo, desde Pitágoras e Platão até Hegel e Schelling, eram, segundo Boltzmann, infantis, porque a imaginação era sobreprodutiva e faltava o teste pela experiência.

O seu comentário, contudo, é favorável [1, 2]:

> Não admira que estas teorias se tenham tornado motivo de troça para empiristas e homens práticos; e, contudo, já continham as sementes de todas as grandes teorias de épocas posteriores: as de Copérnico, o atomismo, a teoria mecânica dos meios imponderáveis, o darwinismo e assim por diante.
>
> Apesar de toda a troça, o impulso para formar uma conceção teórica das coisas exteriores permaneceu inextinguível no espírito humano e deu constantemente origem a novos rebentos.
>
> Assim como Colombo traçou sempre o seu rumo para oeste, também este impulso nos conduziu sempre, sem vacilar, em direção ao seu grande objetivo.

O que faltava era uma compreensão experimental sóbria e a destreza necessária para manejar os muitos instrumentos e máquinas inventados; quando estas surgiram, as antigas e variadas construções imaginativas foram peneiradas e refinadas e, com espantosa rapidez, tornaram-se bons e importantes modelos da natureza.

Depois desta observação, Boltzmann afirma:

> Hoje pode dizer-se que a teoria conquistou o mundo.
>
> Quem poderá observar sem admiração como as estrelas eternas obedecem servilmente a todas as leis que o espírito humano lhes impôs, sem, contudo, aprender essas leis com elas?
>
> E quanto mais abstrata a teoria durante a sua criação, tanto mais poderosa ela se torna.
>
> Se, ainda algo desconfiados relativamente ao caminho por onde as fórmulas nos conduzem, chegarmos a um teorema da aritmética e o testarmos através de exemplos numéricos, somos ainda mais fortemente assombrados pela sensação de que os números, sem exceção, têm inevitavelmente de se curvar às nossas fórmulas.
>
> Mas mesmo aqueles que valorizam a teoria apenas como uma vaca leiteira já não podem duvidar do seu poder.
>
> Serão disciplinas práticas todas aquelas em que ainda não penetrámos a teoria e que, portanto, não seguem a sua estrela orientadora fiável?
>
> As fórmulas de Kepler e Laplace não só mostram às estrelas os seus cursos celestes, como, juntamente com os cálculos de Gauss e Thomson sobre o magnetismo terrestre, indicam aos navios o caminho através dos mares.
>
> A gigantesca estrutura da ponte de Brooklyn, que se estende para além do alcance da vista, e a Torre Eiffel, que se ergue sem qualquer suporte, assentam não apenas na sólida estrutura de ferro forjado, mas na ainda mais sólida estrutura da teoria da elasticidade.
>
> Os químicos teóricos enriqueceram graças à aplicação prática das suas sínteses.
>
> Sem falar no engenheiro eletrotécnico!
>
> Não contém a sua teoria dos homólogos segundo a qual, junto de cada torrente e moinho, os nomes que lhe são mais familiares são Ohm, Ampère e assim por diante, todos eles grandes teóricos,

> alguns dos quais, infelizmente, foram abençoados pela sorte apenas depois de os químicos os terem transformado em corrente; porque o seu conhecimento formal não se tornou frutuoso na prática senão depois da sua morte.
>
> Com efeito, talvez não tarde muito até que esses grandes teóricos da eletricidade sejam glorificados em todas as contas domésticas e, no próximo livro de cozinha, possamos saber quantos «Volt-Ampères» são necessários para fritar carne e quantos «Ohms» possui a lâmpada.

Boltzmann tem igualmente algo a dizer sobre a destreza dos técnicos que trabalham com equipamentos recentemente inventados [1, 2]:

> É precisamente o técnico prático que, em regra, trata as fórmulas complicadas da teoria da eletricidade com mão mais segura do que muitos cientistas, porque tem de pagar pelos seus erros não apenas através de uma censura do professor, mas em dinheiro vivo.
>
> De facto, hoje quase qualquer carpinteiro ou metalúrgico conhece suficientemente geometria descritiva, teoria das máquinas e assim por diante para se tornar mais competitivo.
>
> Devo ainda mencionar o esplêndido domínio das ciências médicas, onde a teoria parece gradualmente ganhar terreno também.

Esta passagem serve de introdução a um tema favorito seu: *a teoria como instrumento prático*:

> Quase somos tentados a afirmar que, independentemente da sua missão intelectual, a teoria é a coisa mais prática que se pode conceber.
>
> A quintessência da prática, por assim dizer, uma vez que a precisão das suas conclusões não pode ser alcançada por qualquer rotina de estimativas ou tentativa e erro; embora, dados os caminhos ocultos

da teoria, isto seja válido apenas para aqueles que a percorrem com inteira confiança.

Um único erro num desenho pode multiplicar-se até produzir resultados mil vezes maiores, enquanto um trabalhador empírico nunca erra tanto; por essa razão, não faltarão certamente casos em que o pensador que se imerge nas suas ideias e segue sempre a sua própria direção será superado pelo homem prático inteligente e interessado; testemunhe-se Arquimedes, que foi vítima do romano invasor, ou outro filósofo grego que, olhando para as estrelas, tropeçou numa pedra.

Deixemos que o silêncio encubra a pergunta «para que serve isto?», habitualmente lançada a qualquer atividade abstrata.

Gostaria de formular a contrapergunta: «para que serve querer promover meras vantagens práticas à custa daquilo que, por si só, torna a vida digna de ser vivida, isto é, a tendência para o ideal?»

Contudo, a teoria impede-nos sempre de nos sobrevalorizarmos; os seus próprios defeitos estão enraizados na sua natureza, e é a própria teoria que revela os seus erros.

Já Sócrates colocava a maior ênfase no reconhecimento das lacunas do próprio conhecimento.

Todas as nossas ideias são puramente subjetivas.

Que isso seja assim até no que respeita às nossas conceções do ser ou do não-ser é demonstrado pelo budismo, que reconhece nada menos do que o realmente existente.

Chamei à teoria uma imagem puramente mental, e vimos a que grau de perfeição isso pode ser levado.

Como então, à medida que nos imergimos cada vez mais na teoria, poderíamos deixar de tomar a imagem pela realidade?

É neste sentido que se diz que Hegel lamentava que a natureza fosse incapaz de realizar o seu sistema filosófico em toda a sua perfeição.

Assim pode acontecer ao matemático, que está constantemente ocupado com as suas fórmulas e cegado pela sua perfeição interior,

> tomar as relações mútuas como aquilo que realmente existe e afastar-se do mundo real.
>
> Aquilo que o poeta lamenta vale então para o matemático: as suas obras são escritas com o sangue do coração e a mais elevada sabedoria roça a suprema loucura.

5. As Conceções de Boltzmann Acerca das Revoluções Científicas

Um aspeto importante do pensamento de Boltzmann, que mostra que antecipou as conceções de Thomas Kuhn (1922–1996) sobre as revoluções científicas, pode ser apreendido na seguinte passagem de um obituário dedicado a Josef Stefan, em 1895 [1]:

> O leigo poderá imaginar que novas noções e causas dos fenómenos são gradualmente acrescentadas às ideias fundamentais já existentes e que, deste modo, o nosso conhecimento da natureza se desenvolve continuamente.
>
> Esta conceção, contudo, é errada, e o desenvolvimento da física teórica sempre se fez por saltos.
>
> Em muitos casos foram necessárias décadas ou mesmo mais de um século para articular plenamente uma teoria de modo que se alcançasse uma imagem clara de uma determinada classe de fenómenos.
>
> Mas, entretanto, acabavam por ser descobertos novos fenómenos incompatíveis com a teoria; procurava-se em vão assimilar os primeiros a esta última.
>
> Desenvolvia-se então uma luta entre os seguidores da teoria e os defensores de uma conceção inteiramente nova, até que esta última acabava por ser geralmente aceite.

> Antigamente dizia-se que a velha conceção fora reconhecida como falsa.
>
> Isso soa como se as novas ideias fossem absolutamente verdadeiras e, por outro lado, as antigas — sendo falsas — fossem inteiramente inúteis.
>
> Hoje, para evitar confusão a este respeito, dizemos simplesmente: a nova forma de pensar é melhor, uma imagem mais completa e adequada dos factos.
>
> Isto decorre da seguinte conclusão geralmente expressa: (1) a teoria anterior também fora útil, porque fornecera uma imagem verdadeira, embora parcial, dos factos; (2) não se exclui a possibilidade de que a nova teoria venha, por sua vez, a ser substituída por outra mais adequada.

O mesmo tema é igualmente discutido na conferência anteriormente citada *«Sobre o desenvolvimento dos métodos da física teórica nos tempos recentes»* (1899) [1, 2]:

> Um olhar mais atento sobre o caminho seguido pelas teorias em desenvolvimento revela que este não é, de modo algum, tão contínuo quanto se poderia esperar, mas está cheio de ruturas e, pelo menos aparentemente, nem sempre segue o caminho lógico mais curto.
>
> Certos métodos proporcionaram muitas vezes os resultados mais belos ainda há pouco tempo, e muitos poderão ter pensado que, se o desenvolvimento da ciência continuasse apenas na aplicação constante desses métodos, consistiria apenas nisso.
>
> Pelo contrário, eles revelam-se subitamente esgotados, e tenta-se então encontrar métodos inteiramente diferentes.
>
> Pode até desenvolver-se uma luta entre os seguidores dos métodos antigos e os dos novos.
>
> O ponto de vista dos primeiros será considerado antiquado e ultrapassado pelos adversários, enquanto os seus defensores, por

> sua vez, desprezarão os inovadores como corruptores da verdadeira ciência clássica.
>
> Este processo, aliás, não se limita de modo algum à física teórica, mas parece repetir-se em toda a história do desenvolvimento de todos os ramos da atividade intelectual humana.
>
> Assim, muitos poderão ter pensado, na época de Lessing, Schiller e Goethe, que, através do desenvolvimento constante dos modos ideais da arte poética praticados por esses mestres, seria possível alcançar a perfeição para sempre; contudo, hoje procuram-se métodos bastante diferentes de poesia dramática e é bem possível que o método correto ainda não tenha sido encontrado.
>
> Do mesmo modo, a velha escola de pintura confronta-se com o impressionismo, o secessionismo, o *plein-airisme*, e a música clássica com a música do futuro.
>
> Não estará já esta última, por sua vez, ultrapassada?
>
> Deixemos, portanto, de nos admirar por a física teórica não constituir exceção a esta lei geral do desenvolvimento.

E, mais adiante, na mesma conferência:

> Disto resulta que a nossa tarefa não pode consistir em encontrar uma teoria absolutamente correta, mas antes uma imagem que seja tão simples quanto possível e que represente os fenómenos com a maior precisão possível.
>
> Poderíamos mesmo conceber duas teorias completamente diferentes, ambas igualmente simples e igualmente concordantes com os fenómenos, que, apesar das suas diferenças, fossem igualmente corretas.
>
> A afirmação de que uma determinada teoria é a única correta só pode exprimir a nossa convicção subjetiva de que não poderá existir outra imagem igualmente simples e igualmente adequada.

Boltzmann parece, assim, ter sido o primeiro a sugerir que uma disciplina científica se desenvolve em duas fases alternadas: uma caracterizada por um desenvolvimento relativamente contínuo — *ciência normal*, na terminologia de Kuhn —, e outra relacionada com a descoberta de novos fenómenos incompatíveis com a teoria aceite e resistentes a todas as tentativas dos cientistas para os assimilar — *crise*, na terminologia de Kuhn.

E quando Boltzmann fala da

> **«luta desenvolvida entre os seguidores da teoria e os defensores de uma conceção inteiramente nova, até que esta última acaba por ser geralmente aceite»,**

não está a falar precisamente daquilo a que Kuhn chama *revolução científica*?

Apesar do enorme interesse destas questões que caracterizaram a filosofia da ciência das últimas três décadas, esta circunstância não é referida nem na obra de Kuhn[7,8] nem no tratamento bastante abrangente de I. B. Cohen[9].

A primeira pessoa a chamar a atenção para esta curiosa circunstância parece ter sido E. Scheibe[10], que discute igualmente o desenvolvimento da conceção de Boltzmann nos escritos de muitos físicos — nomeadamente W. Nernst; ver Capítulo 11.

Na realidade, um aspeto surpreendente, mas inegável, das contribuições de Boltzmann para a filosofia reside no facto de

parecerem ter permanecido desconhecidas para a maioria dos filósofos do século XX.

A este respeito, podemos citar uma passagem esclarecedora de Karl Popper (1902–1995), escrita por ocasião do nascimento de Einstein[11]:

> **Boltzmann é pouco conhecido enquanto filósofo; até há relativamente pouco tempo, eu próprio quase nada sabia acerca da sua filosofia e continuo a saber muito menos do que deveria.**
>
> **Contudo, com aquilo que conheço concordo: mais estreitamente talvez do que com qualquer outra filosofia.**
>
> **Assim, admiro Boltzmann não apenas enquanto físico e filósofo, mas também, admito, enquanto pessoa. [...]**
>
> **Até hoje, o realismo e objetivismo de Boltzmann não foram reivindicados nem por ele nem pela história.**
>
> **(Pior para a história.)**

Por outro lado, Popper critica a física de Boltzmann, regressando ao chamado «paradoxo da recorrência de Zermelo», que discutimos no Capítulo 5, e em particular à resposta dada por Boltzmann a Zermelo.

Recordemos que, segundo um cálculo de Boltzmann, mesmo para apenas um centímetro cúbico de gás, o tempo necessário para «regressar no tempo» é inimaginavelmente longo, da ordem de um número de anos expresso por 10^{18} algarismos — por oposição aos 17 algarismos necessários para exprimir a idade do Universo, segundo as estimativas modernas.

Provavelmente, Popper considerava isto um exemplo de teoria que pode ser conceptualmente, mas não praticamente, falsificada na conceção de Boltzmann —

> **«assombrosa na sua audácia e beleza» [11]**

— pois quem estará aqui para falsificar uma teoria depois de tanto tempo?

Em vez de atender a este facto, contudo, acusa Boltzmann de idealismo.

No entanto, como já salientámos ocasionalmente, não estamos perante idealismo, mas perante o facto de que um instrumento macroscópico — em particular, um observador com as dimensões de um homem — só pode observar, num mundo constituído por moléculas extremamente pequenas, acontecimentos estatisticamente médios.

6. A Formação Filosófica de Boltzmann

Resulta claramente das nossas citações que Boltzmann era um realista não dogmático.

Por vezes afirma-se, talvez na esteira de Popper, que as dificuldades científicas levaram Boltzmann a abandonar o realismo.

Isto deve-se claramente a um mal-entendido — só pessoas que exprimem conceções dogmáticas não podem ser mal interpretadas.

Antes de discutirmos esta questão mais profundamente na secção seguinte, devemos perguntar-nos: qual era a formação filosófica de Boltzmann?

Um biógrafo que estudou assiduamente o pensamento de Boltzmann, E. Broda, afirma sem hesitação[12]:

> **«Vimos que, em filosofia, Boltzmann era essencialmente autodidata. Provavelmente discutiu as suas conceções filosóficas com outros físicos, mas não existiu na Áustria, durante a maior parte da sua vida, qualquer escola filosófica importante.»**

Esta opinião é vigorosamente contestada por A. D. Wilson num artigo bem documentado[13], onde podemos ler:

> **Mas ninguém, por outro lado, pode razoavelmente aceitar o relato de Broda acerca da falta inicial de exposição formal e de interesse de Boltzmann pela filosofia.**
>
> **Os documentos depositados no *Akademisches Gymnasium — Escola Secundária Académica —*, em Linz, e na Universidade de Viena mostram que Broda está simplesmente errado.**
>
> **Como já sugeri, e como veremos, Boltzmann não era, de modo algum, um autodidata filosófico, pois estudou filosofia sistemática e formalmente durante os seus anos de estudante.**

Wilson passa então a ilustrar o currículo de Boltzmann, tanto no *Akademisches Gymnasium*, em Linz — com citações detalhadas

do manual utilizado no curso de filosofia[14] — como na Universidade de Viena.

Quanto a esta última, se tivermos em conta que os estudantes de matemática e física da Universidade de Viena tinham de se inscrever na Faculdade de Filosofia, não surpreende verificar que Boltzmann frequentou dez disciplinas de filosofia.

Quanto à sua formação no ensino secundário, podemos inferir que Boltzmann recebeu uma preparação muito boa, tão boa quanto a que um estudante do ensino secundário podia obter na Europa até há cerca de trinta anos, numa escola secundária especializada em humanidades.

Com efeito, as suas reações aos filósofos idealistas e, mais geralmente, à filosofia alemã da sua época não eram muito diferentes das de um estudante do tipo que acabámos de descrever, se dotado de uma atitude científica, como podemos ler em «*Uma conferência inaugural sobre filosofia natural*» (1903) [1, 2]:

> **Não apenas enquanto escrevia a minha única dissertação, mas também noutras ocasiões, especulei muitas vezes acerca do enorme domínio da filosofia.**
>
> **Parece infinito, e as minhas forças pequenas.**
>
> **Uma vida inteira seria demasiado curta para lutar por alguns resultados nesse domínio; a atividade incansável de um professor, da juventude à velhice, não bastaria para transmitir filosofia à geração seguinte, e ainda menos para a seguir como ocupação subsidiária juntamente com outra matéria que, por si só, exige todas as minhas forças.**

> Schiller disse que um homem cresce com os seus propósitos.
>
> Caro velho Schiller! Receio que o homem não cresça com os seus propósitos mais elevados.
>
> Quando tive escrúpulos em aceitar este pesado fardo, disseram-me que outro não o desempenharia melhor do que eu.
>
> Como me parece pobre esta consolação agora que devo carregar o fardo!
>
> E, no entanto, o que me impede de voltar a levantar-me? Se eu, que tão pouco me ocupei de filosofia, fui considerado a pessoa mais merecedora para a lecionar, não será isto uma honra dupla?
>
> Se é desejável que um professor de medicina ou de engenharia continue a exercer a prática paralelamente ao ensino, para que não se ossifique, se Moltke foi nomeado membro da secção histórica da Academia de Berlim por não ter escrito história, talvez eu também tenha sido escolhido não por ter escrito acerca de lógica, mas porque pertenço a uma ciência que oferece as melhores oportunidades para a prática quotidiana da lógica.

Se Boltzmann respondeu apenas com hesitação ao convite para se intrometer na filosofia — embora, como observa, os filósofos se tenham intrometido com maior frequência nas ciências naturais [1, 2] —,

> Há muitos anos que eles invadiram o meu domínio, e eu nem sequer conseguia compreender quais eram as suas conceções, pelo que quis melhorar o meu conhecimento das teorias fundamentais de toda a filosofia.
>
> Para ir diretamente às profundezas, dirigi-me a Hegel: que fluxo de palavras obscuro e irrefletido fui encontrar!
>
> A minha estrela infeliz conduziu-me de Hegel a Schopenhauer.
>
> No prefácio da sua primeira obra encontrei a seguinte passagem, que reproduzirei literalmente aqui:

> «A filosofia alemã está carregada de desprezo, ridicularizada por outros países, banida das ciências honestas como… Suponho que a próxima parte, devido à presença de senhoras, deverá ser omitida.
>
> "As cabeças da presente geração de homens instruídos estão desorganizadas pelo disparate hegeliano, incapazes de pensar, grosseiras e estupefactas; caem presas do materialismo superficial que saiu rastejando do ovo do basilisco."»
>
> Nisto, naturalmente, concordei, exceto por achar que Schopenhauer também merecia as pancadas do seu próprio bastão.

Já vimos, com efeito, com que título Boltzmann pretendia açoitar Schopenhauer!

Na mesma conferência inaugural lemos:

> A metafísica parece exercer um feitiço irresistível sobre o espírito humano, e todas as tentativas abortadas de levantar o seu véu não diminuíram o seu poder.
>
> O impulso para filosofar parece inerradicavelmente inato.
>
> Não só Robert Mayer, que foi filósofo em tudo e por tudo, mas Maxwell, Helmholtz, Kirchhoff, Ostwald e muitos outros fizeram voluntariamente sacrifícios por ela e reconheceram as suas questões como as mais elevadas, de modo que hoje a metafísica volta a figurar como rainha das ciências.

Podemos talvez concordar, de maneira salomónica, tanto com Broda como com Wilson.

Boltzmann possuía uma preparação excecional em filosofia quando comparado com um físico atual — sobretudo se jovem e/ou americano —, mas certamente a um nível que não seria impossível

encontrar na *Mitteleuropa — Europa Central —,* da sua época e, nesse sentido, deve ser considerado autodidata.

Recordemos, por analogia, que Faraday foi essencialmente autodidata em física!

7. Terá Boltzmann Abandonado o Realismo?

Antes de concluirmos este capítulo, parece apropriado tratar aqui da questão de saber se a oposição à teoria cinética, no final do século XIX, se devia sobretudo às dificuldades científicas encontradas pela teoria ou a objeções filosóficas.

Uma questão relacionada consiste em saber se Boltzmann abandonou o realismo em consequência dessas dificuldades filosóficas.

Quanto à primeira questão, parece que, durante algum tempo, a conceção geralmente aceite pelos historiadores e filósofos da ciência favoreceu a segunda interpretação, como resume S. G. Brush[15]:

> **Em retrospetiva, parece claro que a crítica à teoria cinética neste período não foi motivada principalmente por problemas técnicos, como os calores específicos dos gases poliatómicos, mas antes por uma reação filosófica geral contra a ciência mecanicista ou «materialista» e por uma preferência por teorias empíricas ou fenomenológicas, em oposição aos modelos atómicos.**

Na década de 1970, contudo, foi proposta uma perspetiva diferente, segundo a qual a oposição à teoria cinética deve ser atribuída às dificuldades científicas com que esta se deparou.

Com efeito, P. Clark[16] afirma que

> **«foi a degeneração do programa cinético, comparada com o sucesso empírico da termodinâmica, que explica o surgimento do positivismo científico».**

Por outro lado, M. R. Gardner[17] sustenta ter havido uma transição gradual do instrumentalismo para uma aceitação realista da teoria atómica.

Para benefício do leitor, recordemos que, segundo o instrumentalismo, uma teoria física não constitui uma explicação, mas um sistema de proposições matemáticas destinado a representar, de maneira simples, completa e exata, um conjunto de leis experimentais.

Há alguns anos, J. Nyhof examinou cuidadosamente esta questão[18] e designou a atitude resumida nesta definição por *instrumentalismo filosófico*, por oposição ao *instrumentalismo metodológico*, prática de um cientista que é realista, mas utiliza uma teoria meramente como instrumento.

Assim, sustenta Nyhof com razão, a afirmação de Gardner não faz sentido se estivermos a falar de instrumentalismo filosófico, mas pode ser compreendida e tornar-se útil se nos referirmos ao

instrumentalismo metodológico, isto é, se permanecermos dentro do realismo.

A influência filosófica de Mach sobre os cientistas aumentou quando publicou o seu livro sobre o desenvolvimento da mecânica[19].

Juntamente com várias observações extremamente valiosas, Mach afirmava também que não deveriam existir explicações mecânicas e chegou ao ponto de afirmar [19]:

> **«Mas agora, [...] depois de o nosso julgamento ter amadurecido, a conceção do mundo dos Enciclopedistas surge-nos como uma mitologia mecânica, em contraste com a conceção animista das antigas religiões.»**

Este foi um ataque aberto à teoria cinética e poderá explicar algumas das frases amargas de Boltzmann no prefácio do segundo volume das suas lições sobre teoria dos gases[20]:

> **Foi precisamente nesta época que os ataques à teoria cinética começaram a aumentar.**
>
> **Estou convencido de que esses ataques se baseiam meramente num mal-entendido e de que o papel da teoria dos gases na ciência ainda não chegou ao fim. [...]**
>
> **Estou consciente de ser apenas um indivíduo que luta fracamente contra a corrente do tempo.**
>
> **Mas ainda está ao meu alcance contribuir de tal maneira que, quando a teoria dos gases voltar a ser reavivada, não haja demasiado que tenha de ser redescoberto.**

Parece apropriado recordar aqui que o cientista mais conhecido que foi influenciado por Mach foi Einstein.

Vale a pena citar o seu testemunho e julgamento[21]:

> **Foi Ernst Mach quem, na sua *História da Mecânica*, abalou esta fé dogmática: esse livro exerceu sobre mim uma influência profunda a este respeito enquanto eu era estudante.**
>
> **Vejo a grandeza de Mach no seu ceticismo incorruptível e na sua independência; nos meus anos mais jovens, contudo, a posição epistemológica de Mach também me influenciou profundamente [...] — posição que hoje me parece essencialmente insustentável.**

Esta passagem segue-se a outra em que Einstein recordava como quase todos os físicos do século XIX viam na mecânica um fundamento sólido para toda a física; depois da passagem acabada de citar, menciona a teoria cinética como exemplo de uma teoria à qual a filosofia de Mach não consegue fazer justiça.

Poderíamos sentir-nos tentados a concluir, com Nyhof [18], que as dificuldades com os calores específicos dos gases poliatómicos discutidas no Capítulo 8 pouco ou nada tiveram a ver com a oposição à teoria cinética.

O positivismo e filosofias semelhantes colidiam com os princípios nos quais a teoria cinética baseava as suas explicações e, por isso, a teoria era considerada filosoficamente censurável.

Contudo, como observa H. W. de Regt[22] num artigo recente, é difícil distinguir entre causa e efeito quando dois acontecimentos — no nosso caso, a diminuição da popularidade da teoria cinética e o crescimento da filosofia positivista — ocorrem simultaneamente; só podemos afirmar que estão correlacionados.

O ponto principal do artigo de De Regt, contudo, é que tanto Clark como Nyhof [16, 18] veem a filosofia como desempenhando um papel exterior.

Referindo-se a Maxwell e Boltzmann, sustenta que, neste episódio, as suas metodologias científicas e os seus pontos de vista filosóficos estavam interligados e se influenciavam mutuamente.

Começa por apresentar uma análise detalhada das conceções filosóficas de Maxwell, que nunca forneceu uma exposição sistemática dessas ideias.

Assim, as suas conceções são reconstruídas a partir de observações e comentários dispersos ao longo da obra de Maxwell.

De Regt examina depois as conceções filosóficas de Boltzmann, de que tratámos detalhadamente acima.

Conclui que as conceções de ambos os homens são realistas, mecanicistas e materialistas, mas indica que a diferença fundamental entre ambos reside no facto de, para Maxwell, a teoria

vir primeiro e a realidade empírica apenas depois, ao passo que, para Boltzmann, deve aplicar-se a ordem inversa.

Na realidade, existe uma quantidade considerável de confusão nos artigos de historiadores e filósofos da ciência quanto à questão de saber se Boltzmann rejeitou ou enfraqueceu a sua atitude realista.

Segundo Broda e Nyhof, nunca abandonou o realismo, enquanto Clark, Elkana[23] e Hiebert[24] defendem a perspetiva oposta, em forma mais ou menos forte.

Segundo De Regt, a questão pode ser resolvida distinguindo cuidadosamente três níveis — ontológico, epistemológico e metodológico — nos quais se pode falar de realismo.

Não há dúvida de que Boltzmann é realista ao nível ontológico: basta recordar a citação acerca de Berkeley no início deste capítulo e a sua rejeição do fenomenalismo de Mach.

Neste aspeto, as conceções de Boltzmann e Maxwell são muito semelhantes.

A questão da interpretação das teorias possui natureza epistemológica.

O que pode conhecer-se acerca da realidade não observável?

Já citámos uma passagem sobre a tarefa da teoria segundo Boltzmann [1, 2].

Fez alguma concessão às ideias de Hertz: as teorias são imagens mentalmente construídas, relacionadas com os fenómenos, como *«signos para designar»* [1, 2].

De Regt propõe chamar a esta posição *realismo construtivo*.

Já utilizámos anteriormente a expressão *realismo não dogmático*, partindo da mesma ideia, isto é, a de que este realismo não deve impedir-nos de aceitar modelos da realidade livremente criados, mesmo mais do que um simultaneamente.

Na realidade, quando chegamos ao nível metodológico, Boltzmann, ao contrário de Maxwell, sustenta que o mundo empírico é tão complexo que não chegaríamos muito longe se o tomássemos como ponto de partida da investigação científica.

Várias teorias podem existir simultaneamente e ser apropriadas para diferentes fins.

Apenas a sua fecundidade constitui a pedra de toque.

Este pluralismo teórico é igualmente sublinhado por Hiebert [24]: as teorias, tal como as espécies na teoria de Darwin, devem lutar para sobreviver, mas também podem encontrar uma maneira de sobreviver em conjunto.

Esta perspetiva é igualmente sustentada por uma citação acima apresentada.

Neste sentido, a filosofia de Boltzmann aproxima-se da de Popper, como o próprio Popper estava disposto a admitir.

De Regt [22] aborda igualmente a questão de como as filosofias de Maxwell e Boltzmann influenciaram o respetivo trabalho científico.

Fá-lo examinando os seus contributos para a teoria cinética dos gases, com particular referência à anomalia dos calores específicos, discutida no Capítulo 8.

O argumento principal baseia-se na rejeição, por Boltzmann, da explicação para a razão dos calores específicos das moléculas diatómicas; com efeito, já observámos que esta constituía uma característica surpreendente da análise de Maxwell.

Naturalmente, Maxwell orientava-se pela circunstância de os dados espectroscópicos negarem qualquer sentido a um modelo molecular rígido.

Provavelmente, Boltzmann teria respondido com a frase que utilizou em 1895 para justificar a sua explicação, ainda mais aventureira, da razão pela qual se pode desprezar os graus de liberdade vibracionais — ver Capítulo 8[25]:

> **Poder-se-á objetar que o exposto acima nada mais é do que uma série de hipóteses imperfeitamente demonstradas.**
>
> **Mas, admitindo a sua improbabilidade, basta que esta explicação não seja impossível; pois então mostrei que o problema não é insolúvel e a natureza encontrará uma solução melhor do que a minha.**

Até agora evitámos falar de um contributo importante, mas discutível, do biógrafo de Mach, J. Blackmore[26].

O tema principal deste artigo são as concessões feitas a Mach nos trabalhos de Boltzmann.

Blackmore apresenta uma extensa apreciação das conceções de Boltzmann e Mach.

Reconhece, em particular, que Mach e os seus seguidores, ao desencorajarem o uso da teoria atómica, atrasaram o progresso da ciência, mas sustenta que Boltzmann adotou a filosofia da ciência de Mach para prevalecer sobre a metodologia científica de Mach.

As principais características da análise de Blackmore são a ênfase na filosofia linguística na obra de Boltzmann e a afirmação de que a filosofia da ciência de Boltzmann se torna mais fenomenalista do que a de Mach.

Blackmore sustenta essencialmente que Boltzmann acabou por abandonar o realismo tanto ao nível epistemológico como ontológico.

Cita a sua conferência inaugural sobre filosofia natural, da qual já retiráramos algumas passagens.

Concentra-se na seguinte parte [1, 2]:

> Sempre tive aqui a sensação angustiante de que constituía um enigma insolúvel saber como eu poderia existir, ou sequer como poderia existir um mundo, e por que razão ele existiria precisamente como existe e não de outra forma.
>
> A ciência que conseguisse resolver este enigma parecia-me ser a maior e a verdadeira rainha das ciências, e esta ciência chamava-se filosofia.
>
> Fui adquirindo cada vez mais conhecimento da natureza.
>
> Absorvi a teoria de Darwin e vi, a partir dela, que era realmente um erro formular a questão de tal maneira que ela não pudesse ser respondida; mas a questão regressava sempre com a mesma violência irresistível.
>
> Se ela é injustificada, por que não pode ser afastada?
>
> Prosseguindo a partir daqui, surgem inúmeras outras questões: se existe algo para além das perceções, como podemos sequer suspeitar que isso existe?
>
> Se nada existe por detrás delas, deixaria então realmente de existir uma paisagem em Marte ou num planeta de Sírio se nenhum ser vivo fosse capaz de a perceber?
>
> Se todas estas perguntas não têm sentido, por que não conseguimos afastá-las, ou o que devemos fazer para finalmente as silenciar?

Boltzmann, sustenta Blackmore [26], parece procurar maneiras não de resolver os problemas ontológicos ou metafísicos, mas de os dissolver, à maneira de um filósofo «machiano».

Afirma ainda que Boltzmann não conseguiu distinguir entre verdade e certeza.

Chegamos agora à parte mais interessante do ensaio de Blackmore, que acompanha a sua observação de que Boltzmann redefiniu a filosofia como uma abordagem linguística capaz de nos impedir de formular questões metafísicas.

Blackmore observa depois que, neste aspeto, o artigo fundamental de Boltzmann é a sua conferência sobre mecânica estatística em St. Louis.

Como resulta claramente das citações anteriores, essa conferência presta apenas um serviço retórico ao tema mencionado no título, sendo antes uma verdadeira convocação da filosofia para abandonar a metafísica.

Já comentámos estas passagens, mas eis as palavras exatas de Boltzmann [1, 2]:

> **A minha teoria atual é totalmente diferente da conceção segundo a qual determinadas questões se encontram fora dos limites da cognição humana.**
>
> **Segundo esta última teoria, isso constitui um defeito ou imperfeição da capacidade cognitiva humana, ao passo que considero a própria existência dessas questões e desses problemas uma ilusão. [...]**
>
> **Se, portanto, a filosofia conseguisse criar um sistema no qual, em todos os casos mencionados, se mostrasse claramente por que razão uma questão não se justifica, de modo que o impulso para a formular fosse gradualmente desaparecendo, teríamos resolvido de**

> **uma só vez os enigmas mais obscuros e a filosofia tornar-se-ia digna do nome de rainha das ciências.**

Blackmore chama a isto *cirurgia drástica* e compara a filosofia ideal de Boltzmann à Rainha de Copas ou à Rainha Vermelha de *Alice no País das Maravilhas*, que gritava «Cortem-lhe a cabeça!».

Mas Boltzmann considerava que este era o caminho para curar o entendimento humano.

Blackmore pergunta a si próprio: terá sido isto uma tática escolhida por Boltzmann para proteger o seu trabalho científico ou acreditava seriamente no que dizia?

Admite então que, durante muito tempo, considerou Boltzmann um realista, mas acrescenta que este poderia estar enganado.

Com efeito, sustenta que Boltzmann pretende reduzir a diferença entre idealistas e realistas a uma diferença de linguagem.

Depois de analisar as observações pouco amistosas acerca de Berkeley e Schopenhauer, Blackmore conclui que Boltzmann, tal como Mach, possuía um medo irracional e exagerado da metafísica — talvez aqui a palavra seja utilizada num sentido diferente daquele definido na primeira secção deste capítulo — e da especulação, sendo, por conseguinte, idealista sem disso se aperceber.

Ora, isto parece pouco convincente ao autor deste livro no caso de Boltzmann.

É verdade que Boltzmann indicou que muitas questões se reduzem a uma questão de definições.

Mas isto é, naturalmente, necessário: ou tomamos como adquirido que, numa discussão, duas pessoas atribuem o mesmo significado quando utilizam determinada palavra ou expressão, ou temos de clarificar o significado das palavras e expressões.

Esta análise poderá mostrar que a diferença é puramente verbal ou substantiva.

Quanto mais a ciência se afasta dos conceitos quotidianos, mais necessária se torna esta análise.

Construímos determinadas imagens ou modelos para explicar os fenómenos e temos de estabelecer uma correspondência entre o modelo e as nossas perceções e experiências.

Boltzmann defendia apaixonadamente a existência do mundo real, ao ponto de considerar a possibilidade de alterar as regras da nossa lógica se estas não concordassem com os resultados experimentais.

É igualmente verdade que Boltzmann modificou um pouco a sua posição filosófica sem informar disso os seus ouvintes ou leitores — vimos que o fez mesmo em questões científicas.

Mas a sua apaixonada referência à teoria da evolução de Darwin como fundamento da filosofia constitui a pedra de toque do seu realismo.

Blackmore divide a filosofia de Boltzmann em três períodos — realismo até à década de 1890, fenomenalismo ou idealismo machiano até cerca de 1904, filosofia linguística até à sua morte.

Como resulta claramente do que foi dito, é difícil partilhar esta conceção.

Uma observação interessante de Blackmore é que Boltzmann nunca acreditou verdadeiramente em qualquer tipo de filosofia; isto, naturalmente, nunca saberemos.

Assinalámos, é claro, a necessidade de colocar um adjetivo ao lado do substantivo «realista», porque essa palavra é utilizada com muitos significados diferentes — Blackmore apresenta quatro condições que o realismo deve satisfazer e a quarta possui dez subcondições.

Consideramos razoável a nossa caracterização de Boltzmann como «*realista não dogmático*».

Naturalmente, devemos distinguir Boltzmann e o modo como influenciou determinados filósofos.

Na realidade, parece que a parte mais valiosa do artigo de Blackmore reside na elucidação do papel de Boltzmann como pai ou padrinho de grande parte da moderna filosofia linguística e, em particular, das ideias de Wittgenstein.

Mas seria um exagero completo dizer que Boltzmann tentou reduzir tudo a meras questões de linguagem ou negar que possamos pensar acerca de um mundo físico para além das aparências e da consciência, e muito menos compreender esse mundo.

O mesmo poderia naturalmente dizer-se do Círculo de Viena, do positivismo lógico e dos seus seguidores.

Terminemos este capítulo observando que algumas das concessões feitas por Boltzmann aos seus adversários confundiram até os seus colegas físicos, desde o início da década de 1890.

Podemos, contudo, manter a opinião de George Hartley Bryan, que afirma[27] que as ideias de Boltzmann

> **«parecem ter sido interpretadas sob uma luz diferente daquela que, sem dúvida, ele pretendia»**

e que tinha a certeza de que

> **«o Prof. Boltzmann ficará muito surpreendido ao saber que as suas afirmações são agora amplamente divulgadas e citadas como uma admissão autorizada de que a Teoria Cinética dos Gases nada mais é do que uma investigação puramente matemática, cujos resultados não concordam com os fenómenos físicos; em suma, uma mera brincadeira matemática inútil».**

As conceções não dogmáticas de Boltzmann e a sua conceção extremamente moderna das teorias como modelos da realidade prestavam-se, assim, à má interpretação.

Podemos, portanto, concordar com Bryan quando afirma [27]:

> **«Concluo que as suas conceções não são tão pessimistas quanto os opositores da teoria gostariam de sustentar.»**

CAPÍTULO 11

Boltzmann e os Seus Contemporâneos

1. Os Contatos entre Boltzmann e os Seus Colegas

Alguns aspetos importantes das relações entre Boltzmann e vários grandes cientistas seus contemporâneos já surgiram nos capítulos anteriores.

No Capítulo 1 recordámos o seu mestre Josef Stefan, que o apresentou aos artigos de Maxwell; as licenças que Boltzmann tirou para trabalhar com Bunsen e Königsberger em Heidelberg e com Kirchhoff e Helmholtz em Berlim; a amizade com Josef Loschmidt; os contatos com H. A. Lorentz, H. Helmholtz, J. Rayleigh, W. Ostwald e os seus colegas de Munique — van Dyck, Pringsheim, Lommel, Sohncke, Nayer, Seeliger e Linde.

Mais de uma vez encontrámos o nome de Ernst Mach e, algumas vezes, o de Helm. Mencionámos igualmente os seus estudantes Paul Ehrenfest, Fritz Hasenöhrl, Stefan Meyer, Lise Meitner, Svante Arrhenius e Walther Nernst, bem como os seus contatos com Brentano. Outros nomes que surgiram ocasionalmente são os de Gibbs, Poincaré, Planck, Hertz e Zermelo.

Há mais do que suficiente para contrariar a ideia de um Boltzmann isolado da ciência do seu tempo.

É, contudo, um facto que a sua posição científica parece bastante singular e quase isolada no quadro da investigação científica do seu século.

Este capítulo é dedicado ao problema de identificar os dados objetivos e as razões desta circunstância.

2. Maxwell

Comecemos pelo maior dos físicos acima mencionados, alguém com quem, tanto quanto se sabe, Boltzmann não teve qualquer contato direto, nem pessoalmente nem por correspondência.

Referimo-nos, naturalmente, a J. C. Maxwell, que, através do seu extraordinário trabalho sobre eletromagnetismo e teoria cinética, bem como da sua conceção dos modelos físicos, exerceu uma influência duradoura sobre a obra de Boltzmann.

Por razões evidentes, limitar-nos-emos ao desenvolvimento da teoria cinética dos gases, que, na sua forma moderna, tudo deve a estes dois grandes cientistas, cujas relações nos ocuparão agora.

Retomaremos inicialmente alguns aspetos já abordados nos Capítulos 3 e 4.

Maxwell fez a sua primeira aparição na teoria cinética[1] em 1860, utilizando o conceito de percurso livre médio, introduzido por Clausius[2] dois anos antes.

Deveríamos chamar ao seu contributo uma estreia magistral se estivéssemos a falar de um cientista de menor capacidade.

Com efeito, não só desenvolveu uma teoria sistemática dos processos de transporte, como colocou pela primeira vez o problema de calcular a função de distribuição e o resolveu através de um argumento original que, apesar de todas as suas limitações do ponto de vista lógico, mostra os resultados a que uma poderosa intuição pode chegar.

É nesse artigo que encontramos pela primeira vez aquilo a que hoje estamos habituados a chamar distribuição de Maxwell, ou distribuição maxwelliana.

Maxwell percebeu imediatamente, contudo, que o conceito de percurso livre médio era inadequado como instrumento fundamental da teoria cinética, apesar da sua importância qualitativa e heurística.

Escreveu, de facto, dois manuscritos baseados nesse método que nunca publicou.

Em vez disso, desenvolveu um método completamente novo, publicado em 1866 no seu mais importante trabalho sobre teoria cinética[3].

Referimo-nos ao método das equações de transferência que levam o seu nome e constituíram a fonte de inspiração para o trabalho fundamental escrito por Boltzmann em 1872[4].

O objetivo do artigo de Maxwell consiste em escrever as equações que descrevem a evolução temporal dos valores médios de qualquer função da velocidade molecular.

A média é efetuada com a ajuda de uma função de distribuição que, contudo, já não pode ser considerada genericamente maxwelliana, uma vez que esta última descreve apenas estados de equilíbrio.

No mesmo artigo, Maxwell descobriu as propriedades particularmente simples de um modelo molecular segundo o qual as moléculas são massas pontuais — portanto, não esferas duras — que interagem através de uma força repulsiva inversamente proporcional à quinta potência da distância entre elas.

Estas partículas fictícias são habitualmente chamadas *moléculas de Maxwell*.

Forneceu igualmente uma melhor justificação da sua fórmula para a função de distribuição das velocidades de um gás em estado de equilíbrio estatístico.

Depois de considerar forças repulsivas que variam com a potência inversa n-ésima da distância e observar que o termo que descreve o efeito das colisões contém a potência

$$V^{\frac{n-5}{n-1}}$$

da velocidade relativa V de duas moléculas em colisão, Maxwell introduz as moléculas que levam o seu nome com estas frases simples:

> **«Mostrar-se-á que temos razões, provenientes das experiências sobre a viscosidade dos gases, para acreditar que $n = 5$.**
>
> **Nesse caso, V desaparecerá das expressões [...] e estas poderão ser imediatamente integradas [...].**
>
> **Se admitirmos $n = 5$...» [3]**

E passa imediatamente à integração, que pode ser efetuada — este é o ponto essencial — sem conhecer a função de distribuição.

Esta circunstância permite-lhe calcular os coeficientes de transporte em termos da constante que fornece a intensidade da força intermolecular.

Na realidade, o cálculo não é tão simples e requer a utilização de funções elípticas.

As experiências a que Maxwell alude tinham sido descritas num artigo anterior[5].

Com as suas equações de transferência, Maxwell quase chegou a uma equação de evolução para a função de distribuição, mas este último passo deve ser atribuído, para além de qualquer dúvida, a Boltzmann [4], como vimos no Capítulo 4.

Antes de escrever o seu artigo fundamental [4], Boltzmann aprendera a dominar as técnicas de Maxwell e, já em 1868, estendera a distribuição de Maxwell ao caso em que as moléculas se encontram em equilíbrio num campo de forças conservativo[6], incluindo também o caso das moléculas poliatómicas[7].

Este resultado foi redescoberto independentemente por Maxwell alguns anos mais tarde[8].

Maxwell tinha conhecimento da atividade do jovem cientista austríaco, porque, num dos seus últimos artigos[9], atribui inequivocamente a Boltzmann tanto este resultado como a equação de evolução para a função de distribuição f:

> **«Boltzmann mostrou que a função f_1 deve satisfazer a equação [...]», observando que esta só pode ser resolvida em casos particulares.**

Mais adiante afirma:

> **«Admitiremos, contudo, com Boltzmann, que f é, aproximadamente, uma maxwelliana multiplicada por um polinómio.»**
>
> **Consegue, assim, descobrir as tensões que surgem devido a diferenças de temperatura.**

Este artigo de Maxwell [9] possui ainda grande importância porque, a pedido de um revisor, acrescentou um apêndice no qual as condições de fronteira para a equação de Boltzmann são discutidas pela primeira vez[10,11,12].

Existe uma circunstância singular na relação entre Maxwell e Boltzmann.

O primeiro nunca menciona o teorema H, isto é, o resultado mais importante que pode ser obtido a partir da equação de Boltzmann.

Qual a razão desta omissão?

Não podemos acreditar que Maxwell não tivesse perspicácia suficiente para avaliar a importância do resultado de Boltzmann.

Não se enquadraria a citação do teorema no seu artigo de 1879 [9]?

Ter-se-ia irritado com a afirmação de Boltzmann de que obtivera uma «demonstração puramente mecânica» da Segunda Lei, quando

Maxwell estava bem consciente do papel que a probabilidade deve desempenhar nesta lei?

Provavelmente, a resposta é simplesmente que leu apenas algumas partes — se é que leu alguma — do artigo de 1872 [4].

A citação de Boltzmann por Maxwell em 1879 deverá então ser atribuída ou a uma leitura parcial ou entendida como referência a um facto que, nessa época, já era bem conhecido.

Podemos mesmo inclinar-nos sem hesitação para a segunda hipótese se observarmos que as duas passagens acima mencionadas do artigo de Maxwell de 1879 [9], nas quais são citados contributos de Boltzmann, não são acompanhadas por qualquer referência precisa aos artigos correspondentes, tal como acontece com vários outros autores igualmente mencionados.

Um apoio adicional a esta interpretação encontra-se numa passagem de uma carta escrita por Maxwell a Tait em 1873[13], isto é, um ano depois da ref. [4], já citada no Capítulo 7:

> **Ao estudar Boltzmann, não consegui compreendê-lo.**
>
> **Ele não me conseguia compreender devido à minha brevidade, e a extensão dele era — e continua a ser — para mim um obstáculo igualmente grande.**
>
> **Por isso, sinto-me fortemente inclinado a juntar-me à gloriosa companhia dos usurpadores e resumir todo o assunto em cerca de seis linhas.**

Maxwell escreveu ainda outro artigo relacionado com o trabalho de Boltzmann, contendo inclusivamente o nome deste no título[14].

Este artigo é notável sob muitos aspetos; em particular, encontramos aí o primeiro cálculo direto da distribuição de Maxwell–Boltzmann como limite — quando o número de graus de liberdade tende para infinito — de uma distribuição uniforme sobre a superfície de uma esfera de energia constante.

3. Lorentz

O cientista que, sendo contemporâneo de Boltzmann, leu os seus artigos e os compreendeu com profundidade suficiente para corrigir alguns erros — como já vimos no Capítulo 8 — e para estender os seus métodos ao então inexplorado domínio da teoria dos eletrões foi Hendrik Antoon Lorentz — pronunciado «Lawrence»[15].

Lorentz (1853–1928) era nove anos mais novo do que Boltzmann e possuía interesses semelhantes, mas teve uma vida completamente diferente.

Aos 24 anos, foi-lhe oferecida uma cátedra de matemática na Universidade de Utrecht; recusou-a e candidatou-se antes a um lugar de professor numa escola secundária em Leiden.

Um ano depois, foi-lhe oferecida a recém-criada cátedra de física teórica na universidade dessa mesma cidade, que aceitou.

Não viajou para fora dos Países Baixos por motivos científicos até cerca dos 45 anos, quando participou numa conferência em Düsseldorf para a qual fora convidado por Boltzmann.

Apesar disso, Lorentz falava fluentemente alemão, francês e inglês.

Escrevia impecavelmente nessas línguas e correspondia-se também em italiano.

Façamos uma pequena pausa para comentar o convite de Boltzmann, que introduziu Lorentz no mundo dos físicos alemães.

Lorentz foi convidado a proferir uma conferência sobre qualquer tema à sua escolha na *70. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte — Assembleia de Cientistas Naturais e Médicos Alemães*.

A carta de Boltzmann data de 13 de outubro de 1897, e a reunião estava prevista para setembro do ano seguinte.

O convite mudou a vida de Lorentz; a partir daí, dificilmente passava um ano sem viajar para outro país para participar em conferências ou proferir palestras.

A relação entre o convite de Boltzmann e esta mudança na vida de Lorentz é apoiada por uma recordação da filha deste último:

> **«Raramente vi o meu pai tão bem-disposto como depois de regressar deste congresso»**[16] **[p. 89].**

A teoria dos eletrões de Lorentz ampliou de tal maneira o domínio da ciência elétrica que acabou por se tornar necessário modificar os nossos conceitos de espaço e tempo para tornar os seus resultados compatíveis com a experiência.

A primeira memória em que os novos conceitos foram discutidos foi publicada por Lorentz em 1892.

Todos os fenómenos eletrodinâmicos eram atribuídos à sua fonte, isto é, a cargas elétricas em movimento.

Esta ideia não era inteiramente nova, pois já fora desenvolvida por Weber, Riemann, Clausius e pelo próprio Lorentz nos seus trabalhos anteriores.

Contudo, nas teorias anteriores admitia-se que os eletrões atuavam uns sobre os outros à distância, com forças dependentes das respetivas cargas, distâncias mútuas e velocidades; na memória de Lorentz de 1892, pelo contrário, os portadores de carga deveriam interagir não diretamente entre si, mas com o meio — o éter — no qual se encontravam imersos.

O seu éter, porém, estava longe de possuir as propriedades de um corpo ponderável; em particular, assemelhava-se mais a espaço vazio dotado de determinadas propriedades dinâmicas, descritas pelas equações de Maxwell.

Quando Paul Drude (1863–1906) iniciou uma teoria cinética dos eletrões nos condutores sólidos, Lorentz, com o seu profundo conhecimento da teoria cinética, apresentou uma abordagem que, na época, representou um enorme avanço relativamente a tudo o que a precedera.

Só a descoberta das novas estatísticas permitiu obter uma teoria melhor, mais de vinte anos depois.

O lugar de Lorentz entre os seus contemporâneos do século XX é talvez melhor descrito por Albert Einstein (1879–1955), que escreveu três vezes sobre Lorentz[17].

O primeiro texto — de 1927 — diz respeito à atuação de Lorentz em favor da cooperação internacional; o segundo é a oração proferida junto ao túmulo de Lorentz, em 1928; e o terceiro, uma conferência proferida em Leiden por ocasião do centenário do nascimento de Lorentz, em 1953.

É neste último texto que lemos:

> **Na viragem do século, os físicos teóricos de todas as nações consideravam H. A. Lorentz o espírito dominante entre eles, e com toda a razão.**
>
> **Os físicos do nosso tempo não têm, na sua maioria, plena consciência do papel decisivo que H. A. Lorentz desempenhou na formação das ideias fundamentais da física teórica.**
>
> **A razão deste estranho facto é que as ideias fundamentais de Lorentz passaram de tal maneira a fazer parte deles próprios que**

> **dificilmente conseguem perceber quão ousadas essas ideias foram e até que ponto simplificaram os fundamentos da física.**

Como as frases seguintes tornam claro, Einstein refere-se aqui à teoria dos eletrões.

Os resultados desta teoria estão associados a termos bem conhecidos dos físicos, como transformações de Lorentz, contração de Lorentz–Fitzgerald, força de Lorentz, invariância de Lorentz e calibre de Lorentz.

Devemos igualmente mencionar outra área na qual Lorentz trabalhou com êxito: a mecânica dos fluidos.

Escreveu artigos sobre escoamentos viscosos lentos e escoamentos turbulentos e, em 1918 — aos 65 anos —, tornou-se engenheiro matemático e oceanógrafo.

Com efeito, o governo neerlandês pedira-lhe que presidisse a um comité cuja tarefa consistia em investigar o efeito de uma gigantesca barragem proposta para o maior projeto de engenharia alguma vez realizado no país: o encerramento do Zuiderzee.

Oito anos depois, o comité apresentou o relatório final[18], contendo previsões que mais tarde se revelaram de grande valor.

Foi Lorentz quem suportou o peso da modelação!

Remetemos para o artigo de Kuiken [15] para mais pormenores.

Tratemos agora das relações entre Lorentz e Boltzmann, não sem observar que a última frase da passagem de Einstein acima citada também poderia aplicar-se a Boltzmann.

Depois de receber o manuscrito no qual Lorentz lhe assinalava o erro mencionado no Capítulo 8, Boltzmann agradeceu-lhe em 11 de dezembro de 1886 e admitiu o seu erro em 1 de janeiro de 1887, exprimindo igualmente, na primeira carta, o prazer que lhe proporcionava o interesse de Lorentz pelo seu trabalho:

> **«Fico muito feliz por ter encontrado em si alguém que trabalha no desenvolvimento das minhas ideias acerca da teoria cinética dos gases. Na Alemanha não existe ninguém que compreenda corretamente estas coisas.»**[19]

Alguns anos mais tarde, enquanto Lorentz escrevia um artigo sobre a teoria molecular das soluções diluídas[20], Boltzmann escreveu um artigo[21] no qual apresentava uma derivação da lei de van't Hoff da pressão osmótica, tema igualmente tratado por Lorentz [20].

A demonstração de Boltzmann era muito simples, mas continha uma hipótese não justificada, como Lorentz lhe comunicou numa carta datada de 16 de dezembro de 1890.

Boltzmann começou então a escrever outro artigo[22], no qual corrigiu o erro, e enviou uma carta de resposta datada de 21 de

dezembro, sem qualquer ressentimento, contendo esta frase notável:

> **«Pelo selo e pela caligrafia, reconheci que a carta vinha de si e tive um momento de alegria.**

É verdade que cada carta sua significa que cometi um erro; mas aprendo tanto nessas ocasiões que até gostaria de cometer mais erros, para receber mais cartas suas.» [22]

Recordemos igualmente que Boltzmann foi homenageado por Lorentz — e não por um cientista cuja língua materna fosse o alemão — em 1907, perante a Sociedade Alemã de Física[23].

Deste discurso citaremos apenas uma frase:

> **As antigas doutrinas de que Boltzmann fala [ver a passagem citada no início do Capítulo 2] floresceram, graças unicamente aos seus esforços, numa vida nova e vigorosa e, ainda que o seu aspeto tenha mudado e venha certamente a mudar muitas vezes ao longo do tempo, podemos esperar, contudo, que nunca mais se percam para a ciência.**

4. Boltzmann e os Energetistas

Depois de examinarmos as relações entre Boltzmann e os dois grandes cientistas que mais se aproximavam dele quanto à metodologia e à conceção das teorias físicas, devemos agora discutir aqueles que, pelo contrário, estavam em profundo desacordo com ele.

Já vimos em alguns dos capítulos anteriores a veemência com que Boltzmann se opunha aos partidários do *Energetismo*, verdadeiros pontífices da física alemã no final do século XIX, prontos a excomungar todos aqueles que se opusessem aos seus axiomas.

Os partidários do chamado *Energetismo* consideravam Leibniz o seu pai fundador.

Com efeito, como vimos no Capítulo 2, podemos remontar até ele, provavelmente influenciado pelas investigações de Huygens, o conceito de energia — embora, numa das passagens citadas no capítulo acima referido, Leibniz indicasse claramente que a conservação da energia só poderia ser corretamente compreendida com a ajuda da hipótese atómica.

Mas, como vimos igualmente no Capítulo 2, o conceito em questão só viria a amadurecer plenamente no século XIX.

Ostwald, o grande defensor do Energetismo, coloca Robert Mayer em primeiro lugar entre os fundadores modernos da teoria:

> **«Um aspeto que contribui para fazer dele um verdadeiro energetista, um energetista de espírito moderno, é a sua aversão às hipóteses»**[24].

Na realidade, Mayer foi o primeiro, depois de Leibniz, a falar da energia como se fosse uma substância.

Ostwald vai ainda mais longe [24]:

> **Se hoje um físico ou químico quiser parecer atualizado, declara que matéria e energia são duas entidades semelhantes ou paralelas e define as ciências físicas como as ciências da transformação destas duas coisas indestrutíveis, matéria e energia, sem saber, na maioria dos casos, que está apenas a reproduzir as conceções de Mayer.**
>
> **Ver-se-á mais tarde que não devemos considerar este conceito como algo definitivo e que até o dualismo matéria–energia pode ser suprimido, dado que a própria noção de matéria nem sequer é uma noção bem escolhida.**
>
> **Evidentemente, o dualismo espírito–matéria desaparece ao mesmo tempo, surgindo a questão de saber qual é a relação entre energia e espírito.**
>
> **Pois bem — e é aqui que ocorreu o progresso mais considerável neste conjunto de ideias —, no que respeita à ciência, estas duas noções são da mesma natureza, e a noção de espírito funde-se com a de energia.**

Qual é a opinião de Ostwald acerca de Joule, Helmholtz — que desempenhou um papel importantíssimo na clarificação e difusão do conceito de energia — e Rankine, que foi o primeiro a falar de Energetismo?

A sentença é definitiva: adesão excessiva ao modelo de massas pontuais interagindo através de forças centrais.

O único mérito de Rankine [24] consiste em ter

> **observado que as energias mais diferentes podem todas ser representadas como o produto de dois fatores, acentuadamente**

> **diferentes na sua natureza, sendo esta a mesma em todos os tipos de energia.**
>
> **Se chamarmos *intensidade* aos fatores de uma espécie e *extensão* aos da outra, diremos que, dos dois fatores de qualquer tipo de energia, um possui natureza de intensidade e o outro de extensão.**
>
> **Rankine apresentou a sua observação de forma bastante peculiar, mas, apesar disso, ela desempenhou um papel muito importante na construção de uma teoria geral do Energetismo.**

Antes de considerarmos as consequências práticas das conceções do Energetismo, observemos que o seu principal dirigente, Ostwald, era químico.

Ora, embora os químicos falassem livremente de átomos e moléculas, era bastante difundida a ideia de que estas constituíam apenas representações esquemáticas sem existência real de qualquer espécie.

Pareciam pensar que a ciência ganharia se eliminasse inteiramente estes conceitos vergonhosos.

Podemos começar por John Dalton (1766–1844), cujo *New System of Chemical Philosophy — Novo Sistema de Filosofia Química*[25] pode ser considerado como assinalando o nascimento da química moderna, uma vez que reduziu todos os tipos de matéria a um número finito de elementos — apenas dezoito naquela época.

Chamava átomos àquilo a que hoje chamamos moléculas, e esta confusão terminológica era bastante comum durante a primeira

metade do século XIX e mesmo depois, porque Dalton não aceitava a hipótese apresentada em 1811 por Amedeo Avogadro, já mencionado no Capítulo 2.

Esta hipótese fixa de maneira muito precisa o conceito de molécula, afirmando que, a pressão e temperatura fixas, volumes iguais de gases diferentes contêm números iguais de moléculas.

No topo da agenda da primeira conferência internacional de químicos, realizada em Karlsruhe em 1860 e também mencionada no Capítulo 2, encontramos a discussão:

> **Deverá estabelecer-se uma diferença entre as expressões «molécula» e «átomo»…?**

Ainda mais interessante é o facto de não se ter chegado a qualquer consenso.

O ainda jovem, mas já bastante conhecido, August Kekulé von Stradonitz (1829–1896) sustentava que moléculas físicas e químicas não eram a mesma coisa.

Na discussão que se seguiu à sua intervenção, Stanislao Cannizzaro, que também encontrámos no Capítulo 2, observou que essa distinção não possuía qualquer base experimental e era, portanto, desnecessária.

Na sua própria intervenção, Cannizzaro salientou a importância do princípio de Avogadro para a *química*.

Trinta anos mais tarde, Dmitri Ivanovich Mendeleev (1834–1907) recordaria que

> **«a lei de Avogadro recebeu através do congresso um amplo desenvolvimento e, pouco depois, conquistou todas as mentes»** [26].

Podemos recordar também que até William Prout (1785–1850), o primeiro a formular a ousada hipótese de que essencialmente todos os elementos são constituídos pela mesma substância, uma vez que os pesos atómicos podem ser expressos como múltiplos inteiros de uma unidade fundamental, considerava a teoria atómica um artifício convencional, extremamente conveniente para muitos fins, mas que não representa a natureza.

Era natural que Ostwald, que dominava os conceitos da termodinâmica tão úteis à química, se juntasse à batalha contra a teoria atómica.

O seu principal argumento era essencialmente o paradoxo de Loschmidt.

Deveria, contudo, saber melhor, porque Jacobus Henricus van't Hoff e Joseph Achille Le Bel tinham explicado independentemente, em 1874, o isomerismo de determinados compostos em termos de estereoquímica molecular.

Afirmar que a energia é a essência da realidade pode constituir um credo aceitável, mas é então necessário explicar tudo — em particular os princípios da mecânica, a massa dos corpos, etc. — em termos de energia.

Hoje estas coisas são mais fáceis, mas eram certamente impossíveis com os instrumentos conceptuais disponíveis no século XIX, e Boltzmann aproveitou a oportunidade.

Em particular, censurou Helm e Ostwald pelas suas derivações confusas e erradas em dinâmica e termodinâmica.

A primeira resposta de Boltzmann, publicada sob o título *Uma palavra da matemática sobre o Energetismo*[27], começa por observar que a tendência da sua época consistia em construir uma descrição dos fenómenos tão clara e livre de pressupostos quanto possível, mas capaz de produzir leis precisas.

Era este o objetivo a que se tinham proposto Kirchhoff, Helmholtz, Clausius — na sua termodinâmica geral —, Hertz, Thomson — Lord Kelvin —, Gibbs e outros.

Uma tendência paralela, cujos promotores não pretendiam negar o interesse da anterior, afirma Boltzmann, consistia em continuar, com grande êxito, a construir modelos dos fenómenos da elasticidade, da mecânica dos fluidos, da luz, do calor e do eletromagnetismo.

Por natureza, estes modelos eram incompletos, mas conduziam sempre a teoremas gerais capazes, mediante esforço suficiente, de fornecer uma demonstração ou uma formulação, como o princípio de Hamilton, a Segunda Lei da Termodinâmica e as equações de Maxwell–Hertz do eletromagnetismo.

Contudo, estava a desenvolver-se uma nova tendência [27]:

> **Recentemente, alguns cientistas pensaram que poderiam libertar-se dessas complicações e exprimir as leis fundamentais de forma muito mais simples.**
>
> **Como, em última análise, chegaram a atribuir existência verdadeira apenas à energia, chamaram-se a si próprios energetistas.**
>
> **Ignoramos se a nossa atual conceção da natureza é a mais adequada; o simples facto de se procurar um ponto de vista mais geral e elevado do que o da física teórica atual é, portanto, perfeitamente justificado.**
>
> **Mas os energetistas atuais não se limitam a essa procura; estão convencidos de já terem alcançado um ponto de vista superior e pensam que os métodos de expressão predominantes na física teórica devem, por conseguinte, ser completamente abandonados ou, pelo menos, modificados nos seus princípios essenciais, opinião que penso poder refutar no que se segue.**

Depois de afirmar que conta muitos amigos entre os energetistas, que admira os seus artigos de natureza diferente e que não deseja conferir caráter pessoal à discussão, Boltzmann declara que o objetivo proposto por Helm — derivar as equações da mecânica a partir da mera conservação da energia — é impossível até mesmo no caso de uma única massa pontual.

Helm[28] escrevera o balanço de energia em forma diferencial e tratara as coordenadas do ponto em movimento como variáveis independentes.

Ostwald, ao formular o mesmo problema, limitara-se a uma indicação.

Boltzmann procura explicar sinteticamente as ideias de Ostwald, resumindo-as em três princípios que parecem não conter contradição alguma.

O primeiro afirma que os sistemas mecânicos possuem uma energia total, soma de uma energia cinética — função apenas da velocidade — e de uma energia potencial — função apenas da posição.

O segundo princípio afirma que, se todas as massas pontuais de um sistema estiverem em repouso num determinado instante, durante um intervalo temporal infinitesimal subsequente se moverão de tal modo que a maior quantidade possível de energia potencial se transforma em energia cinética — formulação reconhecidamente pouco clara, mas assim foi apresentada.

O terceiro princípio afirma que, se as massas pontuais já estiverem em movimento num determinado instante, posteriormente mover-se-ão de maneira a acrescentar à sua velocidade a mesma quantidade que adquiririam segundo o princípio anterior.

Boltzmann observa também que podemos admitir, com Planck, que, para o movimento de uma massa pontual, o princípio da energia seja válido para a projeção do movimento sobre cada um dos eixos coordenados — ou, segundo Helm, numa direção arbitrária qualquer.

Contudo, acrescenta, como se quisesse ser mais papista do que o Papa [27]:

> Mas nenhuma destas construções satisfaz as promessas do Energetismo.
>
> Com efeito, para começar, baseiam-se na hipótese de que os corpos são constituídos por massas pontuais, algo que, no espírito do Energetismo, constitui uma restrição injustificada da liberdade do nosso pensamento.
>
> Não conheço qualquer demonstração direta das equações de Euler para o movimento dos corpos sólidos, nem das equações da elasticidade e da hidrodinâmica, partindo apenas dos princípios do Energetismo, sem recorrer à hipótese atómica.
>
> Além disso, estas construções não representam qualquer progresso no nosso conhecimento dos princípios da mecânica; não introduzem teoremas gerais igualmente válidos noutros domínios, mas limitam-se a anexar os fundamentos da mecânica, sem grande êxito, traduzindo-os parcialmente para a linguagem do Energetismo.
>
> O princípio da transferência máxima [da energia potencial para a energia cinética] revela possuir um significado reduzido — quando se pretendia que fosse universal —, uma vez que se aplica apenas a movimentos curtos iniciados a partir do repouso.
>
> A elevação do princípio da sobreposição ao papel de lei geral da natureza parece-me prematura [...].

> **Finalmente, quando entram em jogo várias massas pontuais, parece-me arbitrária a separação do trabalho fornecido pelas massas pontuais através dos seus movimentos.**

Se, seguindo a conceção mais avançada de Ostwald, admitirmos que existe apenas energia, sem necessidade de qualquer suporte material, isto parece tornar a questão mais fácil no caso da energia térmica, mas o mesmo não acontece com a energia cinética.

Com efeito, teríamos de estabelecer determinadas leis para a sua distribuição espacial, recuperar a partir delas o conceito de massa e definir a velocidade como $(2T/m)^{1/2}$.

Boltzmann entra depois numa discussão detalhada do Energetismo em termodinâmica, mostrando que os energetistas — Helm em particular — retomaram resultados encontrados por Gibbs no quadro das ideias habituais e os generalizaram arbitrariamente.

No máximo, afirma Boltzmann, os princípios do Energetismo poderiam ser aplicados a movimentos muito lentos; a formulação de Ostwald da Segunda Lei seria, de facto, mais restritiva do que a habitual.

Boltzmann recorda então o discurso de Ostwald em Lübeck, em 1895, dizendo [27] que este

> **avança através de imagens e considerações gerais, acerca das quais deveríamos evitar emitir opinião, porque, embora brilhantes, não demonstram nem confirmam coisa alguma.**

> Mas a ilusão de uma lógica rigorosa exerce sobre muitas mentes um poder de convicção tão extraordinário que me parece útil examinar mais atentamente pelo menos determinados aspetos deste discurso.
>
> Penso que isto é tanto mais necessário quanto muitos jovens se voltam para as colheitas fáceis prometidas pelos diferentes domínios do Energetismo sem possuírem o aparelho de crítica matemática indispensável para trabalhar utilmente em física teórica.

A crítica de Ostwald à imagem laplaciana do determinismo baseado em átomos e forças, considerados como realidade final, dirige-se a algo que já ninguém pretende defender.

Com efeito, Boltzmann afirma [27]:

> Já praticamente ninguém considera a força uma realidade ou pensa que se possa demonstrar que o conjunto dos fenómenos naturais seja suscetível de uma explicação mecânica [...].
>
> Também eu defendi outrora a causa de um mecanicismo universal, mas fiz isso apenas porque queria mostrar a sua enorme superioridade relativamente às explicações místicas anteriormente aceites.
>
> A opinião segundo a qual a única maneira de explicar a natureza consistiria em considerar massas pontuais entre as quais atuam forças à distância fora quase unanimemente abandonada muito antes da afirmação de Ostwald.
>
> Hoje tornámo-nos decididamente mais prudentes: esta representação constitui para nós apenas uma imagem que não veneramos, que talvez possa ser aperfeiçoada, mas à qual talvez venhamos a ser obrigados a renunciar completamente.
>
> Esta imagem continua, contudo, a possuir o maior interesse, porque é a única que temos e pode ser desenvolvida, em determinados aspetos importantes, de acordo com a experiência.

Os cientistas alcançaram, assim, unanimidade em abrir caminho a descrições tão libertas quanto possível de hipóteses arbitrárias, afirma Boltzmann.

Esta tendência pode ser encontrada em Maxwell[29], cuja posição relativamente aos princípios da ótica é análoga à de Ostwald; em Hertz[30]; no primeiro-ministro britânico Lord Salisbury[31]; e até na teoria cinética, onde as moléculas já não são consideradas meros agregados de massas pontuais, mas sistemas não especificados definidos por coordenadas generalizadas.

Boltzmann prossegue [27]:

> **Concordamos, portanto, quanto à necessidade de ampliar o campo de todos os pontos de vista.**
>
> **Mas nenhum dos argumentos através dos quais Ostwald procura mostrar que as representações da física teórica tradicional são indefensáveis e que devemos, de agora em diante, preferir as do Energetismo me parece bem fundamentado.**
>
> **É verdade que os métodos habituais da física teórica possuem lacunas e ainda estão bastante longe de fornecer uma descrição perfeitamente clara e coerente de todos os fenómenos.**
>
> **Mas isto pode dizer-se, *a fortiori — com mais razão*, do Energetismo.**
>
> **«Deveríamos negar-nos qualquer imagem da realidade.»**
>
> **Mas serão os pensamentos humanos algo diferente dessas imagens?**
>
> **Só de Deus não devemos e não podemos formar qualquer imagem.**

Boltzmann prossegue com algumas considerações filosóficas sobre o Energetismo, chegando à discussão da objeção da reversibilidade, retomada por Ostwald contra a interpretação mecânica da Segunda Lei [27]:

> **Ostwald conclui que, devido à completa reversibilidade temporal das equações diferenciais da mecânica, a conceção mecânica do mundo não deveria ser capaz de explicar por que razão os processos naturais decorrem sempre numa direção privilegiada.**
>
> **Parece-me que, desta forma, se negligencia o facto de os processos mecânicos serem definidos não apenas por equações diferenciais, mas também por condições iniciais.**
>
> **De maneira diretamente oposta à tese de Ostwald, mostrei que uma das confirmações mais impressionantes do mecanicismo consiste precisamente em fornecer uma excelente imagem da dissipação da energia, se admitirmos que o mundo começou num estado inicial correspondente a determinadas condições iniciais, que designei como estado improvável[32].**
>
> **Limitar-me-ei aqui a dar uma ideia desta questão através de um exemplo bastante simples...**

Prossegue então falando do processo de mistura de bolas brancas e pretas inicialmente separadas [27]:

> **O mesmo acontecerá ao universo se este tiver começado num estado em que a disposição dos átomos e as suas velocidades apresentavam determinadas regularidades: as forças mecânicas produzirão preferencialmente modificações que tenderão a destruir essas regularidades.**
>
> **A maneira como essas regularidades puderam surgir é uma questão tão pouco pertinente quanto a maneira como surgiram os átomos e as suas leis.**

A descrição mecânica da natureza, admitindo que seja possível, coloca problemas extremamente difíceis; é por isso que frequentemente falha.

Certas hipóteses que foram abandonadas continuam a ser úteis para ilustrar determinadas leis.

As hipóteses mais antigas deixam a sua marca na ciência e, desse modo, sobrevivem de alguma forma: nenhuma teoria suplanta completamente as anteriores.

Como exemplos, podemos citar a teoria dos fluidos elétricos e magnéticos e a teoria ondulatória da luz anterior ao aparecimento das equações de Maxwell.

Boltzmann conclui que, embora seja conveniente avançar, seguindo o exemplo de Kirchhoff, Clausius, Helmholtz e Gibbs, para uma descrição da natureza tão pouco condicionada quanto possível por hipóteses particulares, a forma de expressão do Energetismo demonstrou até então ser insuficientemente adequada e pode revelar-se pedagogicamente prejudicial.

Para além das formulações gerais, os modelos da física mecanicista continuam a ser muito úteis e devem continuar a ser cultivados não apenas como instrumento de investigação, mas também como meio de classificar, representar claramente e memorizar as nossas ideias.

Os defensores da física estabelecida estão longe de acreditar na permanência e perfeição das formas tradicionais de pensamento e estão longe de condenar antecipadamente qualquer nova tentativa.

Mas também os inovadores devem ter cuidado, antes de alcançar verdadeiro sucesso, para não julgarem absurdas formas de pensamento que já demonstraram o seu valor.

Seria inteiramente gratuito perguntar hoje quais as formas de pensamento que se revelarão mais adequadas no futuro.

Neste ponto, é perfeitamente possível que os desenvolvimentos do Energetismo venham a revelar-se muito úteis para a ciência.

Mas os seus defensores, que erradamente se apresentam como continuadores de Gibbs, não seguem o caminho deste último.

Ostwald e Helm[33] responderam a este artigo bastante longo de Boltzmann, e Mach apressou a publicação do seu livro sobre termodinâmica, em 1896, mas apenas conseguiram produzir frases desarmantes contra o ataque penetrante e devastador ao Energetismo.

Boltzmann respondeu, por sua vez, com um segundo artigo intitulado *Sobre o Energetismo*[34], que começa dizendo:

Uma discussão como esta, acerca do Energetismo, não é empreendida na expectativa de que um dos lados esteja certo e o outro errado, mas com a intenção de esclarecer os pontos de vista.

Posso, portanto, considerar-me satisfeito com o resultado no que respeita às relações entre Energetismo e mecânica.

O último ensaio de Helm (**Wied. Ann.** 57, 1896, p. 646) parece colocar tudo perfeitamente em ordem.

Planck e Helm mostraram — simultaneamente, como agora se verifica — que as equações ordinárias do movimento de um sistema de pontos materiais podem ser obtidas a partir do princípio da energia se admitirmos que este é válido separadamente para cada partícula na direção de cada eixo coordenado ou, segundo Helm, numa direção arbitrária qualquer.

Por outro lado, Helm chega ao ponto de obter as equações de Lagrange e, portanto, toda a mecânica, através da transformação das coordenadas retangulares dos pontos materiais e das forças que sobre eles atuam, o que envolve, consequentemente, a hipótese de que os corpos são sistemas de pontos materiais.

Esta hipótese, contudo, leva-nos evidentemente, mais uma vez, completamente para o domínio do atomismo.

Daí resulta, segundo os métodos conhecidos, que, para um movimento duradouro sob a influência de forças que não atuem uniformemente sobre todos os pontos materiais, devem surgir movimentos mútuos irregulares das partículas, que absorvem sempre uma parte da energia cinética visível; que, se o movimento for suficientemente violento, as partículas deslizam umas pelas outras, liquefazendo o corpo; e que determinadas partículas devem separar-se da superfície, vaporizando-o.

Estas hipóteses atomistas reconhecem, incidentalmente, o conceito de energia como um dos mais importantes; com efeito, se quisermos, poderiam até ser obtidas a partir desse conceito mediante hipóteses auxiliares adequadas.

Se, contudo, o Energetismo não quiser reconhecer essas hipóteses com o argumento de que estão insuficientemente comprovadas, terá de seguir um caminho completamente diferente.

Como seria possível construir uma mecânica partindo da hipótese de que a energia cinética do movimento é o dado primário e de que o próprio objeto em movimento é um conceito derivado dela, não consigo presentemente imaginar.

Se, por outro lado, o Energetismo tomar o caminho confortável de partir do conceito de massa, então, para evitar a hipótese atomista, teria de admitir que a matéria ocupa continuamente o espaço.

A partir do princípio da energia, juntamente com hipóteses auxiliares adequadas, teria então de obter primeiro as equações do movimento dos corpos rígidos, talvez derivando as equações de Lagrange sem o desvio pelas coordenadas dos pontos individuais de que o corpo é constituído e pelas forças que sobre eles atuam.

Por meio de novas hipóteses auxiliares, seria necessário derivar, a partir da fórmula da energia elástica e hidrodinâmica, as correspondentes equações do movimento.

Todas estas derivações deveriam ser possíveis — e, na verdade, de maneiras diversas, consoante se empregasse esta ou aquela hipótese auxiliar —, e eu consideraria útil para a ciência tentar realizá-las.

O que pareceria mais difícil seria fornecer, puramente do ponto de vista do Energetismo, uma visão geral de todos os casos em que a energia mecânica se transforma em calor, dos fenómenos de fusão e vaporização, das propriedades dos gases e vapores, e assim por diante, precisamente aqueles fenómenos que se tornam tão inteligíveis através da teoria molecular e da teoria mecânica especial do calor.

O Energetismo parece ainda estar muito longe de ter resolvido todos os problemas aqui esboçados.

É evidente que, até isso acontecer, não podemos formular qualquer juízo acerca de quão intuitivas serão as hipóteses auxiliares exigidas

> pelo Energetismo, nem compará-las com a teoria molecular em todo o domínio da mecânica.

Prosseguindo, Boltzmann observa ainda que

> «... apenas se tivesse sido alcançada, pelo menos nas suas primeiras linhas fundamentais, uma exposição clara e irrepreensível da termodinâmica, química e eletricidade a partir de um ponto de vista energético, seria possível determinar que contributos essencialmente novos trouxe o Energetismo à teoria de Gibbs.» [34]

Durante a revisão das provas, Boltzmann acrescentou ter encontrado a resposta de H. Ostwald, da qual resulta que este último não pretendia considerar a energia como conceito primário da mecânica, como o próprio Boltzmann julgara, e que [34]

> propõe deduzir a massa a partir de determinadas propriedades da energia, mas mantém os conceitos da velha mecânica, partindo da massa e definindo a energia como $mv^2/2$ [...]
>
> Nunca duvidei de que H. Ostwald esteja pessoalmente convencido da sua abordagem e não se deixe afastar dela.
>
> Contudo, quanto à alegada esterilidade do atomismo, muitos químicos também discordarão, uma vez que estão habituados a deduzir diretamente da imagem que formam da posição dos átomos o número possível de compostos isoméricos e a propriedade de rotação do plano de polarização.
>
> Pela minha parte, permito-me salientar que, para justificar os seus teoremas, Gibbs deverá certamente ter utilizado ideias moleculares, ainda que em nenhum lugar tenha introduzido moléculas nos cálculos; [...] e, finalmente, que a mais recente teoria eletroquímica parte precisamente da conceção puramente molecular de Nernst acerca da pressão das soluções.

> **Só posteriormente estas proposições foram separadas da sua justificação molecular e apresentadas como factos puros.**
>
> **A parte matemática da teoria dos gases, por outro lado, prossegue principalmente com o objetivo de desenvolver ainda mais o método matemático, para cuja avaliação a utilidade prática imediata nunca foi decisiva.**
>
> **Que o homem puramente prático salte esta parte, mas que se abstenha também de a criticar.**

Antes de concluirmos a parte deste capítulo dedicada ao Energetismo, devemos mencionar as reações de Mach e Ostwald quando Perrin forneceu provas claras da existência dos átomos — ver próximo capítulo.

No prefácio à quarta edição do seu *Grundriss der allgemeinen Chemie — Resumo de química geral*, publicada em 1909, Ostwald inverteu completamente as suas conceções, como podemos perceber por esta frase:

> **«Estou agora convencido de que recentemente entrámos na posse da demonstração experimental da natureza discreta ou granular da matéria, que a hipótese atómica procurara em vão durante séculos, ou mesmo milénios.»**

Quanto a Mach, dispomos de duas afirmações contraditórias.

A primeira encontra-se numa recordação de Stefan Meyer, escrita em 1950.

Segundo esta, o aparelho inventado por Erstel e Geitel e por Crookes, que permitia visualizar num ecrã os flashes produzidos por partículas alfa individuais, foi mostrado a Mach em 1903, e este afirmou:

> **«Agora acredito na existência dos átomos.»**

Mas reiterou a sua descrença nos átomos no prefácio do seu livro *Physical Optics — Óptica Física*, publicado em 1913.

E, quando Einstein falou com ele aproximadamente na mesma época, Mach afirmou que concordaria em considerar a teoria atómica a melhor e mais útil hipótese para a física, sem necessariamente aceitar a «existência real» dos átomos.

É por isso que S. Brush[35], ao relatar estes factos, intitula a secção correspondente *«O pecador impenitente»*.

5. Planck

Entre os contemporâneos de Boltzmann, embora quase quinze anos mais novo, podemos igualmente mencionar Max Planck (1858–1945), que estamos habituados a considerar um cientista muito mais moderno, uma vez que alcançou fama mundial precisamente no início do século XX.

Na realidade, já tivemos ocasião de encontrar o seu nome num capítulo anterior e nas citações dos escritos de Boltzmann no presente.

Existe ainda outra ligação biográfica entre os dois cientistas, pois foi Planck quem ocupou em Berlim a cátedra de Kirchhoff que Boltzmann recusara.

Até ser, como São Paulo a caminho de Damasco, deslumbrado pela revelação que lhe surgiu precisamente durante o estudo da radiação de corpo negro, sob a forma dos métodos estatísticos de Boltzmann, Planck assumira a posição de um convicto seguidor da filosofia de Mach, como sinceramente admite[36].

Viria depois a tornar-se um dos seus críticos mais severos.

No plano técnico, afirmou simplesmente que não considerava Mach competente no que dizia respeito à Segunda Lei e, mais tarde, que o livro de Mach sobre termodinâmica só poderia conduzir a uma compreensão superficial da termodinâmica.

Planck opôs-se a Ostwald e, pouco depois do debate de Lübeck, escreveu um ataque feroz intitulado *«Contra o novo Energetismo»*, dirigido às ideias de Ostwald.

Vejamos duas frases que escreveu em 1904 e 1909.

A primeira[37] diz:

> Embora esteja convencido de que o sistema de Mach, levado até às suas consequências lógicas, não contém qualquer contradição interna, estou igualmente convencido de que este sistema possui, afinal, apenas um significado puramente formal; é incapaz de penetrar na própria essência da ciência, precisamente por ser estranho à característica essencial de toda a investigação científica, isto é, à construção de uma imagem do mundo rigorosamente estável, independente das diferenças que distinguem gerações e povos.

Mesmo que este último atributo de estabilidade rigorosa possa parecer excessivo, sugerindo uma ciência imutável, só pode ser aceite se o entendermos como referente a um ideal inalcançável do qual nos podemos aproximar por tentativa e erro, sem jamais o atingir.

Contudo, a passagem posterior[38] parece ser mais fundamentada:

> Se o princípio de economia de Mach tivesse verdadeiramente de ser colocado no centro de toda a teoria do conhecimento, os génios que ainda hão de nascer encontrariam nele apenas um obstáculo ao seu pensamento.
>
> As asas da sua imaginação ficariam paralisadas e o progresso da ciência seria, sem dúvida, prejudicado de forma desastrosa.
>
> Nestas condições, não seria mais «económico» atribuir ao princípio de economia um lugar mais modesto?

Planck chega ao ponto de chamar Mach de

> *«falso profeta».*
>
> *«Pelos seus frutos os conhecereis!»* [38]

Boltzmann podia contar entre os seus estudantes W. Nernst e S. Arrhenius, dois laureados com o Prémio Nobel, bem como L. Meitner, F. Hasenöhrl, P. Ehrenfest e muitos outros físicos destacados; mas quem poderia Mach nomear?

A citação seguinte[39] ajuda a explicar simultaneamente o desenvolvimento de Planck e a difícil situação em que Boltzmann trabalhava durante a última parte da sua vida:

> **Nas décadas de oitenta e noventa do século passado, a experiência pessoal ensinou-me quanto custava a um investigador que tivesse tido uma ideia sobre a qual refletira longamente tentar divulgá-la.**
>
> **Tinha de perceber quão pouco peso possuíam os melhores argumentos que apresentava para esse fim, uma vez que a sua voz não tinha autoridade suficiente para se impor ao mundo da ciência.**
>
> **Naqueles dias era uma empresa vã tentar opor-se a homens como Wilhelm Ostwald, Georg Helm e Ernst Mach.**

6. Estudantes e Colegas Mais Jovens

Consideremos agora a geração seguinte: estudantes de Boltzmann ou colegas mais jovens que ele estimava profundamente.

Comecemos por mencionar Arnold Sommerfeld (1868–1951), nomeado sucessor de Boltzmann em Munique em 1905, depois de o lugar ter permanecido vago durante vários anos.

Sabe-se que fora recomendado pelo próprio Boltzmann e por Lorentz, que fora o primeiro a ser contactado, mas recusara a nomeação.

Sommerfeld foi um grande professor e desempenhou um papel importante no desenvolvimento inicial da teoria quântica.

Devemos depois recordar Walther Hermann Nernst (1864–1941), antigo estudante de Boltzmann, que se tornou célebre por formular a chamada Terceira Lei da Termodinâmica, segundo a qual a entropia deve atingir um valor universal quando a temperatura absoluta tende para zero.

Foi igualmente o impulsionador do célebre Congresso Solvay e prosseguiu as ideias de Boltzmann sobre filosofia da ciência, em particular a ideia, habitualmente atribuída a Kuhn, de que a física progride por saltos.

Na introdução ao seu manual de química teórica, publicado em 1893[40], salienta a importância da investigação teórica, que conduz a

> **«novos conhecimentos cuja correção só posteriormente deve ser testada pela experiência»,**

embora o teórico

> **«esteja continuamente em perigo de ser desviado pela luz enganadora de princípios infelizmente escolhidos».**

No prefácio à edição inglesa de 1911 [40], Nernst recorda-nos que

> muitas leis há muito reconhecidas tiveram de ser revistas para satisfazer as exigências do progresso do conhecimento. [...]
>
> Se examinarmos a questão mais de perto, é evidente que a lei em causa conservou a sua validade num vasto domínio, mas que os limites da sua aplicabilidade foram definidos com maior precisão.
>
> Pode mesmo afirmar-se que, desde o desenvolvimento das ciências naturais exatas, dificilmente existe uma única lei estabelecida por um investigador de primeira grandeza que não tenha conservado, para sempre, um vasto domínio de aplicabilidade, isto é, que não tenha permanecido uma lei útil da natureza dentro de certos limites.
>
> Não podemos dizer, por exemplo, que a teoria eletromagnética da luz tenha derrubado completamente a antiga teoria ótica apresentada por Fresnel e outros.
>
> Pelo contrário, tanto agora como anteriormente, uma enorme variedade de fenómenos pode ser adequadamente tratada pela teoria mais antiga.
>
> Só em casos especiais esta última falha; além disso, existem muitas relações entre fenómenos óticos e elétricos que são certamente reais, mas que a teoria antiga não considera.
>
> Assim, a teoria eletromagnética implica um grande avanço, mas de modo algum anula os êxitos da teoria anterior. [...]
>
> As teorias científicas, longe de caírem como folhas murchas no decurso do tempo, parecem, dentro de determinados limites, possuir vida eterna; todas as célebres descobertas teóricas do presente sofrerão, sem dúvida, determinadas restrições no desenvolvimento futuro e, contudo, permanecerão para sempre como essência de uma determinada soma de verdades.

Outros aspetos da discussão de Nernst acerca da componente revolucionária do desenvolvimento da nossa compreensão teórica

da natureza podem encontrar-se num artigo seu publicado em 1922[41], claramente influenciado tanto pela abordagem de Boltzmann como pela nova revolução trazida pela Relatividade Geral.

Outro cientista a mencionar como estudante de Boltzmann e visitante em Graz é Svante Arrhenius (1859–1927), que aplicou ideias da teoria cinética dos gases à cinética química.

Finalmente, devemos recordar Lise Meitner (1878–1968), também estudante de Boltzmann.

Gostava muito das conferências de Boltzmann, como já referimos no Capítulo 1.

Partilhava plenamente as suas conceções filosóficas.

Frequentou as suas aulas entre 1902 e 1906 e recordaria mais tarde[42]:

> **Boltzmann não possuía qualquer inibição em demonstrar entusiasmo enquanto falava, e isto naturalmente contagiava os ouvintes.**
>
> **Gostava igualmente muito de introduzir nas conferências observações de caráter inteiramente pessoal.**
>
> **Recordo-me particularmente de como, ao descrever a teoria cinética dos gases, nos contou quanta dificuldade e oposição encontrara por estar convencido da existência real dos átomos, e como fora atacado**

> **do lado filosófico, sem compreender sempre aquilo que os filósofos tinham contra ele. [...]**
>
> **Lampa era um excelente experimentalista, mas, como entusiástico seguidor de Mach, mostrava-se bastante cético relativamente ao desenvolvimento moderno da física.**

Este comentário oferece-nos uma pista para examinarmos a oposição entre Boltzmann e Mach tal como era vista pelos respetivos estudantes.

Naturalmente, aqueles entre eles que possuíam menos talento para a investigação científica ficavam perturbados, ou mesmo ofendidos, pela maneira algo desdenhosa como Boltzmann falava das ideias do colega.

Assim, Ludwig Flamm, que casou com a filha de Boltzmann, Elsa, afirma[43]:

> **H. Mache confessa que sofreu naquela época e durante muitos anos depois por ter tido dois professores com conceções científicas tão diferentes como Boltzmann e Mach.**
>
> **Pensa que, se o próprio Mach não tivesse ensinado que os físicos experimentais não necessitavam de se preocupar demasiado com questões epistemológicas, teria sofrido ainda mais com esta discórdia.**

Gabriele Rabel ficou tão perturbada que chegou a enviar uma carta a Mach para saber se Boltzmann dizia a verdade acerca dele:

> **«Da parte de um professor universitário eminente, ouvi-o ser repetidamente caracterizado — e hoje mais uma vez — como**

> **sensualista ou mesmo psicomonista, alguém para quem o mundo existe apenas como perceções e que considera a psique a única realidade.»**[44]

Para a acalmar, Mach respondeu dizendo que as palavras podem ser utilizadas e compreendidas de maneiras diferentes, mas aparentemente não conseguiu fazê-la sentir-se menos perturbada.

Na realidade, quase vinte anos mais tarde, ela publicou as cartas de ambos, as suas e as de Mach, para mostrar como as ideias deste tinham sido «mal compreendidas» por pessoas importantes.

Uma conceção menos radical pode ser encontrada na seguinte declaração de um estudante machiano acerca das ideias de Boltzmann[45]:

> **Era bem sabido que a teoria atómica constituía apenas uma imagem, mas ele mantinha-a como hipótese conveniente.**
>
> **Encontrava-se, portanto, em oposição a Ostwald, Ernst Mach e à maioria dos outros físicos, que são, na sua maioria, energetistas, o que significa que não formulam qualquer hipótese especial acerca do tipo de matéria, mas procuram compreender todos os processos físicos apenas com a ajuda de conceitos de energia pura.**
>
> **Boltzmann é o último [!] grande representante da teoria atómica no mundo da física.**

Mas também era possível chegar a um compromisso entre as conceções dos dois físicos austríacos mais célebres da época.

Eis algumas recordações de Philipp Frank (1884–1966)[46]:

Por estranho que pareça, em Viena os físicos eram simultaneamente seguidores de Mach **e** seguidores de Boltzmann.

Não acontecia que as pessoas sentissem qualquer antipatia pela teoria atómica de Boltzmann por causa de Mach.

E nem sequer penso que Mach tivesse qualquer antipatia.

Pelo menos, não desempenhou um papel tão importante como frequentemente se pensa.

Sempre me interessei pelos problemas, mas nunca me ocorreu que, devido às teorias de Mach, não se devessem seguir as teorias de Boltzmann. [...]

Diz-se que Boltzmann ficou tão desesperado com a rejeição da teoria atómica pelos físicos — resultante dos ataques de Mach — que acabou por suicidar-se.

Na realidade, isto dificilmente poderia ser verdade, uma vez que o próprio Boltzmann era, filosoficamente falando, bastante seguidor de Mach.

Boltzmann disse-me certa vez:

«Veja, para mim não faz diferença se digo que o modelo atómico é apenas uma imagem.

Não me incomoda.

Não exijo que os átomos possuam existência absolutamente real.

Não digo isso.

Mach dizia: "Uma descrição económica".

Talvez os átomos sejam uma descrição económica.

Isto não me incomoda muito.

Do ponto de vista do físico, não faz diferença.»

Boltzmann possuía uma posição filosófica que não exigia que se acreditasse na existência real dos átomos.

> **E não havia, diria eu, qualquer oposição à física de Boltzmann do ponto de vista de Mach.**
>
> **Essa oposição existia apenas, por assim dizer, no domínio filosófico.**

Podemos, contudo, suspeitar que Frank constituía mais a exceção do que a regra.

E não sabemos quanto de si próprio introduziu nas palavras de Boltzmann, que soam mais como as dos cientistas do século XX, precisamente aqueles que o biógrafo de Mach, J. T. Blackmore[47], designou por *«machianos boltzmannizados»*, em oposição aos *«machianos puros»*.

Antes de encerrarmos este capítulo, regressemos a Lise Meitner.

O suicídio do seu professor persuadiu-a a mudar-se para Berlim, onde desenvolveu uma carreira distinta na radioatividade.

Mais tarde, depois da anexação da Áustria pela Alemanha, sentiu-se insegura e aceitou um lugar em Estocolmo, onde permaneceu durante os 22 anos seguintes.

Pouco antes de deixar Berlim, publicou, com O. Hahn e F. Strassmann, o primeiro artigo que fornecia indícios preliminares da existência de elementos transurânicos.

Alguns meses mais tarde, L. Meitner e O. R. Frisch publicaram uma carta na *Nature* anunciando a descoberta da fissão nuclear!

CAPÍTULO 12

A Influência das Ideias de Boltzmann na Ciência e na Tecnologia do Século XX

1. Movimento Browniano

A influência das ideias de Boltzmann sobre a física do século XX é evidente, ainda que muitas vezes surja interpretada nos escritos de diferentes autores, sobretudo através de Gibbs, Planck, Einstein e dos Ehrenfest.

As razões desta circunstância aparentemente singular já foram parcialmente examinadas no Capítulo 7, a propósito da mecânica estatística de equilíbrio.

Aos argumentos aí desenvolvidos podemos acrescentar o facto de, nos últimos anos da sua vida, Boltzmann se ter dedicado mais a defender as suas teorias e o seu ponto de vista acerca da física teórica do que a expor sistematicamente as suas descobertas e métodos ou a aplicar esses métodos às novas áreas que então se abriam — teoria dos eletrões, radiação de corpo negro, movimento browniano.

Mesmo as suas lições publicadas[1], e em particular o segundo volume, dedicam-se mais a demonstrar a utilidade dos conceitos fundamentais da teoria cinética dos gases do que a salientar o papel desempenhado pelo seu autor no desenvolvimento dessa teoria.

Como já sugerimos anteriormente, algumas aplicações de que Boltzmann estava bem consciente nunca foram por ele desenvolvidas.

Talvez o caso mais evidente seja o do movimento browniano.

Boltzmann menciona este movimento em dois lugares, um dos quais numa passagem já citada no Capítulo 10, mas não desenvolve as consequências de algumas das suas observações, como a seguinte[2]:

> **«... do mesmo modo, observa-se que partículas muito pequenas num gás executam movimentos resultantes do facto de a pressão sobre a superfície das partículas poder flutuar.»**

Resumamos a estranha história do movimento browniano.

Robert Brown (1773–1858) foi um grande botânico, mas não entraremos aqui nesse aspeto.

Em 1828 escreveu um opúsculo intitulado *«Breve relato de observações microscópicas realizadas nos meses de junho, julho e agosto de 1827 sobre as partículas contidas no pólen das plantas;*

e sobre a existência geral de moléculas ativas em corpos orgânicos e inorgânicos».

Este opúsculo nunca foi oficialmente «publicado», embora mais tarde tenha sido reimpresso.

Brown descreve o exame de estranhos movimentos irregulares de partículas de pólen imersas em água.

Convenceu-se de que estava a observar as «moléculas» da vida e examinou diversas partículas de tecidos animais e vegetais.

Todas apresentavam o mesmo tipo de movimento.

Mais tarde começou a suspeitar que esse movimento nada tinha a ver com a vida e observou o mesmo fenómeno em partículas de qualquer substância, desde um fragmento de vidro de janela até um pedaço da Esfinge.

A sua sugestão de que pequenas partículas possuíam uma espécie de movimento perpétuo despertou suspeitas.

Foram propostos muitos mecanismos, desde a iluminação à evaporação, da capilaridade à transferência de calor.

Faraday proferiu uma conferência em que defendeu Brown; a única imprecisão estava no uso da palavra «molécula», que possuía outros significados.

Brown realizou novas experiências para mostrar que as explicações propostas nada tinham a ver com o fenómeno.

Depois da excitação inicial, o interesse pelo movimento browniano desapareceu durante cerca de trinta anos.

Quando a teoria cinética dos gases atingiu um certo estádio de desenvolvimento, sugeriu-se uma ligação com o movimento molecular.

Clausius, Maxwell e Boltzmann destacam-se, contudo, pela sua ausência do debate.

Giovanni Cantoni, físico italiano, escreveu em 1868 um artigo em que afirmava que o movimento browniano constituía uma

> **«bela e direta demonstração experimental dos princípios fundamentais da teoria mecânica do calor»**[3].

Em 1870, W. Stanley Jevons, especialista britânico em economia política e método científico, afirmou que o movimento browniano estava relacionado com a osmose.

A ideia de uma ligação entre o movimento browniano e os movimentos moleculares começou a surgir em vários artigos, mas ninguém tentou realizar um cálculo.

Em 1879, o botânico alemão Karl Nägeli tentou refutar essa ligação, essencialmente observando a enorme diferença de tamanho entre uma molécula e uma partícula browniana, o que daria origem a movimentos muito mais lentos do que os efetivamente observados.

O mesmo tipo de argumento foi utilizado independentemente pelo químico britânico William Ramsay, em 1882.

Começou então a invocar-se a existência de movimentos coordenados; entre os que o fizeram encontrava-se o físico francês Léon Gouy, que salientou que, em qualquer caso, o movimento browniano violaria a Segunda Lei.

Isto conduziu a uma observação importante de Poincaré numa conferência no Congresso de St. Louis, em 1904:

> **«Se assim for, para vermos o mundo regressar para trás já não necessitamos do olhar infinitamente subtil do demónio de Maxwell; basta-nos o microscópio.»**[4]

2. Entra Einstein

Coube a Einstein desenvolver o conteúdo desta observação e chegar a uma teoria que viria a constituir o ponto de partida para estabelecer, para além de qualquer dúvida, a estrutura atómica da matéria.

O próprio Einstein mencionou o seu espanto pelo facto de este resultado não ter sido obtido por Boltzmann, afirmando numa conversa:

> **«É desconcertante que o próprio Boltzmann não tenha extraído esta consequência tão perspicaz, uma vez que lançara os fundamentos de todo o assunto»**[5].

Como possível razão para o facto de Boltzmann não ter prosseguido a sua observação sobre o movimento browniano, acima citada [2], podemos recorrer à biografia de Einstein escrita por Pais, que relata o espanto deste último a esse respeito e comenta:

> **«Contudo, é difícil imaginar o combativo Boltzmann a manifestar o espírito sério, mas simultaneamente lúdico, com que Einstein abordou o problema da realidade molecular.»**[6]

Observemos aqui que Einstein lera certamente as lições de Boltzmann antes de iniciar o seu próprio trabalho sobre mecânica estatística.

Parece duvidoso que tivesse conhecimento dos artigos de Boltzmann; certamente colmatou essa lacuna mais tarde e, como consequência, passou a ter uma elevada opinião do cientista austríaco.

Quanto ao primeiro ponto, podemos citar o esboço autobiográfico de Einstein[7]:

> Não conhecendo as investigações anteriores de Boltzmann e Gibbs, que tinham surgido antes e que, na realidade, esgotavam o assunto, desenvolvi a mecânica estatística e a teoria cinético-molecular da termodinâmica, que se baseava na primeira.
>
> O meu principal objetivo consistia em encontrar factos que garantissem, tanto quanto possível, a existência de átomos de tamanho finito definido.
>
> No decurso deste trabalho descobri que, segundo a teoria atomista, teria de existir um movimento de partículas microscópicas suspensas, aberto à observação, sem saber que as observações relativas ao movimento browniano eram já há muito familiares.

Um juízo muito precoce de Einstein acerca de Boltzmann, provavelmente baseado nas lições deste [1], encontra-se numa carta dirigida à sua namorada Mileva Marić, com quem mais tarde casaria.

A carta foi escrita numa quinta-feira, provavelmente a 13 de setembro de 1900, em Milão, e diz[8] [p. 154]:

> O Boltzmann é magnífico.
>
> Estou quase a terminá-lo.
>
> É um expositor magistral.
>
> Estou firmemente convencido de que os princípios da teoria estão corretos, o que significa que estou convencido de que, no caso dos gases, estamos realmente a lidar com pontos materiais discretos de tamanho finito definido, que se movem segundo determinadas condições.
>
> Boltzmann salienta muito corretamente que as forças hipotéticas entre as moléculas não constituem uma componente essencial da teoria, uma vez que toda a energia é de natureza cinética.

> **Isto representa um passo em frente na explicação dinâmica dos fenómenos físicos.**

Alguns autores[9,10] indicaram que existiu correspondência entre Boltzmann e Einstein, mas, como afirma a biografia de Einstein escrita por Pais [6], não existe qualquer prova disso.

Boltzmann é mencionado mais duas vezes nas cartas de Einstein.

Numa carta a Marcel Grossmann, datada de sexta-feira, provavelmente 6 de setembro de 1901 — evidentemente, nessa época o correio era entregue tão rapidamente que omitir a data não importava —, pode ler-se:

> **«Ultimamente tenho estado absorvido no trabalho de Boltzmann sobre a teoria cinética dos gases e, nestes últimos dias, escrevi eu próprio um pequeno artigo que fornece a pedra angular na cadeia de demonstrações que ele iniciou. [...] Provavelmente publicá-lo-ei nos Annalen — anais.» [8, p. 181]**

Esse mesmo artigo, de menor importância, é presumivelmente aquele referido noutra carta a Mileva Marić [8, p. 192], na qual Einstein afirma que enviará a Boltzmann a parte do artigo que se refere ao trabalho deste.

Talvez esta frase tenha sugerido aos autores acima referidos [9, 10] que existira correspondência entre os dois cientistas.

Voltaremos mais adiante à teoria de Einstein sobre o movimento browniano.

Quanto ao segundo ponto — isto é, o facto de Einstein ter adquirido um conhecimento mais pormenorizado da obra de Boltzmann e uma grande admiração por ele —, basta recordar que, numa exposição sobre a teoria da relatividade dirigida a um público vasto, tema que não se relacionava de modo algum com o trabalho de Boltzmann, Einstein escreve na introdução:

> **«Segui escrupulosamente o preceito daquele brilhante físico teórico L. Boltzmann, segundo o qual as questões de elegância devem ser deixadas ao alfaiate e ao sapateiro.»**[11]

3. Radiação de Corpo Negro

Uma vez que falámos detalhadamente, no Capítulo 7, de Gibbs, contemporâneo de Boltzmann em sentido estrito, e da sua obra, iniciaremos um tratamento mais detalhado da influência sobre os desenvolvimentos posteriores falando da influência exercida por Boltzmann sobre Planck, cujos contributos para a teoria do corpo negro — realizados entre o final do século XIX e o início do século XX — inauguram, de modo duplamente simbólico, a nova era da física que se seguiu ao período da atividade mais importante de Boltzmann, isto é, os trinta anos que encerram o século XIX.

E, com efeito, o trabalho de Planck constitui o elo de ligação entre Boltzmann e a mecânica quântica.

Depois de publicar um trabalho em cinco partes[12,13,14,15,16] sobre radiação de corpo negro entre 1896 e 1899, Planck apresentou as

suas conclusões num artigo posterior com o mesmo título, publicado em 1900[17].

Inicialmente, impressionado pelo paradoxo de Zermelo, escreve [12]:

> **Sem dúvida, a teoria cinética assumiu a tarefa de explicar a tendência para o equilíbrio termomecânico [...] em termos de efeitos conservativos, isto é, como resultado final de todas as colisões entre as inúmeras moléculas que, concebidas como pontos, interagem através de forças conservativas.**
>
> **Mas um estudo mais rigoroso mostra que os movimentos moleculares admitidos pela teoria cinética dos gases não possuem uma direção temporal em qualquer sentido desta expressão e que, de modo inteiramente geral, qualquer estado que tenha existido uma vez voltará a ocorrer ao longo do tempo com uma frequência tão elevada que satisfará qualquer grau de aproximação desejável.**
>
> **Partindo do ponto de vista da teoria cinética dos gases, não obteremos qualquer teoria rigorosa da viscosidade sem recorrermos a alguma hipótese adicional.**

Depois desta declaração de fracasso da teoria cinética, Planck indica quais são as suas próprias esperanças de reduzir as transformações dotadas de uma direção temporal a efeitos conservativos:

> **«Creio que devo reconhecer como processo orientado, constituído por efeitos completamente conservativos, a influência de um ressonador que vibra sem atrito nem resistência sobre a onda que o excita...» [12]**

Na realidade, um ressonador desse tipo alteraria o campo, por exemplo absorvendo energia de uma onda plana e reemitindo-a sob a forma de uma onda esférica, ou eliminando gradualmente as flutuações, ou até modificando o espectro de frequências.

Além disso, como o sistema possui infinitos graus de liberdade — uma vez que inclui o campo —, o paradoxo de Zermelo seria evitado.

Nas três primeiras partes do seu trabalho [12–14], Planck segue esta linha — que poderíamos chamar «antiboltzmanniana».

Não pretendemos aqui examinar em detalhe a maneira como Planck procede, cuidadosamente analisada em tempos relativamente recentes — ver, por exemplo, a monografia de Kuhn[18].

Determo-nos-emos apenas nos aspetos do desenvolvimento do pensamento de Planck que parecem relevantes para o tema deste livro.

Quatro meses depois de ter sido comunicada a primeira parte do trabalho de Planck [12], foi apresentada, na própria Academia de Berlim, uma breve crítica de Boltzmann[19].

Este artigo, depois de reconhecer o grande valor das fórmulas obtidas por Planck, observava como o programa para o qual tinham sido desenvolvidas estava condenado ao fracasso.

Com efeito, o paradoxo da reversibilidade — com o qual Boltzmann estava claramente familiarizado — mantinha toda a sua validade.

Sem invocar condições iniciais adequadas — mesmo que altamente prováveis —, não era possível derivar uma equação irreversível a partir de equações reversíveis.

Depois de tomar conhecimento desta objeção, Planck, no seu segundo artigo [13], passa por cima dos pormenores e considera-a resultado de um «mal-entendido».

No terceiro artigo [14], contudo, embora continue a seguir o caminho que iniciara, Planck dá uma indicação clara de que compreendeu a relevância da crítica de Boltzmann, pois termina o artigo com estas observações:

> **Provavelmente também é possível que ocorram casos em que [...] o processo de radiação esteja desordenado no início, mas pareça ordenado em instantes posteriores.**
>
> **Nestas circunstâncias, a intensidade da radiação seria inicialmente constante, mas sofreria alterações notáveis em instantes posteriores.**
>
> **A possibilidade de um processo deste tipo ocorrer realmente na natureza, ou não, depende da natureza do estado inicial.**

A partir da quarta parte da sua comunicação à Academia [15], o programa de Planck altera-se completamente.

Com efeito, começa com uma afirmação segundo a qual

> **«devemos excluir principalmente, graças a uma hipótese preliminar precisa, todos os processos de radiação que não apresentem a característica da irreversibilidade».**

Sem dúvida, esta é uma daquelas inversões no modo de proceder — ou de interpretar retrospetivamente o próprio modo de proceder — acerca das quais os historiadores da ciência apenas podem conjeturar na ausência de confissões explícitas.

O certo é que, muito antes de introduzir a hipótese do quantum de radiação em 1901[20], Planck se convertera às ideias da teoria cinética ou, para utilizarmos novamente a terminologia anteriormente adotada, passara a seguir uma estratégia *«à Boltzmann».*

Com efeito, o resultado a que chega — a distribuição de Wien, que já se sabia estar razoavelmente de acordo com os dados experimentais — depende exclusivamente de uma definição *ad hoc* — *para esse efeito* de uma entropia de forma manifestamente análoga à H de Boltzmann — com mudança de sinal — e da procura do seu máximo sob determinadas restrições, como é reconhecido no quinto artigo [16].

Nesse momento, Planck percebeu que tinha chegado a um resultado importante, ou pelo menos a algo que parecia sê-lo.

Preparou então um artigo para os *Annalen — anais* [17], iniciado por uma longa introdução, na qual os paralelismos entre o seu novo programa e o de Boltzmann são salientados ao ponto de afirmar:

> **«Nenhum obstáculo bloqueia o caminho para um desenvolvimento geral da hipótese do caos molecular. A possibilidade de desenvolver a segunda lei em todas as direções com base na teoria cinética dos gases fica, assim, assegurada.»**

Contudo, Planck estava plenamente consciente da fragilidade dos seus argumentos; além disso, os dados experimentais começaram a mostrar que a lei de distribuição de energia de Wien não era tão precisa como até então se pensara.

Uma admissão completa e sincera da influência da crítica de Boltzmann sobre o seu próprio trabalho encontra-se na conferência que Planck proferiu na cerimónia em que recebeu o Prémio Nobel[21]:

> **Eu sugerira que um ressonador poderia exercer uma ação orientada no tempo — e, portanto, irreversível — sobre a energia do campo circundante, mas provoquei assim uma oposição vigorosa de Boltzmann.**
>
> **Com a experiência mais madura que possuía neste tipo de questão, não demorou muito a mostrar que, segundo as leis da mecânica clássica, todos os fenómenos que eu considerara podiam ocorrer nos dois sentidos, isto é, que a onda esférica emitida por um ressonador poderia, inversamente, regressar ao mesmo ressonador sob a forma de superfícies esféricas que se contraíam cada vez mais até serem completamente absorvidas.**
>
> **O ressonador seria, portanto, capaz de devolver ao espaço a energia que anteriormente recebera, ao longo da mesma direção de onde ela chegara.**

> **É verdade que, na minha hipótese da radiação, eu podia desprezar noções tão singulares como a de uma onda orientada no tempo, introduzindo uma condição restritiva, mas continuava a ser verdade que todas estas análises mostravam claramente a ausência de uma ligação essencial necessária para chegar à solução do problema.**
>
> **Nestas condições, restava-me apenas uma possibilidade: retomar o problema numa direção oposta, isto é, atacá-lo do ponto de vista da termodinâmica, terreno em que me sentia mais à vontade e, por assim dizer, em casa.**

Escreveu então um artigo[22] no qual, motivado pela simplicidade e pelo acordo com os dados experimentais, postulou uma fórmula simples para a segunda derivada da entropia relativamente à energia interna e, utilizando relações bem estabelecidas, chegou por integração ao que hoje conhecemos como distribuição de Planck.

A partir daí tornou-se possível derivar as expressões para a energia e para a entropia dos ressonadores que Planck utilizara extensamente nas suas investigações anteriores.

Em particular, a expressão da entropia em função da energia presta-se a interpretações combinatórias do tipo introduzido por Boltzmann[23] e discutido em detalhe no Capítulo 6.

Como o próprio Planck afirma [21]:

> **«A questão, vista deste ponto de vista, levou-me a considerar a relação entre energia e entropia, retomando novamente o ponto de vista de Boltzmann.**

> **Depois de algumas semanas, certamente ocupadas pelo trabalho mais obstinado da minha vida, um relâmpago iluminou a escuridão em que eu lutava.»**
>
> **Era, com efeito, necessário transformar a fórmula acabada de mencionar em algo que contivesse apenas números inteiros.**

Como vimos no Capítulo 6, Boltzmann já subdividira a energia num certo número, digamos P, de «quanta», designados por ε, abrindo assim o caminho a Planck.

Observemos que, se existem N ressonadores de uma determinada frequência e cada um possui energia U, então $NU = P\varepsilon$.

Mas, enquanto Boltzmann considerava ε como algo que deveria depois tender para zero, Planck descobriu que, se pretendia interpretar a expressão de entropia acima mencionada através da análise combinatória, tinha de admitir que ε era proporcional à frequência ν do oscilador, obtendo assim a célebre fórmula $\varepsilon = h\nu$.

Utilizando a fórmula de Stirling no sentido inverso daquele em que a utilizámos no Capítulo 6, pode derivar-se uma probabilidade — que Planck designou por R — da seguinte forma:

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

O valor numérico desta expressão é igual ao número de maneiras pelas quais P objetos indistinguíveis podem ser distribuídos por N caixas distinguíveis.

Esta constitui apenas a reconstrução mais provável do seu argumento, pois, na ref. [22], na qual o quantum de ação h aparece pela primeira vez, Planck introduz as hipóteses que descobrira trabalhando de trás para a frente e passa depois ao cálculo combinatório, encontrando assim a expressão R.

Sugere então a procura do máximo de P através de cálculos «sem dúvida muito prolixos» e limita-se a apresentar o resultado do cálculo, que já tinha sido introduzido numa base semiempírica numa comunicação anterior [13].

No seu célebre artigo publicado em 1901 [20], Planck procede mais rapidamente.

Encontramos aí uma adesão plena ao conceito de Boltzmann:

> **A entropia traduz a falta de organização e, segundo a teoria eletromagnética da radiação, essa falta de organização reside, para as oscilações monocromáticas de um ressonador — mesmo quando este se encontra num campo de radiação estacionário —, na irregularidade das suas variações contínuas de amplitude e fase, quando se considera um intervalo temporal muito grande relativamente ao de uma oscilação, mas muito curto relativamente ao de uma medição.**
>
> **Se a amplitude e a fase fossem absolutamente constantes, isto é, se as oscilações fossem absolutamente homogéneas, não poderia existir qualquer entropia e a energia de oscilação seria inteiramente convertível em trabalho.**
>
> **A energia U de um único oscilador que oscila de maneira estacionária deverá então ser considerada apenas como uma média temporal ou, o que acaba por ser o mesmo, como a média — num**

> **determinado instante — das energias de um grande número N de ressonadores idênticos localizados no campo de radiação estacionário, suficientemente afastados uns dos outros para evitar influência mútua.**
>
> **É neste sentido que falaremos da energia média U de um ressonador.**

Planck adota então a relação entre entropia e logaritmo da probabilidade, observando que a sua simplicidade

> **«e a sua ligação rigorosa com uma afirmação da teoria cinética dos gases militam a seu favor a priori».**

Para encontrar a expressão da probabilidade,

> **«é necessário considerar $U_N[= NU]$ não como uma quantidade contínua que possa ser subdividida indefinidamente, mas como uma quantidade constituída por partes iguais, discretas e finitas.**
>
> **Chamemos a uma dessas partes *elemento de energia*, de modo que $U_N = P\varepsilon$, sendo P um inteiro grande.»**

Introduz então o cálculo combinatório do artigo anterior para N ressonadores com energia $P\varepsilon$, restringindo-se às condições de equilíbrio termodinâmico e utilizando a lei geral de Wien, que fora demonstrada com base em argumentos termodinâmicos — ver Capítulo 9.

Isto implica, como consequência, a relação $\varepsilon = h\nu$.

Se aplicarmos então a conhecida relação termodinâmica segundo a qual a derivada parcial da entropia relativamente à energia é igual ao inverso da temperatura, obtemos imediatamente de novo a estranha lei de distribuição que Planck já indicara nos seus artigos anteriores[24] [22, 24].

Encontramos aqui, pela primeira vez, de forma mais ou menos implícita, a hipótese de que os ressonadores são indistinguíveis, hipótese que só muito mais tarde — em 1924 — viria a ser explicitamente assumida por Satyendra Nath Bose (1894–1974) e daria origem à estatística de Bose–Einstein.

Esta teoria de Planck foi explicitamente aprovada por Boltzmann, como se torna novamente evidente no discurso proferido por Planck na entrega do Prémio Nobel [21]:

> **«Depois de tantas desilusões, tive a satisfação particularmente notável de ver Ludwig Boltzmann declarar, numa carta que me escreveu depois de eu lhe ter enviado o meu artigo, que concordava plenamente comigo, tanto nos princípios como na cadeia das minhas deduções.»**

4. Einstein Novamente

Por surpreendente que hoje nos possa parecer, é um facto que, até 1905, a teoria de Planck recebeu poucos comentários e, quando os recebeu, ninguém percebeu que continha uma hipótese decididamente em contraste com as teorias clássicas.

Foi Einstein quem, num artigo de 1906, posterior a um dos seus célebres artigos de 1905[25], escreveu pela primeira vez[26]:

> **Devemos, portanto, reconhecer como hipótese fundamental da teoria da radiação de Planck o seguinte: a energia de um ressonador elementar só pode assumir valores que sejam múltiplos inteiros de $(R/N)\beta\nu$, onde, na notação de Einstein, $(R/N)\beta = h$.**
>
> **Durante a absorção e emissão, a energia de um ressonador varia de forma descontínua em múltiplos de $(R/N)\beta\nu$.**

Quando escreveu estas frases, Einstein era provavelmente um dos cientistas mais especializados em mecânica estatística.

Como já observámos, lera certamente as lições de Boltzmann sobre a teoria dos gases, redescobrira independentemente a teoria de Gibbs do ensemble estatístico[27], era especialista em flutuações termodinâmicas e aplicava os conceitos correspondentes ao movimento browniano[28].

No seu primeiro artigo de 1905 [25], como é bem conhecido, introduzira o conceito de quanta de luz, denominados *fotões* apenas depois de 1926, e explicara o misterioso efeito fotoelétrico.

O conceito de quantum de luz viria a desempenhar um papel fundamental no desenvolvimento da mecânica quântica, mas foi praticamente ignorado antes de 1922 e até explicitamente rejeitado pela esmagadora maioria dos físicos — incluindo Niels Bohr.

Quando começaram a divulgar-se as notícias acerca do efeito Compton — publicado em 1923 —, o conceito da partícula a que hoje chamamos fotão começou a ser aceite.

Como é bastante conhecido, Einstein recebeu o Prémio Nobel não pela Relatividade Restrita ou Geral, mas, como afirma a fundamentação oficial,

> **«pelos seus serviços à física teórica e, especialmente, pela descoberta da lei do efeito fotoelétrico».**

Num artigo posterior[29], Einstein mostrou de forma ainda mais explícita que a teoria de Planck, a única então disponível que concordava com os dados experimentais, exigia uma rutura com os conceitos clássicos.

Em 1907, Einstein mostrou que a hipótese do quantum de energia podia igualmente ser aplicada à teoria dos calores específicos[30], primeira indicação de que conceitos quânticos podiam surgir em problemas que não envolviam radiação eletromagnética.

Recordemos que já mencionámos no Capítulo 4 que Boltzmann foi o primeiro a calcular o calor específico de um corpo sólido[31] e encontrou um valor em completo acordo com a lei empírica descoberta em 1819 por Pierre Louis Dulong (1785–1838) e Alexis Thérèse Petit (1791–1820).

A sua regra desempenhou um papel importante na determinação dos pesos atómicos, mas depressa se tornou claro que não era sempre exata.

Em particular, em 1833 A. Avogadro[32] observou que não se aplicava ao carbono.

Medições posteriores mais precisas mostraram que o desvio relativamente à lei de Dulong e Petit era ainda mais grave do que indicavam os dados de Avogadro.

Além disso, os próprios dados não eram concordantes entre si.

Heinrich Friedrich Weber (1843–1912), então em Berlim e mais tarde em Zurique, onde foi também professor de Einstein, observou que as experiências eram realizadas a temperaturas diferentes e poderiam ser conciliadas se o calor específico do carbono variasse com a temperatura[33].

Confirmou experimentalmente esta conjetura[34,35], embora tivesse de interromper as experiências durante o bom tempo porque já não havia neve disponível para o seu calorímetro de gelo.

James Dewar (1842–1923) formulou a mesma conjetura no mesmo ano que Weber[36] e, muito mais tarde — em 1905 —, mediu um valor médio extremamente baixo para o calor específico do carbono no intervalo entre 20 e 85 K[37].

Voltemos a Boltzmann.

Demonstrou que a lei de Dulong e Petit era consequência do seu teorema da equipartição[38].

Afirmou que o seu resultado teórico estava em bom acordo com a experiência

> **«para todos os sólidos simples, com exceção do carbono, bromo e silício» [31]**

— presumivelmente *brom* foi um erro tipográfico por *bor*.

Especulou igualmente que estes desvios poderiam resultar de uma perda de graus de liberdade devido à «colagem» dos átomos em pontos vizinhos da rede cristalina a baixas temperaturas.

No Capítulo 8 vimos que era claro existirem problemas semelhantes relativamente aos calores específicos dos gases poliatómicos.

O trabalho de Einstein [30] é notável porque foi o primeiro em que conceitos estatísticos quânticos foram aplicados a algo diferente da radiação térmica.

Escrevendo acerca da fórmula de Planck para a energia média de um oscilador, Einstein perguntou se seria necessário modificar a

teoria de estruturas periodicamente vibrantes diferentes da radiação e respondeu [30]:

> **Na minha opinião, a resposta não pode suscitar dúvidas.**
>
> **Se a teoria da radiação de Planck atinge o cerne da questão, então devemos esperar encontrar contradições entre a atual [1907!] teoria cinética e a experiência também noutros domínios da termodinâmica — contradições que podem ser resolvidas seguindo este novo caminho.**
>
> **Na minha opinião, esta expetativa confirma-se efetivamente.**

Introduz então um modelo esquemático de um sólido no qual todos os átomos da rede oscilam com uma única frequência ν em torno das respetivas posições de equilíbrio.

A fórmula resultante para os calores específicos contém uma temperatura crítica $T_E = h\nu/k$.

Por comparação com os dados experimentais, verifica-se que T_E é cerca de 1300 K para o carbono, em contraste, por exemplo, com o valor de 70 K para o chumbo.

Isto explica por que razão, à temperatura ambiente, o carbono se comporta de maneira estranha: encontra-se muito abaixo da sua temperatura crítica.

Medições mais precisas, incluindo as de Dewar, desconhecidas por Einstein, e as realizadas por Nernst[39] em 1911, mostraram que a fórmula de Einstein não era suficientemente boa.

Teorias melhores, seguindo a linha de pensamento de Einstein, foram obtidas por Peter Debye (1884–1966), em 1912[40], e por Max Born (1882–1970) e Theodore von Kármán (1881–1963), em 1912–13[41,42].

O resto da história — isto é, como a segunda teoria de Planck e os artigos de Sommerfeld abriram caminho à teoria de Bohr–Sommerfeld — ultrapassa o âmbito deste livro e é mais ou menos conhecido — ver, por exemplo, [18] ou [43[43]].

As ideias de Boltzmann, devidamente modificadas, conduziram igualmente às novas estatísticas de Bose–Einstein e Fermi–Dirac, que surgiram quase simultaneamente com a mecânica ondulatória ou quântica.

Voltemos agora brevemente à teoria de Einstein sobre o movimento browniano [28].

Einstein verificou que a velocidade média de uma partícula num intervalo τ será inversamente proporcional à raiz quadrada de τ.

Por outras palavras, a velocidade instantânea não possui significado ou é aleatória — devido às idealizações do modelo de Einstein, como observou num artigo posterior.

Assim, os experimentalistas anteriores tentavam medir algo que não estava bem definido.

Esta é a matemática da equação de difusão, conhecida há pelo menos cinquenta anos.

De um argumento simples deriva igualmente a fórmula para a distribuição da distância vertical de partículas de densidade ρ num líquido de densidade ρ_0.

Foi esta a fórmula utilizada por Perrin para obter a constante de Avogadro e proporcionar, assim, uma confirmação espetacular da teoria de Einstein e da existência do movimento molecular.

Por que razão aqueles que precederam Einstein perderam a oportunidade de desenvolver esta teoria?

Porque subestimaram o papel das flutuações.

Pensavam que os efeitos de impulsos aleatórios sucessivos, cada um dos quais confere uma pequena velocidade à partícula, se cancelariam, quando na realidade isso não acontece.

Esses impulsos produzem um passeio aleatório que tende, através de pequenos passos aleatórios, a afastar a partícula browniana do ponto de partida.

A aleatoriedade reflete-se no facto de a distância percorrida pela partícula ser proporcional não ao tempo, mas à sua raiz quadrada, para tempos suficientemente longos.

Existe também, naturalmente, uma velocidade máxima razoavelmente elevada, determinada pela equipartição.

A explicação do movimento browniano constituiu um enorme êxito para a teoria cinética e convenceu pessoas como Ostwald, como vimos no capítulo anterior.

5. O Papel das Ideias de Boltzmann durante o Século XX

É naturalmente impossível rever os êxitos das ideias de Boltzmann ao longo do século XX.

Limitar-nos-emos a uma breve análise do desenvolvimento dos conceitos e problemas relacionados com a sua equação.

É notável que, mesmo depois da introdução das teorias da física moderna, a equação de Boltzmann continuasse a desempenhar um papel fundamental em várias áreas, e não apenas na teoria dos gases, onde se tornara um instrumento prático para estudar as propriedades dos gases rarefeitos.

Em 1912, o grande matemático David Hilbert (1862–1943)[44] indicou como obter soluções aproximadas da equação de Boltzmann sob a forma de uma expansão em série em potências de um parâmetro inversamente proporcional à densidade do gás.

O seu artigo foi igualmente reimpresso como Capítulo XXII do tratado intitulado *Grundzüge einer allgemeinen Theorie der linearen Integralgleichungen — Fundamentos de uma teoria geral das equações integrais lineares*.

A razão desta circunstância é claramente indicada no prefácio dessa obra:

> **«Recentemente acrescentei, para concluir, um novo capítulo sobre a teoria cinética dos gases. [...] Reconheço na teoria dos gases a mais esplêndida aplicação dos teoremas relativos às equações integrais.»**

Mais tarde, aproximadamente na mesma época — 1916–1917 — , Sidney Chapman (1888–1970)[45] e David Enskog (1884–1947)[46] obtiveram independentemente soluções aproximadas da equação de Boltzmann válidas para um gás rarefeito.

Os resultados eram idênticos para fins práticos, mas os métodos diferiam muito, tanto no espírito como nos pormenores.

Enskog introduziu uma técnica sistemática que generalizava a ideia de Hilbert, enquanto Chapman apenas estendeu um método anteriormente utilizado por Maxwell para obter os valores dos coeficientes de transporte.

O método de Enskog foi depois adotado por Chapman e T. G. Cowling no livro *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases — A Teoria Matemática dos Gases Não Uniformes*, tornando-se assim conhecido como método de Chapman–Enskog.

Durante muitos anos não ocorreu qualquer progresso essencial na resolução da equação de Boltzmann.

Contudo, as ideias da teoria cinética penetraram noutras áreas, como a transferência radiativa, a teoria dos gases ionizados e, posteriormente, a teoria do transporte de neutrões.

Como referimos no capítulo anterior, Lorentz[47] já considerara um caso particular de gás ionizado, os eletrões num metal; a sua teoria foi posteriormente ampliada para ter em conta também os buracos, isto é, os portadores de cargas positivas, sendo igualmente aplicada aos semicondutores.

Como sugerimos no Capítulo 5, a equação de Boltzmann é hoje objeto de estudo detalhado no âmbito de uma teoria matematicamente rigorosa.

Como já mencionámos no Capítulo 5, este desenvolvimento começou em 1933 com um artigo[48] de Tage Gillis Torsten Carleman (1892–1949), que demonstrou um teorema de existência global e unicidade para um gás de esferas duras no chamado caso espacialmente homogéneo.

Isto é, demonstrou que, quando a função de distribuição não depende da posição x, mas apenas da velocidade ξ e do tempo t, se atribuirmos a distribuição em $t = 0$, existe uma e apenas uma distribuição nos instantes posteriores que coincide com a distribuição dada em $t = 0$.

Este teorema foi inicialmente demonstrado sob a hipótese restritiva de que os dados iniciais dependiam da velocidade molecular apenas através da sua magnitude.

Esta restrição foi eliminada num livro do mesmo autor, publicado postumamente e editado por L. Carleson — que o completou em pontos essenciais — e O. Frostman[49].

Em 1949, Harold Grad (1923–1986) publicou um artigo[50] que se tornou célebre por conter um método sistemático para resolver a equação de Boltzmann mediante a expansão da solução numa série de polinómios ortogonais.

Como indicámos no Capítulo 5, contudo, Grad deu um contributo mais fundamental ao introduzir de maneira precisa o conceito daquele limite que hoje se chama *limite de Boltzmann–Grad*.

Na década de 1950 foram publicados alguns resultados significativos, como as soluções exatas encontradas independentemente por C. Truesdell[51], nos Estados Unidos, e por V. S. Galkin[52,53], na então União Soviética, enquanto a teoria da existência foi ampliada por D. Morgenstern[54], que demonstrou um teorema de existência global para um gás de moléculas maxwellianas no caso espacialmente homogéneo.

O seu trabalho foi ampliado por L. Arkeryd[55,56], em 1972.

As técnicas utilizadas para obter os resultados mais recentes tornaram-se bastante complicadas, mesmo para uma descrição sintética.

Sobre este assunto, além das breves indicações apresentadas no Capítulo 5, remetemos o leitor interessado para tratamentos especializados[57,58,59].

Não podemos, contudo, deixar de mencionar que Pierre-Louis Lions recebeu a Medalha Fields — o chamado «Prémio Nobel dos matemáticos» — em 1994; a fundamentação da distinção cita explicitamente o seu trabalho com o falecido Ronald DiPerna acerca da existência de soluções da equação de Boltzmann.

A equação de Boltzmann não constitui apenas um instrumento conceptual, mas também prático.

Quando um engenheiro aeroespacial estuda a reentrada de um vaivém espacial, deve ter em conta que a descrição do ar como meio contínuo, habitualmente utilizada no projeto de aeronaves, já não é válida nas camadas superiores da atmosfera e é necessário utilizar a equação de Boltzmann.

Se quisermos estudar o movimento das partículas minúsculas que poluem a nossa atmosfera, devemos novamente, devido às dimensões reduzidas dessas partículas, abandonar o modelo do ar como meio contínuo e utilizar a equação de Boltzmann.

Os engenheiros utilizam modificações adequadas da mesma equação para estudar fenómenos importantes noutros domínios da tecnologia moderna, desde o movimento dos neutrões nos reatores de fissão nuclear até ao das partículas carregadas na investigação sobre reatores de fusão, desde a radiação numa câmara de combustão até ao movimento dos portadores de carga nos minúsculos chips semicondutores dos computadores.

Boltzmann teria ficado satisfeito com estas aplicações tecnológicas.

Interessava-se profundamente pela tecnologia — em particular, previu a superioridade do avião relativamente ao dirigível — e elogiou mais de uma vez o papel da tecnologia no desenvolvimento da ciência, como podemos ver nas duas citações seguintes[60,61]:

> **Por muito que a ciência se orgulhe do caráter ideal do seu objetivo, olhando por vezes com certo desprezo para a tecnologia e para a prática, não se pode negar que nasceu do esforço para satisfazer necessidades puramente práticas.**
>
> **Além disso, a campanha vitoriosa das ciências naturais contemporâneas nunca teria sido tão incomparavelmente brilhante se a ciência não tivesse encontrado, entre os tecnólogos, pioneiros tão competentes.** ***[Outubro de 1902]***
>
> **É por isso que não considero as realizações tecnológicas como subprodutos sem importância das ciências naturais, mas como demonstrações lógicas.**
>
> **Se não tivéssemos alcançado esses êxitos práticos, não saberíamos como inferir.**

> **Apenas são corretas as inferências que conduzem ao êxito prático.**
> *[Janeiro de 1905]*

Apesar de as ideias de Boltzmann terem florescido e continuarem a ser utilizadas para compreender melhor muitos fenómenos, devemos reconhecer que a corrente principal da física fundamental se afastou de certo modo das suas conceções.

Isto deve-se em parte à própria natureza dos contributos de Boltzmann: os seus resultados fundamentais possuem valor permanente porque foi o primeiro a fornecer-nos os instrumentos para reconciliar uma física microscópica, muito diferente da experiência quotidiana, com a física macroscópica subjacente a essa experiência.

Mas devemos admitir também que os seus modelos constituem apenas uma primeira aproximação, bastante grosseira, aos utilizados pelos físicos modernos.

Os átomos atuais revelaram uma riqueza embaraçosa de constituintes internos, as partículas elementares, que parecem constituir um jardim zoológico incrivelmente variado.

Que o átomo não era um objeto simples era um facto claro para o próprio Boltzmann, como vimos; as descobertas da espectroscopia e da química estavam ali para mostrar que os átomos não podiam ser entidades simples e indivisíveis.

Mas hoje aprendemos que não basta procurar entidades cada vez menores.

A grande ideia de Faraday, segundo a qual o verdadeiro aspeto da realidade reside no conceito de campo, desenvolveu-se para além de todas as expetativas.

Depois dos grandes êxitos das equações de Maxwell, a teoria da Relatividade Geral acrescentou uma grande peça a uma imagem ainda nebulosa.

O campo tornou-se o próprio espaço, que não é dado *a priori* como recipiente, mas constitui uma entidade dinâmica que varia de forma surpreendente.

A teoria quântica evoluiu igualmente para uma teoria quântica de campos e, embora os físicos falem e escrevam acerca de partículas elementares, realizam os cálculos utilizando campos que obedecem a estranhas regras — não clássicas.

A interpretação de Copenhaga da mecânica quântica, que constituía o credo de todos os físicos teóricos até há cerca de trinta anos, provoca hoje desconforto, procurando-se novas interpretações[62].

Talvez o estudo das ideias filosóficas de Boltzmann possa ser fecundo para alcançar uma melhor compreensão da complexa imagem que a física moderna coloca diante dos nossos olhos.

Talvez estejamos próximos de uma daquelas grandes mudanças de perspetiva que Boltzmann, muito antes de Kuhn — ver Capítulo 10 —, indicara como ingrediente necessário do desenvolvimento científico.

Epílogo

Tendo chegado ao fim deste relato sobre a vida e a obra de uma das figuras mais trágicas da história da ciência, o autor gostaria de poder dizer algo mais acerca das razões que levaram Ludwig Boltzmann ao suicídio.

No Capítulo 1 tratámos longamente da síndrome maníaco-depressiva de que sofria desde 1888.

Será isto suficiente para explicar o seu ato desesperado? E, se assim for, por que razão naquele ano, naquele lugar?

Provavelmente nunca o saberemos, embora tenhamos fornecido muitos pormenores no Capítulo 1.

Limitamo-nos aqui a citar o comentário do seu neto D. Flamm[1]:

> **A tragédia da vida de Boltzmann reside no facto de não ter vivido para assistir à gloriosa vitória das suas ideias.**
>
> **Deixou este mundo quando a batalha decisiva ainda estava em curso.**
>
> **Durante umas férias em Duino, perto de Trieste, a minha mãe, Elsa Boltzmann — acerca de quem o pai costumava dizer que era o raio de sol da sua vida —, encontrou o pai enforcado.**
>
> **Tinha apenas quinze anos.**

Se isto fosse um romance ou uma tragédia, o autor poderia imaginar que a leitura do artigo de Einstein[2] sobre a equivalência entre massa e energia tivesse convencido Boltzmann do fracasso dos esforços de toda uma vida para demonstrar que os átomos eram reais.

Não era um dos princípios do Energetismo que tudo era energia?

Não sustentara Boltzmann, como vimos no Capítulo 11, que o Energetismo seria incapaz de explicar a massa em termos de energia?

Talvez o autor de uma tragédia pudesse também imaginar que, imediatamente depois de Boltzmann se ter enforcado, entraria em cena uma personagem trazendo consigo uma cópia do artigo anterior de Einstein sobre o movimento browniano, mostrando que a existência dos átomos podia ser demonstrada experimentalmente[3].

Mas este livro não é obra de um artista; é uma exposição sóbria que procura descrever factos sólidos.

Podemos conjeturar, mas não podemos apresentar conjecturas como circunstâncias demonstradas.

Devemos, portanto, deixar um véu de mistério sobre o ato final da vida de Ludwig Boltzmann.

LUDWIG BOLTZMANN

«A Viagem de um Professor Alemão ao Eldorado»*
— por Ludwig Boltzmann

Como já visitei várias vezes a América, bem como Constantinopla, Atenas, Esmirna e Argel, muitos pedidos me foram dirigidos no sentido de publicar algumas das minhas experiências de viagem. Tudo o resto me pareceu demasiado insignificante para merecer ser escrito, mas a minha viagem mais recente à Califórnia foi, sem dúvida, algo de extraordinário e, por essa razão, atrever-me-ei a descrevê-la num tom ligeiro.

Não quero, de modo algum, dizer que seja necessário ir à Califórnia para ver coisas interessantes e belas e para se divertir. Numa excursão pelas deslumbrantes montanhas da nossa Pátria é possível sentir tanto prazer e alegria quanto um ser humano consegue suportar. Podemos ser felizes como reis com uma refeição muito simples, mas a Califórnia é *Veuve Clicquot e ostras*.

A primeira parte da minha viagem decorreu à pressa e será igualmente contada à pressa. No dia 8 de junho assisti, como de

---

* Traduzido por Margaret Malt a partir de L. Boltzmann, Populäre Schriften, Barth, Leipzig, 1905, e reproduzido com autorização de Annals of Nuclear Energy, pp. 147–159, 1977, Elsevier Science Ltd., Oxford, Inglaterra.

costume, à reunião de quinta-feira da Academia de Ciências de Viena. Quando saíamos, um colega reparou que eu não virava, como era habitual, para a Bäckerstraße, mas seguia em direção ao Stubenring, e perguntou-me para onde ia.

— Para São Francisco — respondi laconicamente.

No restaurante da Nordwestbahnhof tomei calmamente uma refeição de tenro porco assado, couve e batatas e bebi alguns copos de cerveja. A minha memória para números, normalmente bastante precisa, falha-me sempre quando se trata de contar copos de cerveja.

Ninguém que tenha viajado muito ficará surpreendido por eu falar de comida e bebida. Não se trata apenas de um fator importante; é o eixo em torno do qual tudo gira. O essencial, quando se viaja, é manter o corpo saudável perante uma multidão de influências desconhecidas e, acima de tudo, preservar o estômago — especialmente o delicado estômago vienense. Nenhum vienense consegue comer o último *Gollasch mit Nockerl* sem se comover; e, quando os suíços concentram a saudade da pátria na recordação das *Kuhreihen* — danças dos pastores alpinos — e dos chocalhos das vacas, os vienenses pensam em *Geselchte mit Knödel* — carne de porco fumada com bolinhos de pão.

> **«Não digais que a idade me tornou infantil; ainda há pouco me encontrou como uma verdadeira criança.»**

Quando terminei a refeição, a minha mulher e os meus filhos apareceram com a bagagem. Depois das despedidas, parti, primeiro para Leipzig, para a conferência conjunta das Academias, que começaria no dia seguinte às dez da manhã.

Fiz-me o mais apresentável possível no comboio — para o que bem me teriam servido as «salas de lavagem» dos comboios americanos! —, subi para uma carruagem assim que chegámos a Leipzig e consegui chegar a tempo à primeira reunião.

À porta da Aula encontrei o meu colega Credner, que também seguia para a conferência e teve a gentileza de me ajudar a transportar a bagagem até à antecâmara, pois não conseguira deixá-la em lado nenhum.

Ia para esta conferência conjunta com alguma inquietação: seria discutida uma questão que poderia revelar-se dolorosa para mim.

Aborrecerá o leitor se o conduzir por algum tempo através de uma oficina da atividade científica, mostrando-lhe a estrutura exterior e explicando-lhe o mecanismo?

Espero que não.

Hoje em dia, quase todas as pessoas instruídas, guiadas pelo seu *Baedeker*, já visitaram alguma fábrica de objetos de uso doméstico, e considero tão divertido quanto instrutivo satisfazer a curiosidade

acerca da forma como artigos de vidro ou de ferro chegam às formas familiares que finalmente apresentam.

Por que não admitir que existe a mesma curiosidade acerca do mecanismo de uma fábrica que, atrevo-me a dizer, é mais importante para a cultura do que a maior fábrica de vidro, embora, espero eu, não gere tanto ar quente?

Várias academias e sociedades científicas alemãs uniram-se para realizar conferências anuais e discutir questões de interesse geral.

É o chamado *Akademie-Kartell*.

Há alguns anos, a conferência decidiu apoiar materialmente a publicação de uma obra monumental, a *Enciclopédia das Ciências Matemáticas*.

A matemática ampliou consideravelmente o seu domínio no último século; além disso, cada autor utiliza a sua terminologia especial e escreve muitas vezes de modo tão obscuro que só os colegas mais próximos conseguem compreendê-lo — e mesmo assim com grande dificuldade.

Contudo, nessa complicada e frequentemente impenetrável literatura matemática encontra-se enterrada uma riqueza de material útil, até indispensável, à espera de aplicação prática.

A tarefa da Enciclopédia em discussão consiste em reunir e apresentar todo esse material de maneira ordenada e fácil de compreender.

Deverá tornar tudo aquilo que foi alcançado na matemática facilmente acessível aos matemáticos e, ao mesmo tempo, estabelecer uma ponte entre o teórico e o prático.

A necessidade (*Bedürfnis*) de uma enciclopédia desta literatura matemática é tão manifestamente evidente que o Professor Klein, de Göttingen, a descreveu como uma espécie de *serviço público matemático* (*Bedürfnisanstalt*).

Um empreendimento desta natureza não seria particularmente difícil se se tratasse apenas de citar os resultados mais visíveis, sem grande crítica, e registar os desenvolvimentos mais importantes e conhecidos.

Extrair de escritos obscuros tudo o que realmente é útil, eliminar o insignificante, conseguir a cobertura mais completa possível da literatura e, simultaneamente, organizar toda a informação de forma clara e simples para benefício dos leitores parece uma tarefa quase aterradora para quem estudou textos matemáticos.

O referido Professor Klein, contudo, sentiu-se atraído precisamente por estes problemas.

As Academias fornecem o dinheiro para os custos de impressão, honorários dos colaboradores e despesas de viagem; Klein e a sua equipa fazem o trabalho.

O primeiro passo consiste em procurar o maior especialista mundial de cada área.

E, de facto, alemães e franceses, russos e japoneses trabalham harmoniosamente em conjunto.

O especialista escolhido é muitas vezes um grande homem, com dinheiro suficiente e pouco tempo, talvez pouca vontade de fazer o trabalho, mas com uma quota de obstinação superior à média.

Primeiro é necessário levá-lo a prometer uma contribuição; depois instruí-lo e convencê-lo, através de todos os meios de persuasão possíveis, a escrever o artigo de modo compatível com a estrutura do conjunto e, *last but not least*, a cumprir a promessa dentro de um prazo.

Passam-se muitas horas a deliberar sobre se determinado artigo deverá ser imediatamente incluído apenas porque já chegou, embora ficasse melhor colocado mais adiante na obra, enquanto aqueles que deveriam vir primeiro ainda nem sequer foram escritos.

Gastam-se somas ilimitadas enviando Klein e os seus apóstolos aos quatro cantos da Terra, para que nenhum colaborador escape à pressão de uma entrevista pessoal.

Durante muito tempo permaneceu uma lacuna porque o homem escolhido para a preencher, um oficial russo especialista em matemática, estava retido em Port Arthur.

Participei muitas vezes nestas reuniões para discutir a Enciclopédia; os dramaturgos alemães poderiam beneficiar da tensão e excitação que nelas se vive.

Voltemos a mim.

Quando Klein me abordou para escrever um artigo para a Enciclopédia, recusei durante muito tempo.

Por fim, escreveu-me:

> **«Se não o fizer, entregá-lo-ei a Zermelo.»**

Esse homem sustenta uma opinião diametralmente oposta à minha.

Para impedir que as teorias de Zermelo fossem apresentadas na Enciclopédia como a perspetiva moderna, respondi imediatamente:

> **«Antes que Pestalozzi o faça, faço-o eu.»**

(Todas as citações entre aspas são retiradas, na sua maioria, de Schiller, como celebração suplementar do centenário de Schiller. Os leitores poderão procurá-las por si próprios!)

Chegou agora o momento em que a minha contribuição deveria estar pronta.

Teria preferido descansar no campo durante o mês de setembro, para recuperar das fadigas da viagem, mas dei a minha palavra e tenho, portanto, de vasculhar a literatura matemática e preparar o artigo com um pequeno exército de físicos vienenses.

> **«Juramentos feitos à eternidade.»**

Parece que o Professor Wirtinger sofreu tratamento semelhante, pois desenhou como emblema da Enciclopédia uma ratoeira: atraído pelo isco, o Professor fica preso.

Onde reside a atração irresistível de todo este trabalho?

Não há honra especial a ganhar, além da consciência de ter feito algo útil; também não há dinheiro a ganhar.

Como consegue Klein descobrir o ponto fraco de todos aqueles sobre quem fixa o olhar?

Como encontra a chave para vencer a relutância de cada indivíduo, com uma perspicácia psicológica que faria inveja aos filósofos?

É o seu idealismo que lhe confere esta capacidade; e, se abrirmos os olhos, encontraremos idealismo por toda a parte, até nas costas mais distantes do oceano Pacífico.

Duas robustas torres brancas, o Observatório Lick, recebem-nos: obra de um idealista e multimilionário — mas falarei disso mais tarde.

Pensei durante muito tempo no que seria mais notável: se, na América, os milionários são idealistas ou se os idealistas são milionários.

Que país afortunado, onde os milionários pensam idealmente e os idealistas podem tornar-se milionários!

Ainda assim, a carne fumada com bolinhos merece grande consideração; os idealistas de toda a parte precisam de uma boa digestão.

O idealismo de Klein e dos seus colaboradores deu bons frutos.

Logo depois de publicada a primeira parte, foi necessário aumentar a tiragem; começou uma tradução francesa e em breve se seguirá uma inglesa.

As Academias alcançaram um êxito, e o livreiro prospera.

Infelizmente, a Academia de Ciências de Berlim não pertence ao Kartell e não participa na operação.

Também não esteve representada no Congresso de Meteorologistas em Southport nem no Congresso de Estudos Solares em St. Louis.

Receio que este princípio de não participar em nada que não tenham iniciado prejudique mais a própria Academia e a Alemanha do que a ciência.

Irritou-me que, em Southport e St. Louis, os franceses tivessem prioridade entre os «estrangeiros» — isto é, os não ingleses.

Nós, alemães, não tínhamos qualquer necessidade de ficar em segundo lugar!

Mas que podia eu fazer, sendo austríaco?

Se ao menos Hann tivesse estado presente na conferência de meteorologia, onde a sua ausência foi profundamente sentida.

Mas ninguém consegue convencê-lo a viajar!

Quando chegar ao meu relato de viagem, soltarei completamente a língua.

Aqui não esconderei que um colega americano falou do declínio de Berlim.

É verdade que, no tempo de Weierstrass, Kronecker, Kummer, Helmholtz e Kirchhoff, os matemáticos e físicos americanos iam sobretudo estudar para Berlim, enquanto agora preferem Cambridge ou Paris.

Como menos pessoas passam a conhecer de perto os alemães, a América e, por consequência, o mundo dão um passo atrás.

O mesmo colega sustentou ainda que muita coisa teria melhorado se eu não tivesse recusado a cátedra de Berlim.

Naturalmente, as minhas conferências teriam constituído a menor das melhorias, mas um único homem pode exercer enorme peso nas discussões sobre nomeações e na criação de novos lugares, se trabalhar com o idealismo de Klein e a segurança de Klein.

Muitos daqueles que não estavam disponíveis para determinados cargos poderiam tê-lo estado se tivessem sido abordados da maneira certa.

Uma pequena roda que funciona sempre corretamente no lugar adequado pode conseguir muita coisa.

Se eu parar tanto tempo em todas as cidades, mesmo do tamanho de Leipzig, nunca chegarei muito longe:

> **«Mas não se devem contar os habitantes; devem pesar-se.»**

Refere-se, naturalmente, ao seu peso intelectual.

Depois de vários jantares privados muito agradáveis e de um oficial, no qual conheci pessoalmente pela primeira vez o Ministro da Educação da Saxónia, Seydewitz — sob cuja tutela eu fora professor durante dois anos —, segui para Bremen e daí, com um príncipe Hohenzollern, para Nova Iorque.

Isto não significa que tenha tido a honra de acompanhar esse príncipe numa viagem à América, mas simplesmente que ele me transportou às costas.

Era o *Kronprinz Wilhelm* na viagem de ida e o *Kaiser Wilhelm II* na viagem de regresso.

Caro leitor, tenho muita pressa, mas não posso despedir-me da travessia marítima de Bremen a Nova Iorque com uma piada tão fraca.

Os grandes navios a vapor transatlânticos figuram entre as mais admiráveis invenções humanas, e cada viagem neles parece mais agradável do que a anterior.

O maravilhoso mar ondulante, diferente a cada dia e cada dia mais espantoso!

Hoje, espuma branca, furiosamente agitado.

Olhem para aquele navio!

Agora foi engolido pelas ondas!

Mas não!

O casco volta a erguer-se, vitorioso.

Amanhã o tempo volta a estar calmo, o mar liso, mas de um cinzento enevoado; o céu também cinzento, como se pinta a Melancolia.

Depois o Sol atravessa a névoa e faíscas amarelas e vermelhas dançam sobre as ondas, entre as extensões escuras na sombra das nuvens; a luz dourada casa-se com a escuridão.

E depois todo o céu volta a ficar azul — o mar, azul-celeste e branco, brilha tão intensamente que tenho de fechar os olhos.

Só em dias especiais o mar veste o seu mais belo traje ultramarino, de uma cor tão profunda e, contudo, tão luminosa, orlada por espuma branca como leite, semelhante a renda.

Ri certa vez ao ler que um artista procurara durante muitos dias e noites uma determinada cor; agora já não rio disso.

Chorei ao ver esta cor no oceano.

Como pode uma simples cor trazer lágrimas aos olhos?

E pensemos ainda no efeito do luar ou da fosforescência numa noite completamente escura!

É preciso ser artista para transmitir todas estas maravilhas, e mesmo assim seria impossível.

Se existe algo ainda mais digno de admiração do que esta beleza natural, é a habilidade dos homens que venceram a batalha contra o mar infinito, iniciada muito antes da época dos fenícios.

Com que implacabilidade a quilha corta a água, com que violência Neptuno espuma em torno da hélice revolta!

Na verdade, a maior maravilha da natureza é o cérebro hábil do homem!

Se me perguntassem, como a Sólon, quem foi o mais feliz dos mortais, responderia sem hesitar: Colombo.

Não porque outras descobertas não tenham igualado a sua — a do alemão Gutenberg, para citar apenas uma.

Mas a felicidade depende do efeito sobre os sentidos, que deve ter atingido o máximo no caso de Colombo.

Nunca consigo pôr os pés na América sem sentir alguma inveja dele, ou talvez êxtase por partilhar uma pequena parte da sua alegria.

Naturalmente, Colombo não fez a travessia no *Kronprinz Wilhelm*, nem viu Nova Iorque com os próprios olhos; mas, na imaginação, talvez tenha visualizado ainda mais do que nós uma Nova Iorque cem ou duzentos anos depois.

Colombo tornou-se o protótipo dos descobridores.

O seu «avante, avante para oeste» representa a perseverança deles; o seu «terra, terra», a alegria do sucesso; e toda a sua façanha, a convicção de que a própria vida não é a maior das posses:

> **«Se não arriscares a vida, jamais conquistarás o supremo.»**

Todos os sentidos, e não apenas o sentido da beleza, encontram satisfação completa numa viagem marítima.

Comida boa e abundante cuida do paladar; uma pequena e agradável orquestra, da audição.

Os nossos compositores vienenses aparecem frequentemente por ali — naturalmente não os verdadeiramente grandes, mas Strauss, Ivanovici, Waldteufel, entre outros.

As ondas do Danúbio são ruidosamente aplaudidas sobre as ondas do Atlântico e, se pensarmos em Haydn, Mozart, Schubert ou Beethoven, podemos dizer do Danúbio, como Schiller certa vez afirmou acerca do Ilm, que

> **«nas suas ondas mais suaves, ao passarem, escutaram muitas canções imortais».**

Assim, nada é mais confortável do que a vida a bordo de um navio, sobretudo para aqueles a quem Deus concedeu liberdade relativamente ao enjoo marítimo e capacidade para observar, com espírito sereno, todas aquelas pessoas estendidas no convés.

O prazer atinge o auge quando algum acidente hidrodinâmico lança inesperadamente uma onda sobre o convés e os banhistas sonolentos saltam com gritos estridentes.

Sempre que entro no porto de Nova Iorque sou tomado por uma espécie de êxtase.

Aqueles edifícios elevadíssimos e a Estátua da Liberdade, dominando tudo com a sua tocha.

E, durante todo o tempo, os navios apitam e cantam uns para os outros: um lança uma advertência brusca, outro dá um susto, guinchando; outro assobia alegremente, outro lamenta-se tristemente em quartas.

Os sons inimitáveis das sirenes ecoam igualmente em redor.

Se eu fosse músico, comporia uma sinfonia: *Porto de Nova Iorque*.

Desta vez, contudo, não tinha tempo para sentimentalismos.

Aluguei imediatamente uma carruagem em Hoboken, que deveria levar-me primeiro ao escritório da Southern Pacific Railroad e daí diretamente para a estação, tudo por três dólares.

Mas, no escritório, descobri que o expresso especial para o qual tinha um bilhete com desconto circulava apenas duas vezes por semana e teria de esperar dois dias em Nova Iorque.

Mandei então a carruagem seguir para o Westminster Hotel e tive tempo para explorar Nova Iorque.

Em Nova Iorque não há tédio.

Uma simples viagem de elétrico fornece material abundante para diversão e observação.

Não existem bilhetes, nem regras quanto à sobrelotação ou tarifas diferentes.

O condutor observa cada novo passageiro com olhos de falcão; o passageiro coloca cinco cêntimos na sua mão; alguém puxa uma corda e o pagamento é registado por uma caixa no teto do elétrico.

Simultaneamente toca uma campainha, ouvida por todos os presentes.

Se tivermos lugar próximo do condutor, podemos admirar capacidades de condução que devem rivalizar com a liderança de Napoleão I ou Moltke.

A velocidade louca com que percorrem uma reta, a forma como travam bruscamente perante automóveis — pois estes limitam-se a ultrapassar carruagens e elétricos numa curva apertada —, tudo isto e muitas outras cenas podem observar-se ao vivo em Nova Iorque.

No terceiro dia, a viagem acelerou: percorri a distância de Nova Iorque a São Francisco em quatro dias e quatro noites.

O viajante é simplesmente catapultado para a frente, por assim dizer.

Os solavancos e pancadas recebidos quando se atravessa o interminável comboio até ao restaurante ou ao vagão panorâmico não são muito agradáveis.

Os vagões panorâmicos são abertos na parte traseira, sendo possível sentar-se no corrimão ou inclinar-se para fora, mas é necessário ter cuidado para não cair quando ocorre algum solavanco violento.

A paisagem era, no conjunto, admitidamente monótona, mas a própria observação de uma viagem a grande velocidade é interessante.

Se olharmos para trás a partir do vagão panorâmico, os carris parecem uma fita interminável que é puxada debaixo da carruagem a uma velocidade furiosa.

Foi também interessante atravessar o Grande Lago Salgado sobre uma gigantesca estrutura de madeira e observar os campos antes e depois do lago, cobertos de cristais de sal como neve.

A travessia da Sierra Nevada, perto do final da viagem, foi igualmente belíssima; fez-me lembrar o Semmering, certamente não tão pitoresco, mas muito mais impressionante pela extensão e altura das montanhas.

Devido ao atraso em Nova Iorque, cheguei tarde a Berkeley.

A Escola de Verão começara no dia 26 e só cheguei ao fim da tarde.

Como esse dia fora desperdiçado com discursos de abertura, inscrições, etc., não teria perdido uma única hora se tivesse começado no dia seguinte às nove da manhã.

Infelizmente, fui completamente incapaz de o fazer.

O efeito de quatro dias de sacudidelas e pancadas manifestou-se nesse momento: eu era incapaz de caminhar firmemente em solo sólido e, à noite, na cama, acordava constantemente aterrorizado porque não estava a ser sacudido e, contudo, sonhava que estava.

Confesso agora que sofro sempre um pouco de medo do palco antes da primeira conferência, especialmente aqui, onde tinha de falar inglês.

Durante a viagem tive muito menos oportunidades de conversar em inglês do que esperava.

Os alemães que poderiam ter falado inglês regressavam ao alemão depois de poucas palavras, e os ingleses genuínos simplesmente não falavam.

A minha conversa em inglês assumia esta forma:

> **Eu:** When will lunch be served?
> **Ele:** «ieeöö.»
>
> **Eu:** I beg you, could you say me, at what hour lunch will be served?

Os seus resmungos descem uns bons cinco tons:

> «aoouu.»

Percebo o erro do meu plano de ataque e grito desesperadamente:

> «lönch, lanch, lonch, launch…»,

e por aí adiante.

Produzo vogais que jamais se encontrariam nos tipos de Gutenberg.

Agora o seu rosto mostra um lampejo de compreensão:

> «Ah, **launch**?»

A ponte do entendimento está finalmente construída:

> **Eu:** When? At what hour? When o'clock?
> **Ele:** Half-past one!

Compreendemo-nos.

E agora eu deveria proferir trinta conferências nesta língua!

Declarei-me, portanto, inapto para o trabalho na terça-feira, 27 de junho, e comecei na quarta-feira.

Durante a primeira conferência estive algo tímido, mas na segunda já estava mais descontraído e, quando finalmente soube que os estudantes me compreendiam realmente bem, consideravam a minha apresentação clara e distinta, depressa me senti em casa.

Neste ponto, não posso deixar de agradecer este êxito à minha professora de inglês em Viena, Miss May O'Callaghan.

Sem os seus incansáveis esforços para auxiliar a minha língua rebelde, nunca o teria conseguido.

Com que orgulho utilizei as palavras *blackboard* e *chalk*, como se me fossem naturais, quando precisei de obter giz utilizável e um quadro suficientemente grande!

E como consegui pronunciar bem *algebra*, *differential calculus*, *chemistry*, *natural philosophy*, etc.!

Graças ao meu esforço, consegui também uma excelente salada de lagosta.

No menu estava escrito *lobster salad*.

Lembrei-me imediatamente da lição em que mal conseguira acreditar que *Hummer* se traduzia por *lobster*; por isso comi a lagosta, que estava deliciosa.

A Universidade da Califórnia em Berkeley, onde eu trabalhava, é o lugar mais belo que se possa imaginar.

Um parque de um quilómetro quadrado, com árvores que devem ter séculos — ou milénios?

Quem consegue dizer isso de relance?

No parque encontram-se magníficos edifícios modernos, evidentemente já demasiado pequenos; estão, porém, a construir outros novos, pois há espaço e dinheiro disponíveis.

Uma certa aura filosófica envolve a universidade.

Berkeley é o nome de um distinto filósofo inglês, ao qual se atribui até a descoberta da maior loucura alguma vez produzida pelo cérebro humano, isto é, o idealismo filosófico que nega a existência do mundo material — idealismo num sentido muito diferente daquele em que utilizo aqui a palavra.

Em Berkeley, a filosofia possui o seu próprio edifício de ensino: não um sistema construído de frases e fantasias — desculpem-me, queria dizer de conclusões lógicas e conceitos racionais —, mas uma

verdadeira estrutura de pedra e madeira onde se investiga a psique com diapasões, espectros, quimógrafos e cilindros de registo.

Outro edifício era mais importante para mim.

Um senhorio especulador lera numa enciclopédia que Berkeley era um bispo inglês cuja residência se chamava Cloyne Court; por isso construiu uma residência para professores, a que chamou *Cloyne Court* — foi aí que fiquei hospedado.

Este homem atribuiu pouca importância a qualquer semelhança exterior com o palácio de um bispo inglês de épocas anteriores.

Cloyne Court ficava na Euclid Avenue e era um paralelepípedo rigoroso, sem o menor vestígio de qualquer coisa não euclidiana.

O interior, contudo, era confortável.

Tinha um pequeno quarto, um gabinete ligeiramente maior e uma casa de banho, todos com luz elétrica.

A água quente podia circular pelos quartos através de tubos grossos, proporcionando calor razoável; isto era muitas vezes bem-vindo em julho, a uma latitude a sul de Palermo, porque o vento que soprava do Pacífico era por vezes gelado.

Por outro lado, o inverno em Berkeley é apenas um pouco mais frio do que o verão; chove muito no inverno e nada no verão.

A comida era boa.

Pelo menos, era geralmente possível engolir à força um dos pratos servidos.

Não havia menu impresso.

Antes de cada refeição, as empregadas — a maioria das quais usava óculos — recitavam o menu; soava mais a um canto monótono proferido em voz baixa.

> **«Mas a alegria pura da vida não foi concedida a nenhum mortal»,**

nem sequer numa viagem a Berkeley.

Primeiro, o meu estômago tinha de dar a sua opinião.

Até chegar aqui, não bebera nem água de garrafas abertas nem de garrafas seladas contendo água gaseificada, mantendo assim o estômago saudável apesar da comida desconhecida.

Mas Berkeley é abstémia: beber ou vender cerveja e vinho é estritamente proibido.

Como não queria morrer de sede, experimentei a água, sem gelo — talvez fosse mais saudável em Berkeley do que em Nova Iorque e St. Louis.

Infelizmente, não!

O meu estômago revoltou-se e, depois de uma noite em que tive de manter a roupa vestida para evitar vestir-me e despir-me demasiadas vezes, atrevi-me a perguntar a um colega onde se encontrava um comerciante de vinhos.

O efeito produzido pela minha pergunta fez-me lembrar uma cena no vagão de fumadores de um comboio entre Sacramento e Oakland.

Um índio juntara-se a nós e perguntara com toda a ingenuidade o endereço de... bem, sendo ele índio, digamos o endereço de uma casa com *bayadères* em São Francisco.

A maioria das pessoas no vagão era de São Francisco e certamente aí existem raparigas com o lema:

> **«Dê-me dinheiro, dou-lhe mel»,**

mas todos ficaram espantados e embaraçados.

O meu colega reagiu exatamente da mesma maneira quando perguntei por um comerciante de vinhos.

Olhou ansiosamente em redor para verificar se alguém estava a ouvir, avaliou-me para perceber se realmente podia confiar em mim

e, por fim, revelou o nome de uma excelente loja em Oakland que vendia vinho da Califórnia.

Consegui contrabandear uma verdadeira bateria de garrafas de vinho e, a partir daí, o caminho para Oakland tornou-se-me muito familiar.

O meu estômago também disse ámen e recuperou com extraordinária rapidez, embora a alimentação permanecesse inalterada.

Tinha sempre de beber o copo de vinho às escondidas depois das refeições, de tal modo que quase me sentia dependente de um vício.

A temperança está a caminho de criar um novo tipo de hipocrisia, e já há hipocrisia suficiente no mundo.

Mal o meu estômago estava apaziguado quando surgiram outros males.

Anteriormente, a minha incómoda asma desaparecia sempre assim que punha os pés num vapor e permanecia ausente até voltar a solo europeu.

Desta vez aconteceu o mesmo, até chegar à Califórnia: a muito elogiada frescura húmida do clima trouxe de volta a hóspede indesejada, a asma, para me atormentar.

Depois apareceu-me um furúnculo debaixo do braço — consequência, penso eu, de ter vestido uma camisa nova sem a lavar.

Tive de o mandar lancetar no Roosevelt Hospital.

Foi extremamente interessante conhecer tão profundamente um hospital americano que rivalizava em elegância com o *Kaiser Wilhelm II* — refiro-me, naturalmente, ao navio a vapor —, mas custou 35 dólares.

Foi o luxo mais caro que me permiti durante toda a viagem e retirou-me um prazer menos duvidoso.

Terça-feira, 4 de julho, era o Dia da Independência, a maior festa americana, e, como não tinha aulas ao sábado ou domingo, bastaria faltar às aulas de segunda-feira — ou recuperá-las posteriormente — para dispor de quatro dias livres para uma visita rápida ao vale de Yosemite.

Tive de abandonar a ideia.

Mas, pelo menos, no domingo, 2 de julho, ouvi a «meia hora de música», apresentada gratuitamente todos os domingos no Teatro Grego.

É uma réplica do teatro de Sófocles em Atenas, embora me parecesse ligeiramente ampliado.

Como nunca chove no verão em Berkeley e há pouco sol devido ao nevoeiro constante, o teatro ao ar livre funciona muito bem.

A música, contudo, era consistentemente fraca naquele lugar arquitetonicamente belo, rodeado de eucaliptos e «live oaks».

Teria sido um cenário magnífico para Mahler e para a Orquestra Filarmónica tocar a Terceira Sinfonia de tal maneira que as árvores teriam estremecido de êxtase e o oceano Pacífico, apurando os ouvidos, teria ficado ainda mais calmo — embora as pessoas não tivessem compreendido.

Na terça-feira, do telhado de Cloyne Court, observei o magnífico fogo de artifício lançado, como todos os anos, para celebrar o Dia da Independência.

Cloyne Court encontra-se num terreno elevado e oferece vista sobre a baía de São Francisco, a Golden Gate, o monte Tamalpais, etc.; dificilmente o bispo inglês poderia ter tido uma vista mais bela da sua Cloyne Court.

O próprio Deus parecia divertir-se com as celebrações, pois, ao pôr do Sol, assumiu a dianteira com um espetáculo de fogo de artifício digno da Sua própria grandeza e da Sua criação.

Como tantas vezes durante a minha viagem americana, desejei saber pintar!

Quando os últimos raios do pôr do Sol desapareceram e as luzes de São Francisco se saudaram luminosamente através da baía, começou o fogo de artifício terrestre.

Por vezes, uma luz brilhante inflamava-se aos nossos pés; outras vezes, uma estrela incandescente surgia no horizonte.

Para onde deveria olhar?

Berkeley e São Francisco ardiam em fogos de artifício; em Oakland havia outra exibição atraente.

Assim que olho naquela direção, já perdi uma ainda melhor em Alameda.

Decidi realizar todos os anos, no dia 4 de julho, um pequeno espetáculo de fogo de artifício no meu jardim.

Afinal, historicamente, a luta de Washington e dos seus seguidores não tem apenas importância local, mas mundial.

Schiller disse certa vez:

> **«Mais alguns milhares de sujeitos como eu, e da Alemanha surgiria uma república perante a qual Roma e Esparta seriam conventos de freiras.»**

Evidentemente, isso não aconteceu.

Alguns milhares de sujeitos como tu?

O mundo não produziu sequer um.

Mas as ideias não morrem.

A república perante a qual Roma e Esparta seriam conventos existe, sim, do outro lado do oceano — e como é colossal e como cresce!

> **«A liberdade gera colossos.»**

Depois disso, fui convidado para algum lado praticamente todos os sábados e domingos.

O primeiro convite foi para a esplêndida propriedade da Senhora Hearst, perto de Livermore.

Quem é a Senhora Hearst?

Não é fácil explicar a um europeu.

A aproximação mais fiel seria dizer que ela *é* a Universidade da Califórnia em Berkeley.

Na Europa, a *Alma Mater* é uma figura clássica idealizada; na América, é uma pessoa real e, mais importante ainda, possui

milhões de dólares reais, alguns dos quais oferece todos os anos para ampliar a universidade.

A minha visita à América foi paga com o dinheiro dela, naturalmente.

O Presidente da Universidade — aquilo a que deveríamos chamar Reitor, mas ele possui o cargo vitaliciamente — é apenas o agente executivo dos Curadores, à frente dos quais se encontra a Senhora Hearst.

O atual titular teve de estipular todo o tipo de direitos e privilégios ao aceitar a nomeação, para poder, pelo menos, fazer alguma coisa pela universidade por sua própria autoridade.

Ainda pior — mas como posso dizer «pior»?

Como poderia alguém que, como eu, deve tantas e tão felizes horas à hospitalidade da Senhora Hearst afirmar que uma Alma Mater assim poderia ter alguma coisa de mau?

Pois bem — ainda mais severas são as condições na Leland Stanford Junior University, que visitei durante um dia.

O velho Sr. Leland Stanford esteve encarregado da construção da primeira ferrovia do Pacífico, isto é, a primeira linha que estabeleceu uma ligação ferroviária contínua entre o Atlântico e o Pacífico.

Foi também influente no Congresso; soube apresentar a importância do empreendimento sob a luz correta e convenceu o Congresso a contribuir com metade dos custos de construção, reservando para si certos direitos soberanos, mas deixando os rendimentos sobretudo aos empreiteiros.

Depois, o Sr. Stanford fundou uma empresa com nome completamente diferente, que forneceria todos os materiais e mão de obra à companhia ferroviária.

Como dirigia ambas as empresas, conseguiu facilmente que uma comprasse à outra por preços duplicados, de modo que o Estado pagava nominalmente metade, mas, na prática, o custo total, enquanto ele recebia todos os rendimentos.

Precisamente quando se tornara enormemente rico, uma súbita desgraça tirou-lhe o único filho, para quem toda a fortuna se destinava.

Ele e, sobretudo, a Senhora Stanford caíram numa espécie de mania religiosa.

Na Europa, quando uma senhora idosa enlouquece ligeiramente, compra uma dúzia de gatos ou um papagaio; aqui, ela convocou um arquiteto de primeira categoria — que não se consegue comprar com dinheiro? — e construiu uma universidade que certamente permanecerá uma bênção para as gerações futuras.

Enquanto Berkeley foi construída como uma série de pavilhões, Stanford foi disposta segundo um plano unificado e arquitetonicamente atraente, que, contudo, parece inadequado para fins de ensino.

Os arquitetos são iguais em toda a parte.

A Igreja da Universidade é particularmente magnífica, ricamente decorada com pinturas murais e de teto, vitrais e esculturas.

O órgão, que foi tocado na minha presença, soava tão maravilhosamente que de bom grado me tornei devoto de semelhante música.

Depois ela morreu também, mas não antes de deixar generosamente a universidade contemplada no testamento.

Conta-se que um Professor de Economia Política em Stanford criticou certa vez a fraude do fundador.

O Presidente pensou que faria boa figura aos olhos da Senhora Stanford despedindo imediatamente o professor.

A Senhora Stanford, contudo, mostrou tamanha magnanimidade que o reintegrou e repreendeu o Presidente excessivamente zeloso.

É evidente que, em universidades deste género, estudantes e funcionários, homens e mulheres, possuem direitos iguais, e citarei

um exemplo drástico para demonstrar o alcance do elemento feminino.

Uma das minhas colegas docentes — lembro-me do nome: Miss Lilian Seraphine Hyde, uma senhora bastante simpática — proferiu uma conferência de duas horas sobre a preparação de saladas e sobremesas, anunciada exatamente como as minhas.

Ainda hoje posso mostrar-vos o horário das conferências.

Todas as salas da universidade estão cheias de mulheres; deve haver quase tantas estudantes como estudantes do sexo masculino.

É particularmente notável o facto de existir um chapéu de senhora depositado em todas as salas.

Na sala dos professores — um chapéu de senhora; na sala que serve de lavatório, cabine telefónica e outras coisas — um chapéu de senhora; na sala escura — um chapéu de senhora.

Aliás, quando saí do hospital, depois da operação já mencionada, sentindo-me algo fraco e confuso, quase coloquei, por distração, um chapéu de senhora em vez do meu.

Voltemos agora à Senhora Hearst, a *Alma Mater Berkeleyensis*.

Como já disse, convidara-me, juntamente com vários outros professores que lecionavam na Escola de Verão, para a sua propriedade perto de Livermore.

É uma joia que apenas o luxo, a riqueza e o bom gosto sabem criar com tão generoso equipamento.

As carruagens esperavam-nos na estação ferroviária e em breve passámos por um portão de entrada nitidamente fantasioso, mas não pouco atraente, entrando num parque cheio de árvores magníficas e belas flores.

A riqueza transforma-se aqui em água e, onde esta não é poupada, na Califórnia surge um espetáculo de flores que desabrocham tanto no verão como no inverno.

Lentamente — embora demasiado depressa para mim — atravessámos o parque, que oferecia também as mais belas vistas do Monte Diablo e do Monte Hamilton.

Por fim chegámos à casa.

Está construída em estilo português-mexicano: um círculo de edifícios em torno de um pátio fechado por pesados portões de ferro, evidentemente uma espécie de fortaleza.

A peça central do pátio é uma antiga fonte de mármore que a nossa anfitriã comprou em Verona e mandou transportar para o Pacífico.

Toda a propriedade recebeu dela o nome:

Hacienda del Pozzo di Verona.

Um dos meus companheiros de carruagem explicou-me que a proprietária convocara um arquiteto alemão chamado Schweinfurth, que criara aquele lugar depois de estudar todos os antigos edifícios espanhóis e portugueses do México.

Observei:

— Deve ter tido muito bom gosto.

Ao que o meu companheiro respondeu:

— Sim, e morreu por causa do seu bom gosto.

— Como aconteceu isso? — perguntei.

Respondeu:

— Os vinhos da Califórnia sabiam-lhe demasiado bem e bebeu até morrer.

Estes californianos têm uma ideia terrível dos seus vinhos, reconhecidamente muito fortes.

Afinal, não foi assim tão triste.

Um dia também eu morrerei e deixarei então de beber, embora continue a bebericar até morrer.

O interior da hacienda é um baú de tesouros cheio das mais soberbas obras de arte e curiosidades, reunidas pela proprietária em todos os cantos do Velho e do Novo Mundo: uma mistura extremamente original de curiosidades gregas, romanas, medievais, mexicanas, chinesas, japonesas e indianas.

À mesa sentei-me à direita da Senhora Hearst, pois era o único europeu presente.

A primeira entrada foram amoras.

Recusei.

Seguiu-se melão, que a anfitriã salgou apetitosamente para mim com as próprias mãos.

Voltei a recusar.

Depois veio *oatmeal*, uma pasta indescritível com a qual, em Viena, talvez se pudessem engordar gansos — ou talvez nem isso, pois duvido que os gansos vienenses estivessem dispostos a comê-la.

Já tinha reparado na expressão contrariada da Alma Mater quando recusei o melão.

Até uma Alma Mater se orgulha da sua cozinha.

Por isso engoli aquilo com a cabeça virada para o lado e, graças a Deus, não fiquei realmente doente.

É este o lado desagradável de aceitar convites na América.

Num hotel podemos deixar aquilo que não conseguimos comer; mas que fazer quando nos encontramos diante de uma dona de casa orgulhosa da elevada qualidade da cozinha americana em geral e da sua própria em particular?

Felizmente seguiram-se aves, compota e várias outras coisas com as quais consegui apagar o gosto do oatmeal.

Depois do jantar fomos para a sala de música, que, calculo eu, é aproximadamente do tamanho da Bösendorfer Saal.

Mas que decoração fantástica e barroca!

Em termos de beleza, não poderia comparar-lhe nenhuma das salas de concerto vienenses mais pequenas.

As notícias acerca da minha execução pianística menos do que adequada tinham chegado à hacienda.

Fui chamado a abrir o concerto.

Depois de alguma resistência, sentei-me ao piano de cauda, um Steinway da gama mais cara.

Sem receio, ataquei as teclas.

Talvez já tivesse ouvido em concerto um piano com um som tão belo, mas os meus dedos nunca tinham tocado num.

Se as dificuldades que acompanharam a minha visita à Califórnia alguma vez me tinham feito lamentá-la, a partir desse momento deixaram de o fazer.

Toquei uma sonata de Schubert.

Naturalmente, no início achei o mecanismo estranho, mas como nos habituamos depressa às coisas boas!

A segunda parte do primeiro andamento correu bem e, no segundo andamento, um Andante, esqueci-me completamente de

mim próprio: não era eu que tocava a melodia, era ela que guiava os meus dedos.

Tive de me conter à força para não tocar também o Allegro, o que foi feliz, pois aí a minha técnica teria vacilado.

Seguiu-se um aluno de Barth, em Berlim, com tanta técnica quanto compreensão da música.

Entre os presentes encontrava-se um Professor de Música de Milwaukee, figura marcialmente masculina, certamente excelente caçador de ursos, mas também possuidor de boa formação musical.

Também ele praticara música com Barth — não se pode dizer que a tivesse estudado.

Sabia que Beethoven escrevera nove sinfonias e que a Nona era a última.

Fez-me um elogio imerecido: durante um debate sobre a possibilidade de a música também ser humorística, pediu-me que tocasse o Scherzo da Nona Sinfonia.

Iria eu admitir, perante um Professor de Milwaukee, que não conseguia?

Tornei-me humorístico e respondi:

— Com todo o gosto, mas peço-lhe que toque o tímpano, porque funciona melhor quando outra pessoa participa.

Depois disso, ficou calado.

À noite, na hacienda, dormi num quarto maravilhoso, com casa de banho contígua e um criado negro pessoal para cuidar de mim, que também engraxava os sapatos.

Um anjo da guarda de beleza perfeita pendia mesmo por cima da minha cama.

Gosto particularmente de arte quando fornece alimento ao pensamento.

De que me serve, em casa, uma imagem da Batalha de Abukir, por mais esplêndida que seja?

Mas um anjo da guarda à cabeceira da cama exprime, até certo ponto, o desejo do anfitrião de que eu durma bem na sua casa.

Sim, sou supersticioso.

Precisamente nessa altura sofria de asma e já hesitara duas vezes em ir à hacienda.

Este anjo da guarda consolou-me, e o domínio da asma ficou definitivamente quebrado depois daquela noite.

No dia seguinte não houve fim à inspeção de objetos interessantes na casa e no pátio, nos bosques e nos campos.

Entre outras coisas, fomos de carro ver enormes *live oaks* — carvalhos-da-Califórnia, *Quercus agrifolia*, uma espécie perene —, com enormes ramos estendidos.

Sobre os ramos de um deles fora construída uma verdadeira cabana — uma espécie de esconderijo de caça no primeiro andar.

Só regressei ao fim da tarde e cheguei tarde a Berkeley, pronto para aparecer pontualmente nas salas de aula no dia seguinte.

O sábado e domingo seguintes foram dedicados ao Observatório Lick.

Na verdade, viajei na tarde de sexta-feira até à simpática pequena cidade de San José, onde muitas ruas são ladeadas por palmeiras.

Ali, as pessoas não se limitam a passear sob as palmeiras: deslocam-se de elétrico, bicicleta e automóvel por baixo delas.

No dia seguinte, às sete da manhã, subi para a algo degradada carruagem do correio que faria a viagem até ao Monte Hamilton,

que se eleva aproximadamente tanto acima do nível do mar como o Semmering, mas parece mais alto porque a viagem começa num ponto quase ao nível do mar.

A estrada é muito boa e sobe lenta e constantemente em ziguezague através de vinhas e pomares, bosques e prados.

Estes últimos estão cobertos de feno nesta época do ano.

As vacas comem feno no verão e erva fresca no inverno.

O meu cocheiro, um velho nodoso e resmungão, é também carteiro.

Logo depois de sairmos do hotel, começa a separar, com muitos resmungos, o correio que se encontra em sacos aos nossos pés.

Depressa deixamos a cidade.

À porta de uma grande propriedade vedada, um cão adorável recebe-nos com latidos ansiosos.

O cocheiro coloca algumas cartas dentro de um molho de jornais e lança-os habilmente para a boca do rafeiro; o cão desaparece imediatamente sob a vedação com eles.

Este tipo de serviço postal repete-se em vários portões de entrada.

Noutros, foi erguido um poste de madeira com um grande prego.

Sem parar a carruagem, o cocheiro retira habilmente os objetos a enviar e coloca no seu lugar o correio acabado de chegar.

Apenas duas vezes, quando havia cestos de mantimentos ou outras grandes encomendas a entregar, fomos travados por criadas que esperavam — cuja nacionalidade não me considero antropologicamente qualificado para determinar.

Mudámos de cavalos duas vezes e almoçámos uma vez — mas, por favor, não me perguntem como era o almoço!

Chegámos ao Observatório, no alto, por volta da uma e meia.

Estavam presentes apenas os astrónomos mais jovens, sob a responsabilidade do Dr. Tucker, porque o Diretor Campbell e os mais velhos já se encontravam em Espanha a preparar o eclipse total do Sol.

Como nessa altura ainda tinha intenção de o observar pessoalmente, perguntei ao Dr. Tucker onde seria visto o eclipse.

— Em Daroca-Ateca-Almazán — respondeu.

Fiquei um pouco alarmado e disse involuntariamente que aquilo era

> **ein spanisches Dorf**

— isto é, grego para mim.

Respondeu calmamente que era, de facto, uma aldeia espanhola a nordeste de Madrid.

O nome não me causou impressão muito favorável; Espanha começou a parecer-me um pouco estrangeira.

Mostraram-me todos os recursos deste observatório magnificamente equipado, que podem ser utilizados da forma mais proveitosa graças à sua posição favorável.

O objeto mais notável é a gigantesca lente de 28 polegadas polida por Alvan Clark — limitam-se a chamar-lhe «*the big glass*» —, com a qual foi realizada uma das descobertas astronómicas mais interessantes dos tempos recentes: as duas luas de Marte.

No interior do enorme pilar que sustenta o telescópio encontra-se enterrado o cidadão Lick, que mandou construir todo o observatório com recursos próprios.

Não será isto idealismo?

Consigo ler-lhe o pensamento.

Certamente sabia que lhe seria indiferente onde repousariam os ossos, mas queria dar ao mundo uma indicação impressionante daquilo que deveria constituir o objetivo final de um milionário.

Declaro: comprou a imortalidade com a sua riqueza.

Se eu fosse poeta, gostaria de descrever o encontro de Schiller e Lick no Céu com o título **«***Dois idealistas***»**.

Schiller põe a Sabedoria a dizer à Riqueza:

> **«Não preciso de ti.»**

Lick demonstra o contrário.

Evidentemente, a emoção que se obtém do dinheiro é apenas uma alegria de segunda categoria; o amor obtido através do dinheiro nem sequer é de terceira.

Contudo, um piano Steinway, um violino Amati, um Böcklin e agora também a imortalidade podem ser obtidos com dinheiro.

Neste ponto desejo contar outra história relacionada com idealismo e ganhar dinheiro.

O grande físico americano Rowland proferira um discurso afirmando que os académicos não deveriam esforçar-se por ganhar dinheiro.

Um ano mais tarde adoeceu, foi examinado por um médico e soube que teria, no máximo, três anos de vida.

Tinha mulher e quatro filhos ainda sem sustento assegurado.

No conflito das lealdades, venceu o amor pela família.

Inventou uma teleimpressora, patenteou-a e reuniu uma fortuna de 200 000 dólares para a viúva; de facto, morreu pouco depois.

Entregou a vida ao próprio princípio, contudo.

Gentil leitor, sabe o que mais admiro em Rowland?

O facto de ter uma invenção tão lucrativa já preparada.

Que também ele possa apertar a mão de Schiller no Céu!

Os comerciantes americanos são decididamente realistas quando se trata de ganhar dinheiro.

Assim aconteceu que um empresário muito inteligente, a quem expliquei o objetivo da minha visita, simplesmente não conseguia

compreender por que razão viajara até São Francisco quando os meus rendimentos apenas cobriam as despesas de viagem.

Eu ficara parado, sonhando acordado, diante do pilar que sustenta o telescópio e guarda na base os ossos do Sr. Lick.

Depois continuámos através de todas as secções do observatório.

Aqui faz-se o melhor uso possível de uma grande riqueza de material.

Cada região do céu possui o seu próprio armário e, dentro destes, cada estrela tem a sua própria gaveta, para que todas as observações possam ser rapidamente localizadas e utilizadas.

O conteúdo do arquivo cresce muito depressa.

Não admira que o tempo passe rapidamente para os astrónomos neste retiro de montanha.

É evidente que também aí existem bonitas senhoras astrónomas.

À noite, depois de observar Marte através do grande telescópio, enorme e brilhante, quase como a face da Lua, iniciei o regresso ao vale.

O mais notável da viagem foi a linha de demarcação do nevoeiro.

Tínhamos as estrelas acima e a névoa abaixo, como um mar liso.

De repente, a carruagem entrou no nevoeiro, as estrelas desapareceram e a luz das lanternas só penetrava uma curta distância à frente.

O dia seguinte — domingo — foi ocupado com uma visita a San José, mas regressei à tarde a Berkeley, para dispor de bastante tempo para dormir e preparar as aulas.

A minha excursão do domingo seguinte não foi menos interessante: uma visita às estâncias balneares de Monterey, Pacific Grove e Santa Cruz.

Já antes tinha ido de São Francisco até tão longe para desfrutar da vista do grande oceano. Desta vez tive oportunidade de admirar longamente as costas recortadas por falésias e as ondas dançantes do Pacífico.

Mas, mais do que tudo isso, aquilo que mais me interessou foi uma pequena casa em Pacific Grove onde o Professor Löb possui o seu laboratório.

Que enorme diferença existe entre as gigantescas fábricas da indústria e as oficinas da ciência!

Como são imponentes os colossais vapores transatlânticos! Depois de se fazer várias viagens neles, torna-se evidente que os oficiais, engenheiros e marinheiros executam sempre as mesmas tarefas. Nos alojamentos dos passageiros, as mesmas pessoas falam das mesmas coisas, estendem-se nas mesmas espreguiçadeiras e apontam, com os mesmos binóculos, para os mesmos alvos no convés superior.

Massas enormes — mas nem um pensamento novo!

Admito que, na ciência, muitas coisas foram alcançadas através do desenvolvimento em grande escala — vimos isso no Observatório Lick —, mas as realizações verdadeiramente grandes — evidentemente, o nosso Ministro da Educação não deveria ouvir isto — são sempre produzidas com os meios mais modestos.

Deve constituir uma enorme realização controlar a despesa de milhões em benefício de uma grande nação, vencer batalhas à frente de centenas de milhares de pessoas.

Para mim, contudo, parece ainda mais importante descobrir verdades numa sala modesta, com recursos modestos — verdades que permanecerão como fundamento do nosso conhecimento quando a memória dessas batalhas só puder ser preservada laboriosamente nos livros de história.

De toda a cultura grega e romana, o que permanece ainda hoje vivo e possui ainda mais utilidade e influência do que antes?

Os guerreiros de Maratona foram superados em Vionville e Liaoyang.

As pessoas que leem Homero ou Sófocles por prazer estão a desaparecer, mas o teorema de Pitágoras e o princípio de Arquimedes são verdadeiramente imortais.

Estas são as minhas opiniões em geral; até que ponto podem aplicar-se especificamente a Pacific Grove só os desenvolvimentos futuros o mostrarão.

A descoberta aí realizada causou-me grande embaraço alguns anos antes, quando ainda era recente.

Cheio de entusiasmo, expliquei-a numa reunião social, sem sequer imaginar que algo tão factual, sem qualquer intenção de provocar sentimentos lascivos — e, na realidade, incapaz de o fazer — pudesse ser considerado impróprio.

O primeiro indício foi a partida súbita e bastante ostensiva da senhora que estava sentada ao meu lado à mesa.

Mais tarde, essa mesma senhora cantou uma canção muito duvidosa de Aletter.

Não consegui evitar dizer que me surpreendia que essa canção fosse considerada apropriada e o meu tema não.

— Sim — respondeu a senhora —, nós não compreendemos o seu tema.

E eu respondi involuntariamente:

— Mas compreendem Aletter.

Esta é uma das nossas velhas hipocrisias, às quais os abstémios pretendem acrescentar outra.

Terei de escolher cuidadosamente as palavras para tornar claro o objeto das investigações de Löb sem ofender ninguém.

Durante muito tempo acreditou-se que todos os compostos químicos encontrados nos organismos vivos — os chamados compostos orgânicos — só podiam ser produzidos através de uma força especial: a força vital.

Hoje sabemos que numerosos compostos orgânicos podem ser sintetizados a partir dos respetivos elementos químicos através de reações químicas comuns, sem qualquer vestígio de força vital.

Muitas pessoas acreditam, contudo, que a própria vida é algo especial, completamente separado dos processos químicos que a acompanham, e que os efeitos específicos da vida jamais poderão ser produzidos pelo inanimado.

Esta opinião está certamente longe de ter sido refutada pelas investigações de Löb, mas foi acrescentado um novo peso ao prato da balança que lhe é desfavorável.

É bem conhecido que existem géneros animais nos quais o óvulo feminino pode, em determinadas circunstâncias, desenvolver-se sem fecundação — partenogénese.

Löb trabalhava agora com géneros animais nos quais isso nunca acontece — ouriços-do-mar e estrelas-do-mar — e demonstrou que as reações habitualmente produzidas nos seus óvulos pelo esperma masculino também podem ser provocadas por ácidos completamente inanimados, de modo que óvulos submetidos aos efeitos de ácido carbónico, ácido butírico ou ácido valérico podem, em condições apropriadas, desenvolver-se exatamente da mesma maneira que óvulos normalmente fecundados.

É fácil perceber a importância da descoberta de que um processo anteriormente considerado consequência de uma ação vital específica pode igualmente ocorrer através de reagentes puramente químicos.

Se isto for verdade não apenas para os ouriços-do-mar, mas também para formas superiores de vida, incluindo o ser humano, que revoluções sociais resultarão daí!

Uma emancipação feminina como nem sequer sonharam as sufragistas de hoje.

Os homens tornar-se-ão simplesmente supérfluos; um pequeno frasco contendo substâncias químicas cuidadosamente misturadas substituí-los-á por completo.

Será possível organizar a hereditariedade sobre uma base muito mais racional do que atualmente, quando está sujeita a tanto acaso.

Não demorará até alguém descobrir que mistura produz rapazes, qual produz raparigas e, como os primeiros serão completamente desnecessários, criar-se-ão apenas alguns exemplares para os jardins zoológicos.

Evidentemente, nessa altura o vinho também será supérfluo.

De Pacific Grove segui para a estância de Santa Cruz, particularmente notável pelo facto de grande parte dos visitantes não ficar alojada em casas, mas em tendas de lona com minúsculas janelas de linho, dispostas como pequenas casas de férias.

Outros ficam em pequenas cabanas de madeira construídas sobre barcos, que podem ser remados pelas baías pouco profundas e pelos estuários dos rios.

Em toda a parte me impressionou o reduzido tamanho das casas, quase todas construídas em madeira.

Em Berkeley existem muitas casas que me fazem lembrar as dos arredores de Graz pertencentes aos *Schnitzelbauer* — pequenos

proprietários habilidosos em carpintaria —, construídas por eles próprios com tábuas de madeira nos seus pequenos terrenos e ornamentadas com entalhes.

Noutra ocasião fui ver as chamadas *big trees*, com milhares de anos.

Encontra-se em exposição o cepo de uma árvore morta, cujos anéis permitem determinar exatamente quantos anos tinha.

Esqueci-me da resposta.

Os restantes dias — excluindo sábado e domingo — eram dedicados ao trabalho, mas não completamente desprovidos de diversão.

Realizaram-se vários encontros sociais, incluindo dois bastante formais.

Num deles, um colega que vinha buscar-me avisara antecipadamente que deveria usar traje de noite, demonstrando uma preocupação verdadeiramente inglesa com a correção.

Quando entrou, exclamei:

— Não estou esplêndido?

Mas não, infelizmente!

Esquecera-me de engraxar os sapatos.

O meu colega sabia exatamente o que fazer.

Levou-me à cave, tirou o casaco, o colete e os punhos, encontrou num armário o equipamento necessário e engraxou-me os sapatos com grande perícia.

Depois bebeu do copo de onde anteriormente deixara cair água sobre a graxa.

Americano!

Também não faltavam mulheres no círculo social.

As mulheres dos professores de Berkeley juntavam-se aos conferencistas visitantes, bem como a mulher do proprietário [de Cloyne Court] e as suas encantadoras filhas — uma das quais cantava maravilhosamente — e outras amigas.

Encontrava-me frequentemente nesta companhia e fui atingido por outra doença ainda não mencionada: *versite*.

Como já descrevi os meus outros males, tentarei também dar uma ideia deste.

Segue-se um dos seus produtos:

> **À minha mulher**
>
> **An meine Frau**
>
> **Soll ich mit fremden Fraun in der Fern mich nicht unterhalten?**
> **Sind sie von Allem, was hier, dir denn am ähnlichsten nicht?**
> **Oft schon küßt' ich dein Bild auf Pappe: Oh so verzeihe,**
> **Wenn ich dein Bild auch geküßt, fand ichs in Fleisch und in Blut!**
> **Zudem bin Theoretiker ich von der Zeh' bis zum Scheitel**
> **Und so vertrau daß ich auch nur theoretisch geküßt.**
>
> **Não hei de eu divertir-me, em terras distantes, com mulheres desconhecidas?**
> **De tudo aquilo que aqui encontro, não são elas o que mais se parece contigo?**
> **Tantas vezes beijei já a tua imagem em cartão; perdoa-me, pois, se, depois de beijar a tua imagem, também a encontrei em carne e osso!**
> **Além disso, sou teórico dos pés à cabeça, por isso acredita que também só teoricamente beijei.**
>
> **Portanto, peço desculpa por todos os lados — também pelos beijos.**

Não passaram de uma necessidade poética.

Gostaria de ver o homem capaz de produzir um poema contendo apenas passeios amigáveis, conversas, ténis e música!

As mulheres da Califórnia são notavelmente grandes e de constituição robusta e, como o crescimento dos seus bigodes muitas vezes pouco deixa a desejar, tive de concordar com um colega quando afirmou:

— Não acha que as mulheres americanas são um pouco masculinas?

Por outro lado, recusou concordar comigo quando respondi:

— E os homens um pouco femininos?

Esta última observação só é verdadeira relativamente à falta de barba; quanto ao resto, revelam a sua masculinidade através de vontades fortes, coragem, espírito empreendedor e força de caráter.

Entre os acontecimentos que introduziram variedade nos dias de semana esteve a visita do Secretário da Guerra americano, que seguia para as Filipinas via São Francisco.

Supostamente, Miss Roosevelt fazia parte da comitiva, mas não consegui vê-la.

O Secretário da Guerra participou numa reunião pública na grande plantação de carvalhos-da-Califórnia pertencente à Universidade de Berkeley.

Deveriam ter ouvido a ingénua franqueza, vivacidade e entusiasmo dos discursos!

Apenas um exemplo.

Depois de uma curta intervenção, o Presidente de Berkeley apresentou o Secretário da Guerra com estas palavras:

> **«Este é o Sr. Taft! Um bom Secretário da Guerra, um bom cidadão e, acima de tudo, em todos os aspetos, *ein guter, alter Kerl*.»**

Em inglês isto soa ainda mais familiar:

> *a good old fellow*.

Sim, a América ainda alcançará grandes feitos.

Acredito nesta nação, mesmo depois de a ter visto ocupada numa atividade em que não se destaca: integrar e diferenciar num seminário de física teórica.

Aí comportavam-se mais ou menos como eu quando salto valas e subo penosamente os montes, tão numerosos no campus de Berkeley.

Finalmente chegou a noite em que ouvi pela última vez as vozes cantaroladas das empregadas de óculos.

Quando terminei de cortar a última omeleta, um colega perto de mim examinou os pedaços com olhar de falcão e observou que restava meio minuto para cada pedaço.

Depois o caminho de ferro apoderou-se de mim e arrastou-me consigo, primeiro até Portland — duas noites no comboio.

Embora uma exposição aí me tentasse, segui diretamente para Livingston — mais duas noites no comboio.

A viagem era belíssima, se ao menos não durasse tanto tempo!

A vista mais magnífica foi o Monte Shasta, com o alto cume coberto de neve erguendo-se acima de vegetação subtropical.

Passámos por muitos lagos rodeados de montanhas e cercados de florestas, que fazem o Grundlsee e o Attersee parecer insignificantes.

Não existem casas nas margens; nem sequer sei se todos possuem nome.

Nada direi acerca do Parque de Yellowstone.

É uma maravilha e duvido que exista outro igual em qualquer parte.

Leiam sobre ele no *Baedeker*, vejam boas imagens ou, melhor ainda, visitem-no realmente, se tiverem tempo suficiente, dinheiro e boa disposição.

Não façam o que eu fiz.

Vão no início de junho, quando o calor não é tão intenso, e dediquem-lhe quinze dias — ou, melhor ainda, um mês — para poderem ver tudo calmamente e passar do espanto ao verdadeiro prazer.

Sobrecarregara-me com demasiadas coisas boas para fazer.

Agora teria ainda outras quatro noites no comboio, e a minha capacidade de desfrutar estava tão esgotada como a provisão de roupa limpa.

Além disso, havia o calor terrível.

Tinha constantemente uma toalha na mão para limpar o suor; felizmente, nos comboios americanos há sempre toalhas de mão em abundância.

Agora compreendo o que significa *sweat-rag*.

Além disso, os americanos gostam de selar hermeticamente as carruagens ferroviárias, não por medo das correntes de ar — que desconhecem —, mas para evitar a fuligem.

Nesta linha não existem agradáveis vagões panorâmicos na parte traseira, onde há menos fuligem.

Certa vez deixei durante algum tempo aberta a janela do meu compartimento, situado mais à frente, e fiquei tão negro que não me surpreenderia se, no próximo século, algum académico formulasse a hipótese de que os negros se tornaram tão negros por terem sido sempre empregados como trabalhadores ferroviários.

Os problemas de estômago regressaram neste ponto.

É possível obter vinho no vagão-restaurante, mas de má vontade e apenas depois da refeição, quando a maioria dos clientes — sobretudo as senhoras — já saiu.

As primeiras coisas que trazem são um copo de água gelada e uma tira de papel onde tudo aquilo de que se necessita deve ser imediatamente escrito.

Demora uma eternidade até o papel ser retirado e depois temos de ficar diante da água gelada com a garganta seca.

Cedi à tentação — os anjos também teriam caído — e bebi um pouco do veneno.

Depois, subitamente, deixei de conseguir obter vinho.

A explicação foi esta: todo o Estado do Dakota do Norte é seco e nenhum vinho pode ser vendido enquanto o comboio o atravessa.

— Que me importa o Dakota do Norte? — protestei. — Só quero chegar a Viena. Por mim, podem levar-me pelo Pfefferland*.

— Ah, por aqui cultiva-se muito pimento — responderam.

Meu Deus!

Neste país até as nossas melhores maldições ficam estragadas.

Naturalmente, com gorjetas e outras coisas lá consegui obter vinho, mas tinha de ser pago clandestinamente e não podia ser incluído na *bill of fare*.

As autoridades ferroviárias americanas normalmente só acrescentam uma nova carruagem quando as outras estão cheias; apesar disso, os comboios são sempre enormemente compridos.

As carruagens individuais possuem nomes como navios, pois, caso contrário, os passageiros perder-se-iam completamente.

Viajei consecutivamente no *St. Jesabel*, *Pembina* e *Vernedal*.

Estavam cheias de pessoas de todas as nacionalidades, muitas vezes vestidas com pouca roupa devido ao calor terrível.

---

* Das Land, wo der Pfeffer wächst, isto é, Jericó, algures muito longe.

Um bebé permaneceu completamente nu sobre o assento de veludo durante todo o tempo e fez-me lembrar o Menino Jesus, que evidentemente nunca viajou num Pullman.

Quis dizer isso à mãe como elogio, mas como tudo soa horrível em inglês:

> **«ä de tscheild tschises kreist!»**

É uma sorte eu não ter nascido inglês.

Nunca teria conseguido arranjar noiva.

Como se pode imaginar, eu ficava bastante embaraçado quando chegava a hora de uma declaração amorosa.

> **«Aquele entra como se tivesse de entrar numa sala de aula», diz Mefistófeles.**

De facto, se apenas tivesse de fazer uma coisa tão simples como entrar numa sala de aula, se diante de mim estivessem apenas as senhoras Física e Metafísica!

Mas diante de mim estava uma jovem encantadora.

O caminho era difícil, mas, ao chegar ao *punctum saliens*, a sabedoria e o bom gosto dos nossos antepassados ajudaram-me,

pois encontraram a palavra mais bela para o mais nobre dos sentimentos:

> *Liebe*.

Tal como quando toquei o Steinway, deixei de controlar a língua; as palavras arrastaram-me consigo e alcancei o êxito.

Se tivesse de dizer a mesma coisa em inglês:

> «Ei lowff ju»,

a noiva escolhida teria fugido como galinhas diante do tirolês de papo, enquanto este pára para recuperar o fôlego ao tentar apanhá-las.

Esta colorida variedade de viajantes tem de ser acomodada durante a noite.

A disposição dos vagões-cama americanos é a seguinte: um corredor bastante estreito percorre o centro da carruagem; de ambos os lados existem bancos estofados com espaço para duas pessoas.

Cada viajante é encaminhado para um desses bancos.

À noite, cada par de bancos frente a frente do mesmo lado do corredor transforma-se em beliches de dois níveis, separados do corredor por cortinas.

As camas ficam dispostas longitudinalmente, no mesmo sentido em que o comboio se desloca.

É possível reservar dois beliches só para nós — um compartimento inteiro —, mas custa o dobro.

Como não existem gavetas, a roupa de dormir, os chinelos, etc., têm de ser colocados numa pasta que o empregado deposita depois sobre a cama.

Toda a gente tem de se despir atrás da cortina, encontrar um lugar algures na própria cama para a roupa e a pasta e depois dormir sem sufocar.

Cada espaço de dormir possui apenas um pequeno orifício de ventilação coberto por rede fina que dá para o exterior e, com tempo quente, tornava-se tão abafado que dormia em pêlo, poupando-me ao trabalho de desfazer a mala.

Certa vez deixei uma janela inteira aberta durante a noite; quando me levantei na manhã seguinte, o empregado negro tratou-me por:

> **«Brother.»**

Para evitar perder o relógio, a carteira, os óculos, etc., colocava o chapéu na rede larga da bagagem — o único espaço de arrumação de todo o compartimento — e punha lá dentro todos os objetos pequenos.

O empregado negro pendurava sempre o meu chapéu a uma altura inacessível quando fazia as camas, e era cómico ver como ficava perplexo por eu precisar do chapéu na cama.

O momento mais crítico é aquele em que os bancos são transformados em camas.

É impossível permanecer sentado porque as camas ainda não estão prontas.

Fujo para a casa de banho, mas aí um passageiro está ocupado a escovar nuvens de pó da roupa, enquanto outro lança água em todas as direções ao lavar-se.

Tento chegar ao vagão-salão — que, diga-se de passagem, nem todos os comboios possuem.

O único problema é que teria de atravessar sete ou oito carruagens já preparadas para a noite, com as cortinas fechadas.

Essas cortinas estão vivas: um braço, uma perna ou alguma coisa mais macia desfere um golpe em quem passa, saindo do esconderijo de cada beliche.

Além disso, estamos constantemente a tropeçar na bagagem que invade o chão.

Finalmente encontro espaço num compartimento que ainda conserva os bancos.

Do outro lado do corredor já existe uma cama, cujas cortinas se movem constantemente.

Há realmente alguma verdade no conceito da *Eterna Mulher*.

Quando peço numa sala de aula vienense que levantem a mão, as estudantes são a única parte do público que consigo ver, mas reconheço imediatamente todas as mãos femininas.

Estava, portanto, convencido de que aquela cortina escondia membros femininos.

Por fim, a cortina enfunou quando a ocupante fez um movimento descuidado enquanto se despia, e vi que tinha razão.

De manhã evitava grande parte do desconforto graças ao hábito de me levantar cedo.

Assim conseguia vestir-me e lavar-me sozinho e depois gritava para aqueles que abriam caminho até à casa de banho uma frase do *Entführung*, de Mozart, já citada por Bismarck:

> **«Para trás comigo, tendes de vos levantar cedo.»**

No final estava tão cansado, em consequência do calor, da fuligem, do estômago perturbado e da sede, que não só decidi renunciar ao eclipse do Sol como tentei fazer a ligação com o *Kaiser Wilhelm II*, que me levaria para casa o mais rapidamente possível.

Acabara de começar uma greve de telegrafistas, com o resultado de estarmos seis horas atrasados.

Fiquei furioso, mas o comportamento fleumático dos americanos era inacreditável.

Olhavam para o homem enfurecido quase com pena, como se dissessem para si próprios que o pobre coitado imaginava que a fúria iria ajudar.

No meu caso, o revisor limitou-se a dizer:

> **«Não queremos arriscar uma colisão.»**

Em Chicago tinha apenas doze minutos e precisava de ir da Canal Street Union Station até à Nickelplate Station.

Carregado com bagagem, corri sem rumo para um lado e para o outro.

Duas pessoas a quem pedi informações não responderam.

Uma jovem reparou e perguntou-me encantadoramente o que desejava.

Não conseguiu dar-me indicações — talvez nem sequer tivesse compreendido a pergunta —, mas apontou-me um polícia que, na agitação, eu não reparara, apesar do tamanho.

Quando lhe gritei, do fundo do coração, e não como lisonja vazia:

— É um anjo!

reparei que era exatamente igual ao anjo da guarda do *pozzo di Verona*.

Por que razão deverá a crença em anjos da guarda ser pura fantasia?

Como cabe uma atmosfera de conto de fadas nos átrios da Canal Street Union Station, em Chicago?

Passei, então, do anjo da guarda para o guardião da ordem, que rapidamente me deu as instruções necessárias, permitindo-me chegar à outra estação a tempo.

Em Nova Iorque tive outra surpresa.

O belo cais que ligava o caminho de ferro ao ferry tinha ardido e tive de tropeçar sobre pedaços de madeira carbonizada, ainda carregado com a bagagem.

Apesar de todos estes obstáculos, cheguei a tempo ao *Kaiser Wilhelm II*.

Como me subiu o ânimo quando eu e toda a minha bagagem estávamos finalmente a bordo!

> Stimmet an die frohen Lieder,
> Denn dem väterlichen Herd
> Ist das Schiff nun zugekehrt
> Und zur Heimat geht es wieder.
>
> Entoai canções alegres,
> Pois o navio volta-se agora
> Para o lar paterno
> E ruma de novo à terra natal.

Fizemos a viagem de regresso com um tempo soberbo.

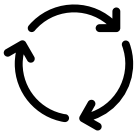
A excelente comida de bordo restituiu por completo a saúde ao meu estômago.

Não bebi uma única gota de água e pouca cerveja, mas bastante nobre *Rüdesheimer*.

Esta é a grande vantagem de um navio: se cambaleamos um pouco, todos atribuem isso à ondulação.

Resta apenas a insignificante viagem ferroviária de Bremen a Viena, um elegante percurso numa carruagem vienense — e estou novamente em casa.

Uma viagem destas oferece experiências interessantes e gloriosas: a Califórnia é bela, o Monte Shasta magnífico, o Parque de Yellowstone maravilhoso, mas, de longe, a parte mais encantadora de toda a viagem é *o momento de regressar a casa*.



Observações:

1. Boltzmann comete vários erros factuais; por exemplo, Berkeley era irlandês, não inglês. O Teatro Grego Hearst baseia-se no anfiteatro de Epidauro, e não no de Atenas. A «Universidade de Berkeley» deveria ser a Universidade da Califórnia.

2. O material adicional destinado a auxiliar a tradução é apresentado entre parênteses retos.

3. Os parênteses curvos foram utilizados por Boltzmann no original.

4. As aspas em torno de palavras inglesas indicam que o próprio Boltzmann utilizou essa(s) palavra(s) em inglês.

5. A palavra ou expressão alemã original foi incluída sempre que o trocadilho ou expressão idiomática não é traduzível.

6. As citações não foram traduzidas.

APÊNDICES

Estes apêndices são identificados por uma numeração dupla, *n.m*. O primeiro número indica o capítulo a que cada apêndice se refere; o segundo, o número do apêndice relativo a esse capítulo em particular. As referências são apresentadas juntamente com as do capítulo correspondente.

Apêndice 3.1

Cálculo da Pressão num Gás Rarefeito

Seja P um ponto na parede de um recipiente que contém um gás em estado de equilíbrio. Sem perda de generalidade, podemos admitir que a parede é plana. Tomemos o eixo x segundo a direção normal à parede, apontando para a própria parede.

Então, uma molécula de massa m que atinge a parede com velocidade $\boldsymbol{\xi}$, cujas componentes são $\boldsymbol{\xi_1, \xi_2, \xi_3}$, com $\boldsymbol{\xi_1 > 0}$, transferirá para a parede uma quantidade de movimento $\boldsymbol{m\xi_1}$; e uma molécula que ressalta da parede com velocidade $\boldsymbol{\xi}$, cujas componentes são $\boldsymbol{\xi_1, \xi_2, \xi_3}$, com $\boldsymbol{\xi_1 < 0}$, transferirá para a parede uma quantidade de movimento $\boldsymbol{m|\xi_1|}$.

Se construirmos um cilindro sobre uma porção da parede de área $\boldsymbol{\Delta S}$, com lado $\boldsymbol{\xi \Delta t}$ — Fig. A3.1 —, todas as moléculas com velocidade $\boldsymbol{\xi}$ contidas nesse cilindro atingirão, ou terão atingido — consoante o sinal de $\boldsymbol{\xi_1}$ —, essa porção da parede durante um intervalo de tempo $\boldsymbol{\Delta t}$.

Como o volume do cilindro é $\boldsymbol{|\xi_1| \Delta t\, \Delta S}$, concluímos que, se todas as moléculas possuíssem velocidade $\boldsymbol{\xi}$, a quantidade total de movimento transferida para a parede no tempo $\boldsymbol{\Delta t}$ seria

$\boldsymbol{n}(|\boldsymbol{\xi_1}|\boldsymbol{\Delta t}\,\boldsymbol{\Delta S})(\boldsymbol{m}|\boldsymbol{\xi_1}|) = \boldsymbol{nm\xi_1^2\Delta S}\,\boldsymbol{\Delta t}$, onde n representa o número de moléculas por unidade de volume.

Se as moléculas possuírem velocidades diferentes, devemos calcular uma média sobre a sua distribuição de velocidades e obtemos $\boldsymbol{nm\overline{\xi_1^2}\Delta S}\,\boldsymbol{\Delta t}$, onde a barra superior indica o valor médio de uma quantidade.

A transferência de quantidade de movimento é igual ao impulso exercido sobre a área $\boldsymbol{\Delta S}$ durante o tempo $\boldsymbol{\Delta t}$; portanto, a parede exerce sobre o gás uma força por unidade de área $\boldsymbol{nm\overline{\xi_1^2}}$ e, consequentemente, o gás exerce a mesma força sobre a parede.

Para prosseguirmos, necessitamos neste ponto de uma hipótese de simetria: se o gás se encontra em equilíbrio estatístico num recipiente macroscopicamente em repouso, todas as componentes da velocidade possuem a mesma distribuição de probabilidade e, portanto,

(A3.1)

$$\overline{\xi_1^2} = \overline{\xi_2^2} = \overline{\xi_3^2}$$

Assim,

(A3.2)

$$3\overline{\xi_1^2} = \overline{\xi_1^2} + \overline{\xi_2^2} + \overline{\xi_3^2} = \overline{\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2} = \overline{|\xi|^2}$$

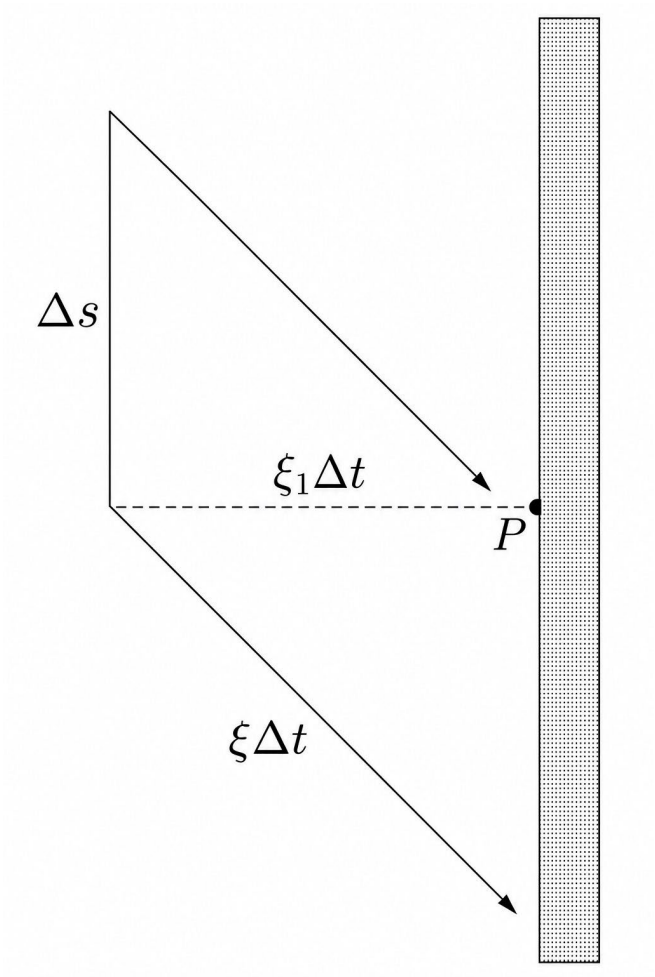


Fig. A3.1. Cálculo da pressão exercida por um gás sobre uma parede.

e a força por unidade de área, que não é senão a pressão p do gás, será dada por

(A3.3)

$$p = \frac{1}{3} nm\overline{|\xi|^2}.$$

Interrompamos por um momento o tratamento matemático para comentar dois aspetos do cálculo realizado até aqui que poderão deixar alguns leitores perplexos.

O primeiro ponto destina-se àqueles que nunca viram este cálculo ou que já o esqueceram. Por que razão aparece o quadrado de $\boldsymbol{\xi_1}$ no cálculo da troca de quantidade de movimento entre a parede e o gás, se a quantidade de movimento é proporcional à velocidade e não ao seu quadrado?

A resposta é muito simples: não estamos a calcular a quantidade de movimento, mas o *fluxo de quantidade de movimento*.

Com efeito, o quadrado resulta do produto de dois fatores, cada um proporcional à componente de velocidade $\boldsymbol{\xi_1}$: um deles fornece a quantidade de movimento de cada partícula; o outro, o fluxo de partículas, isto é, o número de partículas que atingem a superfície, claramente proporcional a $\boldsymbol{\xi_1}$.

É desta forma que surge o quadrado.

O segundo comentário destina-se àqueles que já viram este argumento e se lembram dele, pelo menos vagamente.

Em quase todos os livros afirma-se que a troca de quantidade de movimento por partícula é $\boldsymbol{2m|\xi_1|}$, e aqui parece faltar o fator 2.

Trata-se de um ponto bastante subtil.

O argumento habitual admite que as moléculas são refletidas especularmente pela parede e, portanto, cada partícula que atinge a parede transportará uma quantidade de movimento $\boldsymbol{m|\xi_1|}$, mas,

devido ao efeito de recuo, trocará uma quantidade de movimento duas vezes superior.

Depois calcula-se a média apenas sobre as partículas que chegam à parede.

Aqui evitamos utilizar qualquer hipótese — não física — de reflexão especular e, por isso, contamos a troca de quantidade de movimento de maneira ligeiramente diferente, porque fazemos a média tanto sobre as moléculas que chegam como sobre as que partem.

Cada uma delas transporta uma quantidade de movimento $\boldsymbol{m\xi_1}$ na direção normal à parede, mas essa quantidade de movimento terá sinais opostos para as moléculas que chegam e para as que partem.

O fluxo de partículas ocorre igualmente em direções opostas, de modo que, no final, obtemos um quadrado — independente do sinal.

O fator 2 não se perde, porque a mesma molécula será contada duas vezes: uma vez como partícula que parte e outra como partícula que chega.

Este ponto é bastante subtil, e aconselhamos o leitor a refletir sobre ele, porque uma boa compreensão desta questão o ajudará no capítulo seguinte, onde serão efetuados cálculos mais complicados, mas conceptualmente análogos.

Prossigamos agora com as nossas considerações.

Se V é o volume do gás e N o número total de moléculas, então, multiplicando a última equação por V, e uma vez que $\boldsymbol{nV = N}$, obtemos

(A3.4)

$$pV = \frac{1}{3} Nm\overline{|\xi|^2} = \frac{2}{3} Me,$$

onde e é a energia cinética por unidade de massa e M a massa total.

Assim, o produto da pressão pelo volume depende apenas do número de moléculas e da energia cinética média de uma molécula.

Mas, segundo uma lei empírica — a lei de Boyle (1660) e Mariotte (1676) —, a temperatura constante, o produto da pressão pelo volume de uma determinada quantidade de gás ideal é constante.

Vemos que esta lei é reproduzida se fizermos a hipótese razoável — que pode ser formulada de maneira a parecer quase equivalente a uma definição da temperatura de um gás rarefeito segundo a teoria cinética — de que a energia cinética média e depende apenas da temperatura absoluta T.

Com efeito, se tivermos em conta a relação que combina a lei de Boyle–Mariotte com a de Gay-Lussac e Charles,

(A3.5)

$$pV = MRT,$$

onde R é a constante do gás, concluímos que

(A3.6)

$$e = \frac{3}{2}RT.$$

Observemos que R é constante para um determinado gás, mas está relacionada com a massa molecular através de $\boldsymbol{R = k/m}$, onde k é a constante de Boltzmann, $\boldsymbol{k = 1,38 \times 10^{-23} J/K}$; isto resulta da consideração de uma mistura de dois gases diferentes no mesmo recipiente [3].

Encontramos aqui, pela primeira vez, a constante de Boltzmann k.

Observemos que Boltzmann nunca a utilizou.

O primeiro cientista a utilizar k foi Planck — ver Capítulo 12.

A razão pela qual Maxwell e Boltzmann podiam dispensar esta constante é o facto de ela não possuir um significado profundo e de a sua utilização poder ser evitada em considerações puramente teóricas.

Essencialmente, trata-se de uma constante útil para converter unidades.

Poderíamos medir as temperaturas em unidades de energia — joules — e então k poderia ser tomado como igual à unidade ou, digamos, a $2/3$.

Se quisermos manter o kelvin como unidade de temperatura, então necessitamos de k.

Aparentemente, no século XIX isto era considerado apenas o último passo de um cálculo, não merecendo publicação num artigo científico.

No início do século XX, contudo, tornou-se evidente que esta constante aparentemente inocente era essencial para determinar com precisão o valor da constante de Avogadro, isto é, o número de moléculas existente numa mole de gás.

Não surpreende, portanto, encontrar num artigo pouco conhecido de Einstein [30], escrito em 1904, uma secção intitulada *«Sobre o significado da constante κ na energia cinética atómica»*, onde κ corresponde a metade da constante de Boltzmann.

Einstein estava a passar do estudo dos fundamentos estatísticos da termodinâmica para a determinação das constantes atómicas.

Continuava a debater-se com problemas que viriam a conduzi-lo ao seu artigo fundamental sobre o movimento browniano em 1905 — ver Capítulo 12.

Nessa altura, investigava o significado de k e a possibilidade de a medir.

Observemos ainda que tudo o que foi dito acima se aplica apenas a gases monoatómicos, bem representados por *esferas perfeitamente rígidas, lisas e elásticas*, e suficientemente rarefeitos para que, numa vizinhança da parede, possamos desprezar as colisões intermoleculares — relativamente às colisões com a parede.

Uma análise mais cuidadosa mostraria que o grau de rarefação necessário para que o argumento seja válido é tal que o produto da densidade numérica n pelo cubo do diâmetro molecular σ, $n\sigma^3$, é desprezável em comparação com a unidade.

Apêndice 4.1

A Equação de Liouville

Para obter a eq. (4.6) a partir da eq. (4.5) e, portanto, a equação de Liouville, podemos agora explorar o facto de o conjunto dos valores de $\boldsymbol{z} \in \boldsymbol{D}$ coincidir com o conjunto dos pontos $\boldsymbol{z_t}$ obtidos pela evolução temporal de $\boldsymbol{z_0}$, com $\boldsymbol{z_0} \in \boldsymbol{D_0}$, e mudar as variáveis de integração no primeiro membro de $\boldsymbol{z}$ para $\boldsymbol{z_0}$.

Obtemos

(A4.1)

$$\int_D P(z,t)\,dz = \int_{D_0} P(z_t,t)\,J\left(\frac{z_t}{z_0}\right) dz_0,$$

onde $\boldsymbol{J}(\boldsymbol{z_t}/\boldsymbol{z_0})$ é o determinante jacobiano das antigas variáveis relativamente às novas — que se verifica ser positivo; por continuidade, se não ocorrerem colisões, mas também na presença de colisões, como veremos abaixo.

A comparação das eqs. (4.4) e (4.5) do texto principal fornece, devido à arbitrariedade de D_0,

(A4.2)

$$P(z_t, t)J\left(\frac{z_t}{z_0}\right) = P_0(z_0).$$

Se admitirmos que nenhuma força atua sobre as moléculas, o jacobiano é igual à unidade.

Trata-se de um exercício simples, porque as velocidades não se alteram e cada vetor posição sofre uma translação que depende, na realidade, da velocidade correspondente, mas torna diferentes de zero apenas os elementos da matriz situados num dos lados da diagonal, enquanto os elementos da diagonal permanecem iguais a 1.

Se forças atribuídas atuarem sobre as moléculas, pode mostrar-se, de forma menos simples — ver, por exemplo, [10] —, que o resultado continua válido se as forças não dependerem da velocidade ou, caso dependam, se essa dependência for tal que a divergência relativamente à velocidade se anule — teorema de Liouville.

Devemos agora examinar o que acontece numa colisão.

Quando duas esferas colidem, devem verificar-se as leis de conservação da quantidade de movimento e da energia.

Assim, as velocidades das duas moléculas depois do impacto, $(\boldsymbol{\xi_1}, \boldsymbol{\xi_2})$, e antes do impacto, $(\boldsymbol{\xi_1'}, \boldsymbol{\xi_2'})$, satisfazem:

(A4.3)

$$\xi_1 + \xi_2 = \xi_1' + \xi_2'.$$

$$|\xi_1|^2 + |\xi_2|^2 = |\xi_1'|^2 + |\xi_2'|^2.$$

Introduzamos um vetor unitário n dirigido segundo $\boldsymbol{\xi_1 - \xi_1'}$.

Esta direção — ver Fig. A4.1 — bissecta as direções de $\boldsymbol{V = \xi_1 - \xi_2}$ e $\boldsymbol{-V' = -(\xi_1' - \xi_2')}$, e, portanto, $\boldsymbol{n = (x_1 - x_2)/|x_1 - x_2|}$ é o vetor unitário dirigido ao longo da linha que une os centros das esferas, uma vez que a variação da quantidade de movimento no momento do impacto entre duas esferas lisas deve estar dirigida ao longo dessa linha.

É um exercício simples verificar que as eqs. (A4.3) implicam

(A4.4)

$$\xi_1' = \xi_1 - n[n \cdot (\xi_1 - \xi_2)],$$

$$\xi_2' = \xi_2 + n[n \cdot (\xi_1 - \xi_2)].$$

Observemos que a velocidade relativa

(A4.5)

$$V = \xi_1 - \xi_2$$

Satisfaz

(A4.6)

$$V' = V - 2n(n \cdot V),$$

isto é, sofre uma reflexão especular no impacto.

Isto significa que, se decompusermos $\boldsymbol{V}$, no ponto de impacto, numa componente normal $\boldsymbol{V_n}$, dirigida segundo $\boldsymbol{n}$, e numa componente tangencial $\boldsymbol{V_t}$, situada no plano normal a $\boldsymbol{n}$, então $\boldsymbol{V_n}$ muda de sinal e $\boldsymbol{V_t}$ permanece inalterada numa colisão.

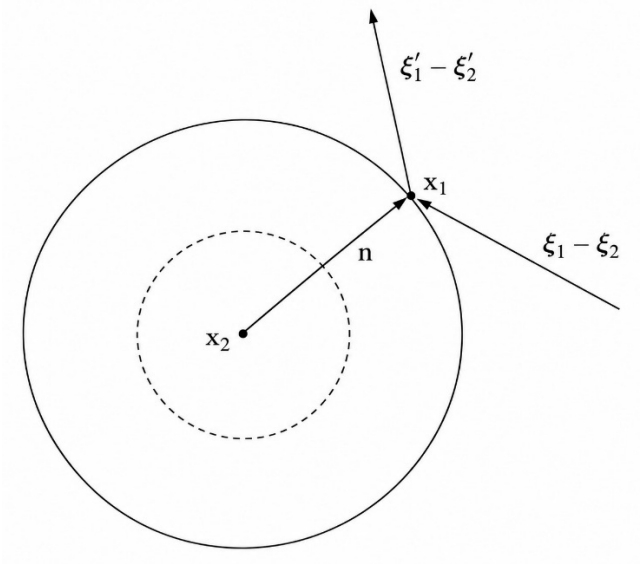


Fig. A4.1. O ângulo entre as velocidades relativas antes e depois do impacto é bissectado pela linha que une os centros das moléculas em colisão.

É agora fácil calcular o jacobiano das velocidades depois do impacto relativamente às velocidades anteriores.

A forma mais simples consiste em transformar primeiro cada conjunto de variáveis nas variáveis correspondentes $\boldsymbol{V}$ — velocidade relativa — e $\bar{\boldsymbol{\xi}} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{2}}(\boldsymbol{\xi_1} + \boldsymbol{\xi_2})$ — velocidade do centro de massa.

Vê-se facilmente que estas transformações lineares possuem jacobiano unitário.

A matriz jacobiana da transformação de $(\bar{\boldsymbol{\xi}}, \boldsymbol{V})$ para $(\bar{\boldsymbol{\xi}}', \boldsymbol{V}')$ é agora diagonal, se adotarmos componentes normais e tangenciais; difere da matriz identidade porque uma das entradas — correspondente à componente normal — é $-\mathbf{1}$ em vez de $\mathbf{1}$.

Assim, o jacobiano é $-\mathbf{1}$.

Precisamos agora do jacobiano das variáveis de posição depois do impacto relativamente às anteriores.

É claro que este jacobiano é também $-\mathbf{1}$, porque os elementos de volume mudam a sua orientação relativa no impacto — ver Fig. A4.2 —, tal como acontece com a imagem de uma luva num espelho.

O jacobiano J da transformação que ocorre no espaço de fases quando se dá uma colisão é, evidentemente, o produto dos jacobianos correspondentes às transformações sofridas pelas variáveis espaciais e pelas variáveis de velocidade, respetivamente.

Logo, $\boldsymbol{J} = (-\mathbf{1}) \cdot (-\mathbf{1}) = \mathbf{1}$.

Concluímos, assim, que, na ausência de forças de volume atuando sobre as moléculas durante o movimento entre duas colisões sucessivas — embora o resultado continue válido noutros casos, por exemplo se as forças dependerem apenas da posição — , a eq. (4.5) do texto principal reduz-se simplesmente a

(A4.7)

$$P(z_t, t) = P_0(z_0).$$

Por outras palavras, $\boldsymbol{P}$ permanece constante ao longo da trajetória de $\boldsymbol{z}$ no espaço de fases.

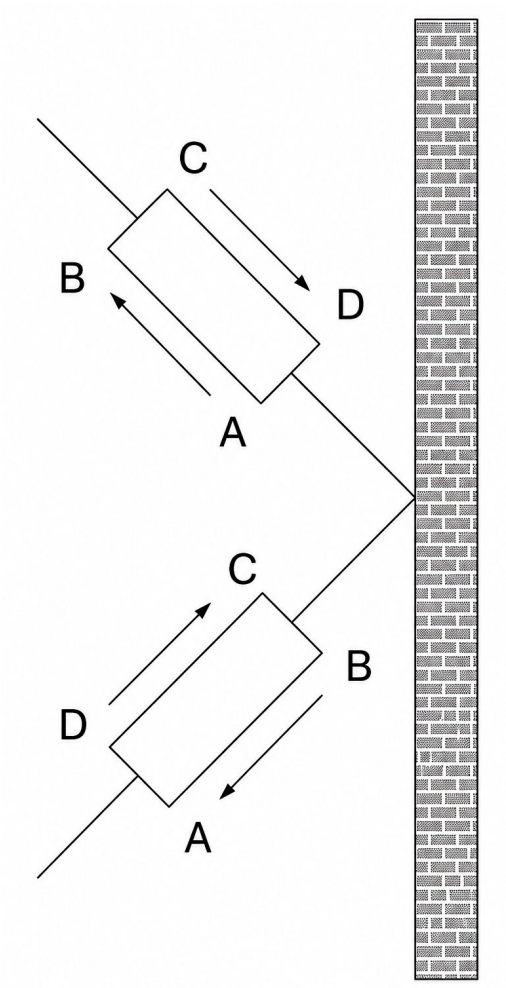


Fig. A4.2. Um volume muda de orientação numa reflexão especular.

$\boldsymbol{P}$ é definida no conjunto $\boldsymbol{\Omega^N} \times \mathbb{R}^{\boldsymbol{3N}}$, onde $\boldsymbol{\Omega}$ é um subconjunto de $\mathbb{R}^{\boldsymbol{3}}$ no qual se movem as $\boldsymbol{N}$ moléculas; contudo, anula-se nos pontos deste conjunto que satisfazem:

$$\exists i, j \in \{1,2, \dots, N\}, \qquad (i \neq j): \quad \left|x_i - x_j\right| < \sigma, \tag{A4.8}$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é o diâmetro da esfera.

Com efeito, se $\boldsymbol{z}$ fosse um ponto do conjunto definido pela eq. (A4.8), as moléculas $\boldsymbol{i}$ e $\boldsymbol{j}$ sobrepor-se-iam parcialmente, o que é impossível, uma vez que se admite que são esferas duras.

Por conseguinte, é conveniente, como mencionado no texto principal, considerar o conjunto $\boldsymbol{\Lambda}$ obtido retirando de $\boldsymbol{\Omega^N}$os pontos que satisfazem a eq. (A4.8).

Se $\boldsymbol{P}$ for uma função diferenciável das variáveis $\boldsymbol{z}, \boldsymbol{t}$ em $\boldsymbol{\Lambda} \times \mathbb{R}$ a eq. (A4.7), na ausência de forças de volume, implica

(A4.9)

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \xi_i \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} = 0 \quad (z \in \Lambda).$$

Com efeito, como $\boldsymbol{z = T^t z_0}$ descreve um movimento retilíneo de todas as moléculas no interior de $\boldsymbol{\Lambda}$, é evidentemente verdade que

(A4.10)

$$\frac{dz}{dt} = (\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_N, 0,0, \dots,0)$$

e a eq. (A4.9) resulta da eq. (A4.7) por diferenciação.

A eq. (A4.9) chama-se *equação de Liouville* para o sistema em consideração.

A eq. (A4.9) é uma equação diferencial parcial e, como tal, deve ser acompanhada de condições iniciais e de fronteira adequadas.

A condição inicial limita-se a atribuir o valor de $\boldsymbol{P}$ em $\boldsymbol{t = 0}$.

Quanto às condições de fronteira, estas existem mesmo se o gás puder mover-se sem limites no espaço — isto é, se $\boldsymbol{\Omega = \mathbb{R}^3}$.

Com efeito, tivemos de introduzir fronteiras para definir $\boldsymbol{\Lambda}$, onde a eq. (A4.9) é válida; são as fronteiras com as regiões em que as esferas se sobreporiam parcialmente.

Nestes pontos da fronteira devemos impor a condição determinada pela eq. (A4.7): uma vez que $\boldsymbol{P}$ permanece sempre constante ao longo das trajetórias em $\boldsymbol{\Lambda}$ — incluindo a fronteira —, mas as variáveis de velocidade sofrem aí uma transformação descontínua, devemos impor que $\boldsymbol{P}$ possua o mesmo valor em $\boldsymbol{z}$ e $\boldsymbol{z'}$, onde $\boldsymbol{z}$ e $\boldsymbol{z'}$ designam pontos da fronteira de $\boldsymbol{\Lambda \times \mathbb{R}^{3N}}$ que são transformados um no outro pela transformação associada a um impacto:

(A4.11)

$$P(z,t) = P(z',t) \quad (z \in \partial\Lambda \times \mathbb{R}^{3N}),$$

ou, em maior detalhe:

(A4.12)

$$P\left(x_1, \xi_1, \dots, x_i, \xi_i, \dots, x_j, \xi_j, \dots, x_N, \xi_N, t\right)$$
$$= P\left(x_1, \xi_1, \dots, x_i, \xi_i - n_{ij}\left(n_{ij} \cdot V_{ij}\right), \dots, x_j, \xi_j + n_{ij}\left(n_{ij} \cdot V_{ij}\right), \dots, x_N, \xi_N, t\right),$$

se

$$\left|x_i - x_j\right| = \sigma, \ \ (i \neq j),$$

onde

$$V_{ij} = \xi_i - \xi_j$$

e $\boldsymbol{n_{ij}}$ é o vetor unitário dirigido segundo $\boldsymbol{x_i - x_j}$.

Se $\boldsymbol{\Omega}$ não coincidir com todo o espaço $\mathbb{R}^3$, existem então pontos de fronteira adicionais correspondentes aos $\boldsymbol{z}$ para os quais pelo menos um $\boldsymbol{x_i}$ pertence a $\boldsymbol{\partial\Omega}$.

Também nesses pontos deve ser atribuída uma condição de fronteira adequada.

Frequentemente admite-se reflexão especular, $\boldsymbol{\xi_i' = \xi_i - 2n_i(n_i \cdot \xi_i)}$, onde $\boldsymbol{n_i}$ é a normal unitária em $\boldsymbol{x_i}$, mas, na prática, utilizam-se igualmente outras condições de fronteira [10].

[Nota editorial — Restituiu-se o fator 2, omitido no original inglês. A reflexão especular inverte a componente normal da velocidade e conserva a componente tangencial e a energia cinética.]

Se $\boldsymbol{\Omega}$ for uma caixa, as condições de periodicidade são muito populares; nesse caso, podemos evitar mencionar as fronteiras e falar de um toro plano — após identificação das faces opostas.

Um ponto importante a mencionar é a circunstância de os valores iniciais que admitiremos serem simétricos relativamente à permutação de quaisquer duas moléculas — uma vez que as moléculas são idênticas:

(A4.13)

$$P_0\left(x_1, \xi_1, \dots, x_i, \xi_i, \dots, x_j, \xi_j, \dots, x_N, \xi_N\right) = P_0\left(x_1, \xi_1, \dots, x_j, \xi_j, \dots, x_i, \xi_i, \dots, x_N, \xi_N\right), \quad \forall (i, j),$$

Como a evolução temporal é compatível com esta simetria — o que se verifica facilmente —, a eq. (A4.7) mostra que a mesma simetria é preservada para $\boldsymbol{t > 0}$.

[Nota editorial — Corrigiu-se a remissão do original: a preservação da simetria decorre da invariância expressa em (A4.7); (A4.8) define uma região de integração.]

Apêndice 4.2

Cálculo do Efeito das Colisões de Uma Partícula com Outra

Calculemos agora o efeito das colisões da partícula 2 com a partícula 1.

Seja x_2 um ponto de uma esfera tal que o vetor que une o centro da esfera a x_2 seja σn, onde n é um vetor unitário. Um cilindro de altura

$$|V_2 \cdot n|dt$$

e área da base

$$dS = \sigma^2 dn$$

— onde $\boldsymbol{dn}$ é a área de um elemento de superfície da esfera unitária em torno de $\boldsymbol{n}$ — conterá as moléculas com velocidade $\boldsymbol{\xi_2}$ que atingem a base $\boldsymbol{dS}$ no intervalo de tempo $(\boldsymbol{t}, \boldsymbol{t} + \boldsymbol{dt})$; o seu volume é

$$\sigma^2 dn|V_2 \cdot n|dt.$$

Assim, a probabilidade de ocorrer uma colisão da molécula 2 com a molécula 1 nos intervalos

$$(x_1, x_1 + dx_1), (\xi_1, \xi_1 + d\xi_1), (x_2, x_2 + dx_2), (\xi_2, \xi_2 + d\xi_2), (t, t + dt),$$

num ponto de dS, é

$$P^{(2)}(x_1, \xi_1, x_2, \xi_2, t) dx_1 d\xi_1 d\xi_2 \sigma^2 dn |V_2 \cdot n| dt.$$

Se quisermos a probabilidade de colisões da molécula 1 com a 2, mantendo fixo o intervalo da primeira, mas permitindo que a segunda possua qualquer velocidade $\boldsymbol{\xi_2}$ e qualquer posição $\boldsymbol{x_2}$ sobre a esfera — isto é, qualquer $\boldsymbol{n}$ —, integramos sobre a esfera e sobre todas as velocidades possíveis da molécula 2, obtendo — utilizamos a notação $\boldsymbol{l}, \boldsymbol{L}, \boldsymbol{g}, \boldsymbol{G}$, introduzida no texto principal, para designar as contribuições de perda e ganho devidas às colisões; as letras minúsculas referem-se à contribuição das colisões com uma dada molécula e as maiúsculas ao efeito de todas as moléculas:

(A4.14)

$$l dx_1 d\xi_1 dt = dx_1 d\xi_1 dt \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_-} P^{(2)}(x_1, \xi_1, x_1 + \sigma n, \xi_2, t) |V_2 \cdot n| \sigma^2 dn d\xi_2.$$

Aqui, S_- é o hemisfério correspondente a

$$V_2 \cdot n < 0,$$

isto é, as moléculas movem-se uma em direção à outra antes da colisão.

Obtemos, portanto:

(A4.15)

$$L = (N-1)\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_-} P^{(2)}\,(x_1, \xi_1, x_1 + \sigma n, \xi_2, t)|(\xi_2 - \xi_1) \cdot n| d\xi_2 dn.$$

O cálculo do termo de ganho $\boldsymbol{G}$ é exatamente o mesmo que acabámos de realizar para $\boldsymbol{L}$, exceto pelo facto de estarmos agora a considerar moléculas que possuem velocidades $\boldsymbol{\xi_1}$ e $\boldsymbol{\xi_2}$ *depois* da colisão e, por conseguinte, temos de integrar sobre o hemisfério $\boldsymbol{S_+}$, definido por

$$V_2 \cdot n > 0,$$

isto é, as moléculas afastam-se uma da outra depois da colisão.

Temos assim:

(A4.16)

$$G = (N-1)\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} P^{(2)}\,(x_1, \xi_1, x_1 + \sigma n, \xi_2, t)|(\xi_2 - \xi_1) \cdot n| d\xi_2 dn.$$

Poderíamos, portanto, escrever o segundo membro da eq. (4.8) numa única expressão:

(A4.17)

$$G - L = (N-1)\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_S P^{(2)}(x_1, \xi_1, x_1 + \sigma n, \xi_2, t)(\xi_2 - \xi_1) \cdot n d\xi_2 dn,$$

onde S representa agora toda a esfera unitária e eliminámos as barras de valor absoluto no segundo membro.

A eq. (A4.17), embora absolutamente correta, não é particularmente útil.

Verifica-se ser muito mais conveniente manter separados os termos de ganho e perda.

Só assim, com efeito, poderemos inserir na eq. (4.8) do texto principal a informação de que a densidade de probabilidade $\boldsymbol{P^{(2)}}$ é contínua durante uma colisão — consequência da eq. (A4.12).

Isto, por sua vez, como veremos, permitir-nos-á utilizar a circunstância essencial de que as moléculas prestes a colidir são estatisticamente independentes — o célebre *Stosszahlansatz* de Boltzmann, ou hipótese do caos molecular —, enquanto aquelas que acabam de colidir não o são.

Para utilizar a eq. (A4.12), observemos que, se escrevermos $\boldsymbol{i} = \mathbf{1}$, $\boldsymbol{j} = \mathbf{2}$ e integrarmos relativamente às posições e velocidades das restantes $\boldsymbol{N} - \mathbf{2}$ moléculas, obtemos:

$$P^{(2)}(x_1, \xi_1, x_2, \xi_2, t) = P^{(2)}(x_1, \xi_1 - n(n \cdot V), x_2, \xi_2 + n(n \cdot V), t),$$

se

(A4.18)

$$|x_1 - x_2| = \sigma.$$

Aqui escrevemos

$$V = V_{12} = \xi_1 - \xi_2$$

e $\boldsymbol{n}$ em lugar de $-\boldsymbol{n_{12}}$, em concordância com a notação utilizada acima.

Por brevidade, escrevemos — de acordo com a eq. (A4.4):

(A4.19)

$$\xi_1' = \xi_1 - n(n \cdot V), \qquad \xi_2' = \xi_2 + n(n \cdot V).$$

Inserindo a eq. (A4.18) na eq. (A4.16), obtemos:

(A4.20)

$$G = (N-1)\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} P^{(2)}\,(x_1, \xi_1', x_1 + \sigma n, \xi_2', t)|(\xi_2 - \xi_1) \cdot n| d\xi_2 dn,$$

forma frequentemente utilizada.

Por vezes substitui-se $\boldsymbol{n}$ por $-\boldsymbol{n}$, de modo a obter o mesmo intervalo de integração que em $\boldsymbol{L}$; a única alteração — para além da mudança do intervalo — ocorre no terceiro argumento de $\boldsymbol{P^{(2)}}$, que passa a ser

$$x_1 - \sigma n.$$

Se fizermos as hipóteses simplificadoras que decorrem da ideia de caos molecular, ou que são naturais no limite de Boltzmann–Grad, como referido no texto principal, obtemos para os termos de ganho e perda:

(A4.21)

$$G = N\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} P^{(1)}\,(x_1, \xi_1', t) P^{(1)}(x_1, \xi_2', t) |(\xi_2 - \xi_1) \cdot n| d\xi_2 dn,$$

(A4.22)

$$L = N\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_-} P^{(1)}\,(x_1, \xi_1, t) P^{(1)}(x_1, \xi_2, t) |(\xi_2 - \xi_1) \cdot n| d\xi_2 dn.$$

Inserindo estas expressões na eq. (4.8) do texto principal e desenvolvendo a derivada temporal ao longo da trajetória, como fizemos no apêndice anterior para a equação de Liouville — mas agora com $\boldsymbol{N = 1}$ —, podemos escrever a *equação de Boltzmann* da seguinte forma:

(A4.23)

$$\frac{\partial P^{(1)}}{\partial t} + \xi_1 \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial x_1}$$

$$= N\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} [P^{(1)}(x_1, \xi_1', t) P^{(1)}(x_1, \xi_2', t) - P^{(1)}(x_1, \xi_1, t) P^{(1)}(x_1, \xi_2, t)] \, |(\xi_2$$

$$-\xi_1) \cdot n| d\xi_2 dn.$$

Apêndice 4.3

A Hierarquia BBGKY

Neste apêndice trataremos das equações satisfeitas pelas funções de distribuição de s moléculas $\boldsymbol{P}^{(s)}$, como consequência da equação de Liouville (A4.9), que reescrevemos aqui para conveniência do leitor:

(A4.24)

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \sum_{i=1}^{N} \xi_i \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} = 0 \qquad (z \in \Lambda).$$

Uma derivação rigorosa destas equações envolve algumas subtilezas, nas quais não entraremos aqui; remetemos o leitor interessado para o Capítulo IV da ref. [11].

Admitiremos aqui que $\boldsymbol{P}$ é uma função regular, de modo que todos os passos a realizar sejam justificados.

Comecemos por enunciar a relação entre $\boldsymbol{P}^{(s)}$ e $\boldsymbol{P}$, que decorre da sua definição e é semelhante à eq. (4.7) do texto principal:

(A4.25)

$$P^{(s)}(x_1, \xi_1, x_2, \xi_2, \dots, x_s, \xi_s, t) = \int_{\Omega^{N-s} \times \mathbb{R}^{3N-3s}} P(x_1, \xi_1, x_2, \xi_2, \dots, x_N, \xi_N, t) \prod_{j=s+1}^{N} d\,x_j d\,\xi_j.$$

O primeiro passo para derivar uma equação de evolução para $\boldsymbol{P^{(s)}}$ é agora bastante evidente: integramos a eq. (A4.24) relativamente às variáveis $\boldsymbol{x_j}$, com

$$s + 1 \leq j \leq N,$$

sobre

$$\Omega^{N-s} \times \mathbb{R}^{3N-3s}.$$

É conveniente manter separados, na soma que aparece na eq. (A4.24), os termos com $\boldsymbol{i \leq s}$ daqueles com $\boldsymbol{i > s}$.

Assim:

(A4.26)

$$\frac{\partial P^{(s)}}{\partial t} + \int \sum_{i=1}^{s} \xi_i \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} \prod_{j=s+1}^{N} d\,x_j d\xi_j + \sum_{k=s+1}^{N} \int \xi_k \cdot \frac{\partial P}{\partial x_k} \prod_{j=s+1}^{N} d\,x_j d\xi_j = 0.$$

A integração relativamente às variáveis de velocidade estende-se a todo o espaço $\mathbb{R}^{3N-3s}$, enquanto, relativamente às variáveis de posição, se estende a

Ω^{N-s}

privado das esferas

$$|x_i - x_j| < \sigma (i = s+1, \dots, N;\ i \neq j).$$

É também conveniente chamar $\boldsymbol{k}$, em vez de $\boldsymbol{i}$, ao índice fictício da segunda soma.

Um termo típico da primeira soma da eq. (A4.26) contém o integral de uma derivada relativamente a uma variável $\boldsymbol{x_i}$ sobre a qual não se integra.

Contudo, não é possível simplesmente trocar a ordem de integração e diferenciação para obter uma derivada de $\boldsymbol{P^{(s)}}$, mesmo admitindo que $\boldsymbol{P}$ é regular, porque o domínio possui fronteiras

$$|x_i - x_k| = \sigma$$

dependentes de $\boldsymbol{x_i}$.

Para obter o resultado correto, deve acrescentar-se um termo de fronteira:

(A4.27)

$$\int \xi_i \cdot \frac{\partial P}{\partial x_i} \prod_{j=s+1}^{N} d\, x_j d\xi_j = \xi_i \cdot \frac{\partial P^{(s)}}{\partial x_i} - \sum_{k=s+1}^{N} \int P^{(s+1)} \xi_i \cdot n_{ik} d\sigma_{ik} d\xi_k,$$

onde $\boldsymbol{n_{ik}}$ é a normal à esfera, orientada para o centro

$$|x_i - x_k| = \sigma,$$

com centro em $\boldsymbol{x_i}$; $\boldsymbol{d\sigma_{ik}}$ é o elemento de superfície dessa mesma esfera e $\boldsymbol{P^{(s+1)}}$ a função de distribuição de $\boldsymbol{s+1}$ moléculas, com argumentos

$$(x_j, \xi_j)(j = 1,2, \dots, s, k).$$

Um termo típico da segunda soma da eq. (A4.26) pode ser imediatamente integrado através do teorema de Gauss, pois envolve a integração de uma derivada relativamente a uma das variáveis de integração.

Obtemos:

(A4.28)

$$\int \xi_k \cdot \frac{\partial P}{\partial x_k} \prod_{j=s+1}^{N} d\, x_j d\xi_j \;=\; \sum_{i=1}^{s} \int P^{(s+1)} \xi_k \cdot n_{ik} d\sigma_{ik} d\xi_k$$
$$+ \sum_{\substack{i=s+1 \\ i \neq k}}^{N} \int P^{(s+2)} \xi_k \cdot n_{ik} d\sigma_{ik} d\xi_k dx_i d\xi_i$$
$$+ \int P^{(s+1)} \xi_k \cdot n_k dS_k d\xi_k.$$

Aqui, $\boldsymbol{dS_k}$ é o elemento de superfície da fronteira de $\boldsymbol{\Omega}$ no subespaço tridimensional descrito por $\boldsymbol{x_k}$, e $\boldsymbol{n_k}$ é o vetor unitário

normal a esse elemento de superfície e apontando para fora do domínio ocupado pelo gás.

O último termo da eq. (A4.28) constitui a contribuição proveniente da fronteira sólida de $\boldsymbol{\Omega}$.

Se as condições de fronteira forem da forma descrita no final do Apêndice 4.1, depois da eq. (A4.12) — em particular, se houver reflexão especular ou condições de periodicidade —, o termo em questão é nulo; daqui em diante será omitido.

Inserindo as eqs. (A4.27) e (A4.28) na eq. (A4.26), obtemos:

(A4.29)

$$\frac{\partial P^{(s)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s} \xi_i \cdot \frac{\partial P^{(s)}}{\partial x_i} = \sum_{i=1}^{s} \sum_{k=s+1}^{N} \int P^{(s+1)} V_{ik} \cdot n_{ik} d\sigma_{ik} d\xi_k + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,k=s+1 \\ i \neq k}}^{N} \int P^{(s+2)} V_{ik} \cdot n_{ik} d\sigma_{ik} d\xi_k dx_i d\xi_i .$$

onde

$$V_{ik} = \xi_i - \xi_k$$

é a velocidade relativa da molécula $\boldsymbol{i}$ relativamente à molécula $\boldsymbol{k}$.

Tivemos também em conta que

$$-\xi_k \cdot n_{ik}$$

pode ser substituído por

$$\frac{1}{2} V_{ik} \cdot n_{ik}$$

na segunda soma, devido ao facto de

$$n_{ki} = -n_{ik}.$$

Pode demonstrar-se [10, 11, 13] que o último integral da eq. (A4.29) é nulo.

Além disso, o primeiro integral da eq. (A4.29) é o mesmo qualquer que seja o valor do índice fictício $\boldsymbol{k}$; podemos, portanto, eliminar esse índice e escrever $\boldsymbol{x_*, \xi_*}$ em lugar de $\boldsymbol{x_k, \xi_k}$.

Em resumo:

(A4.30)

$$\frac{\partial P^{(s)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s} \xi_i \cdot \frac{\partial P^{(s)}}{\partial x_i} = (N - s) \sum_{i=1}^{s} \int P^{(s+1)} V_i \cdot n_i d\sigma_i d\xi_*.$$

onde

$$V_i = \xi_i - \xi_*, n_i = \frac{x_i - x_*}{\sigma},$$

e os argumentos da função de distribuição de $s+1$ partículas,

$$P^{(s+1)},$$

são

$$(x_1, \xi_1, \dots, x_s, \xi_s, x_*, \xi_*, t).$$

Deverá ser claro que o operador diferencial parcial no primeiro membro da eq. (A4.30) deve ser completado com as condições de fronteira sobre a fronteira de Λ^s.

Este operador é o gerador do movimento livre de s moléculas.

O significado físico da eq. (A4.30) deve ser transparente: a função de distribuição de s moléculas evolui no tempo segundo a dinâmica das s moléculas, corrigida pelo efeito da interação com as restantes $N-s$ moléculas.

O efeito dessa interação é descrito pelo segundo membro da eq. (A4.30).

Observemos que, para $s=1$, a eq. (A4.30) reduz-se à eq. (4.8) do texto principal quando o segundo membro $G-L$ é escrito na forma (A4.17).

Essa expressão fica assim rigorosamente justificada para funções P suficientemente regulares.

Contudo, como observámos no apêndice anterior, no caso particular $\boldsymbol{s} = \mathbf{1}$, a forma (A4.30) não é a mais conveniente para o segundo membro da equação.

É preferível manter separadas as contribuições provenientes dos dois hemisférios

$$\pm V_i \cdot n_i > 0.$$

Tal como fizemos anteriormente, separamos aqui, na eq. (A4.30), as contribuições dos dois hemisférios $\boldsymbol{S}^{\boldsymbol{i}}_{+}$ e $\boldsymbol{S}^{\boldsymbol{i}}_{-}$, definidos respetivamente por

$$V_i \cdot n_i > 0$$

e

$$V_i \cdot n_i < 0.$$

Além disso, observemos que

$$d\sigma_i = \sigma^2 dn_i,$$

onde $\boldsymbol{dn_i}$ é o elemento de superfície da esfera unitária descrita por $\boldsymbol{n_i}$, e escrevemos:

(A4.31)

$$\frac{\partial P^{(s)}}{\partial t}+\sum_{i=1}^{s}\xi_i\cdot\frac{\partial P^{(s)}}{\partial x_i}=(N-s)\sigma^2\Big(\sum_{i=1}^{s}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+^i}P^{(s+1)}\,|V_i\cdot n_i|dn_i d\xi_*$$

$$-\sum_{i=1}^{s}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_-^i}P^{(s+1)}\,|V_i\cdot n_i|dn_i d\xi_*\Big).$$

Agora, exatamente como fizemos no apêndice anterior para o caso particular $\boldsymbol{s=1}$, utilizamos as leis do impacto elástico e a continuidade das funções de distribuição — consequência da propriedade análoga satisfeita por $\boldsymbol{P}$ — para obter:

(A4.32)

$$\frac{\partial P^{(s)}}{\partial t}+\sum_{i=1}^{s}\xi_i\cdot\frac{\partial P^{(s)}}{\partial x_i}=(N-s)\sigma^2\sum_{i=1}^{s}\left(\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+^i}P^{(s+1)'}\,|V_i\cdot n_i|dn_i d\xi_*-\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_-^i}P^{(s+1)}\,|V_i\cdot n_i|dn_i d\xi_*\right),$$

onde $\boldsymbol{P^{(s+1)\prime}}$ significa que, em $\boldsymbol{P^{(s+1)}}$, substituímos os argumentos $\boldsymbol{\xi_i}$ e $\boldsymbol{\xi_*}$ por $\boldsymbol{\xi_i'}$ e $\boldsymbol{\xi_*'}$, dados por:

(A4.33)

$$\xi_i'=\xi_i-n_i(n_i\cdot V_i),\xi_*'=\xi_*+n_i(n_i\cdot V_i).$$

Podemos transformar os dois integrais estendidos a $\boldsymbol{S_+^i}$ e $\boldsymbol{S_-^i}$ num único integral, alterando, por exemplo, $\boldsymbol{n_i}$ para $-\boldsymbol{n_i}$ no segundo integral.

Podemos até eliminar o índice $\boldsymbol{i}$ de $\boldsymbol{n_i}$, desde que o argumento $\boldsymbol{x_*}$ no segundo integral do termo $\boldsymbol{i}$ seja substituído por

(A4.34)

$$x_* = x_i + n\sigma,$$

enquanto, no primeiro integral, x_* é naturalmente substituído por

$$x_i - n\sigma.$$

Temos então:

(A4.35)

$$\frac{\partial P^{(s)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s} \xi_i \cdot \frac{\partial P^{(s)}}{\partial x_i} = (N-s)\sigma^2 \sum_{i=1}^{s} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+^i} (P^{(s+1)\prime} - P^{(s+1)}) |V_i \cdot n| dn d\xi_*.$$

Este sistema de equações é habitualmente designado *hierarquia BBGKY* para um gás de esferas duras — a sigla deriva das iniciais dos nomes Bogolyubov, Born, Green, Kirkwood e Yvon.

Apêndice 4.4

A Hierarquia de Boltzmann e a Sua Relação com a Equação de Boltzmann

Consideremos o limite de Boltzmann–Grad,

$$N \to \infty, \sigma \to 0,$$

de tal modo que

$$N\sigma^2$$

permaneça finito.

Obtemos então, para cada s fixo, que, se cada $\boldsymbol{P}^{(s)}$ tender para um limite — que designamos pelo mesmo símbolo — e esse limite for suficientemente regular, a hierarquia finita da eq. (A4.35) se transforma, no limite, em:

(A4.36)

$$\frac{\partial P^{(s)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{s} \xi_i \cdot \frac{\partial P^{(s)}}{\partial x_i} = N\sigma^2 \sum_{i=1}^{s} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+^i} (P^{(s+1)\prime} - P^{(s+1)}) |V_i \cdot n| dn d\xi_*.$$

Os argumentos de $\boldsymbol{P}^{(s+1)\prime}$ e $\boldsymbol{P}^{(s+1)}$ são os mesmos que acima, exceto pelo facto de

$$x_*' = x_* = x_i,$$

em concordância com a eq. (A4.34), quando

$$\sigma \to 0.$$

A eq. (A4.36) fornece uma descrição completa da evolução temporal de um gás de Boltzmann — isto é, o gás ideal obtido no limite de Boltzmann–Grad —, desde que o problema de valores iniciais esteja bem posto para este sistema infinito de equações, que parece ter sido escrito pela primeira vez na ref. [13] e é habitualmente chamado *hierarquia de Boltzmann*.

Como já sabemos, a eq. (A4.36) não é equivalente à equação de Boltzmann, a menos que se faça uma hipótese especial acerca dos dados iniciais.

Com efeito, como discutido por Spohn [14], as soluções da hierarquia de Boltzmann descrevem a evolução de um gás de Boltzmann quando a hipótese de caos dada pela eq. (4.11) do texto principal não é satisfeita pelos dados iniciais em

$$t = 0.$$

As soluções da hierarquia de Boltzmann no caso em que a propriedade de fatorização não é satisfeita para $\boldsymbol{t} = \mathbf{0}$ são discutidas no Capítulo IV da ref. [11].

Admitiremos aqui que os dados satisfazem a eq. (4.11) do texto principal, que reescrevemos aqui para $\boldsymbol{t} = \mathbf{0}$:

(A4.37)

$$P^{(s)}(x_1, \xi_1, x_2, \xi_2, \dots, x_s, \xi_s, 0) = \prod_{j=1}^{s} P^{(1)}(x_j, \xi_j, 0).$$

É agora uma observação simples, feita na ref. [13] — ver também refs. [10, 11] —, que, se a eq. (A4.37) for satisfeita e a equação de Boltzmann, dada pela eq. (A4.23), ou abreviadamente — com

$$V = \xi - \xi_*$$

— por

(A4.38)

$$\frac{\partial P^{(1)}}{\partial t} + \xi \cdot \frac{\partial P^{(1)}}{\partial x} = N\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} (P^{(1)\prime} P_*^{(1)\prime} - P^{(1)} P_*^{(1)}) \, |V \cdot n| d\xi_* dn,$$

admitir uma solução

$$P^{(1)}(x, \xi, t)$$

para determinados dados iniciais

$$P^{(1)}(x, \xi, 0),$$

então a hierarquia de Boltzmann, eq. (A4.36), possui pelo menos uma solução, dada por

(A4.39)

$$P^{(s)}(x_1, \xi_1, x_2, \xi_2, \dots, x_s, \xi_s, t) = \prod_{j=1}^{s} P^{(1)}(x_j, \xi_j, t).$$

Assim, a hipótese do caos, eq. (A4.39), não é incompatível com a dinâmica de esferas rígidas no limite de Boltzmann–Grad.

Na realidade, se a hierarquia de Boltzmann possuir uma solução única para dados que satisfaçam a eq. (A4.37), então a eq. (A4.39) é necessariamente válida em qualquer instante, desde que o seja em $\boldsymbol{t = 0}$.

Nesse caso, a equação de Boltzmann fica justificada.

Salientemos, contudo, que fizemos várias hipóteses — existência dos limites, regularidade destes, um teorema de existência para a equação de Boltzmann e um teorema de unicidade para a hierarquia de Boltzmann — que poderão não ser satisfeitas.

Alguns casos em que se demonstrou que estas propriedades são válidas e, consequentemente, em que se demonstrou a validade da equação de Boltzmann são discutidos no Capítulo 5.

Terminamos este apêndice com algumas observações acerca da equação de Boltzmann, eq. (A4.38).

Em primeiro lugar, podemos omitir o sobrescrito (1), que já não é necessário, e reescrever a eq. (A4.38) da seguinte forma:

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \xi \cdot \frac{\partial P}{\partial x} = N\sigma^2 \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} (P'P'_* - PP_*)|V \cdot n| d\xi_* dn. \tag{A4.40}$$

Deve então ser claro que os argumentos de $\boldsymbol{P}$ são $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{t}$; os de $\boldsymbol{P}_*$ são $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\xi}_*, \boldsymbol{t}$; os de $\boldsymbol{P}'$ são $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\xi}', \boldsymbol{t}$; e os de $\boldsymbol{P}'_*$ são $\boldsymbol{x}, \boldsymbol{\xi}'_*, \boldsymbol{t}$, onde

$$\xi' = \xi - n(n \cdot V), \qquad \xi'_* = \xi_* + n(n \cdot V), \qquad V = \xi - \xi_*. \tag{A4.41}$$

Por fim, observemos que o integral da eq. (A4.40) é estendido ao hemisfério $\boldsymbol{S}_+$, mas poderia ser equivalentemente estendido a toda a esfera $\boldsymbol{S}$, desde que se introduzisse um fator $\boldsymbol{1/2}$ diante do próprio integral.

Com efeito, substituir $\boldsymbol{n}$ por $-\boldsymbol{n}$ não altera o integrando.

As considerações deste apêndice e dos anteriores poderiam ser estendidas ao caso em que uma força externa por unidade de massa $\boldsymbol{X}$ atua sobre as moléculas.

A única diferença consistiria em acrescentar o termo

$$X \cdot \frac{\partial P}{\partial \xi}$$

ao primeiro membro da eq. (A4.40).

Como consideraremos habitualmente casos em que a ação externa sobre o gás, caso exista, é exercida através de fronteiras sólidas — forças de superfície —, não escreveremos normalmente o termo acima referido, embora se deva ter presente que esta simplificação implica desprezar, *inter alia — entre outras coisas —*, a gravidade.

São possíveis extensões da equação de Boltzmann a modelos moleculares diferentes das esferas duras.

Esta linha começou com o próprio Boltzmann, que, na sequência de cálculos anteriores de Maxwell, considerou moléculas modeladas como massas pontuais que se repelem através de uma força central.

Não é difícil escrever uma equação de Boltzmann para este caso [10], mas, uma vez que a teoria rigorosa destes modelos

moleculares se encontra numa fase ainda muito preliminar, não os consideraremos nestes apêndices técnicos.

A situação torna-se mais complicada no caso de moléculas poliatómicas, tratadas pela primeira vez por Boltzmann no seu artigo fundamental de 1872 [1].

Voltaremos a este aspeto no Capítulo 8.

Mencionemos, por fim, que é possível conservar alguns dos efeitos do tamanho finito das moléculas que desaparecem no limite de Boltzmann–Grad, como mostrou Enskog em 1921 [15].

A relação entre a equação de Enskog e a equação de Liouville não é clara de um ponto de vista rigoroso.

Uma vez aceite, contudo, a equação de Enskog fornece resultados razoavelmente concordantes com a experiência e presta-se a investigações matemáticas interessantes.

Apêndice 4.5

A Equação de Boltzmann no Caso Homogéneo Isotrópico

Como indicado no texto principal, quando Boltzmann escreveu pela primeira vez a sua equação, na primeira parte da ref. [1], restringiu-se ao caso em que as soluções não dependem de $\boldsymbol{x}$, mas apenas do tempo e da magnitude da velocidade molecular $\boldsymbol{\xi}$, isto é, da energia cinética por unidade de massa

$$\frac{|\xi|^2}{2},$$

que designaremos simplesmente por E.

É então imediatamente evidente que o primeiro membro da equação de Boltzmann (A4.40) se reduz apenas à derivada relativamente a $\boldsymbol{t}$, enquanto, no segundo membro, o integral de colisão pode ser consideravelmente simplificado.

Com efeito, além de $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{E}_*$, podemos utilizar como terceira variável $\boldsymbol{E}'$ e expressar $\boldsymbol{E}'_*$ como

$$E'_* = E + E_* - E'.$$

O integral quíntuplo pode então ser reduzido a um integral duplo, escrevendo-o primeiro como integral relativamente a $\boldsymbol{E}_*$ e sobre as superfícies das esferas unitárias descritas por $\boldsymbol{n}$ e por

$$m = \frac{\xi_*}{|\xi_*|}.$$

Três das quatro integrações sobre as superfícies das esferas podem ser efetuadas; a quarta reduz-se a uma integração relativamente a $\boldsymbol{E}'$.

É claro que a forma final da equação é:

(A4.42)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = N\sigma^2 \int_0^\infty \int_0^{E+E_*} (P'P'_* - PP_*) b(E, E_*, E') dE' dE_*.$$

Resta apenas determinar a expressão de

$$b(E, E_*, E').$$

Para esse efeito, observemos que este núcleo é obtido calculando o integral quádruplo

(A4.43)

$$I = \int_S \int_{S_+} V \cdot n \, dn dm,$$

onde omitimos as barras de valor absoluto, uma vez que o integral relativamente a $\boldsymbol{n}$ é efetuado sobre o hemisfério em que

$$V \cdot n$$

é positivo.

Tomando agora como eixo polar de $\boldsymbol{m}$ a direção de $\boldsymbol{n}$ e, como eixo polar deste último, a direção de $\boldsymbol{\xi}$, o integral assume uma forma conveniente, observando que

$$V \cdot n = \xi \cdot n - \xi_* \cdot n = \rho\mu - \rho_*\mu_*,$$

onde μ e μ_* são os cossenos dos ângulos entre n e m e os respetivos eixos polares, enquanto ρ e ρ_* designam

$$(2E)^{1/2}$$

e

$$(2E_*)^{1/2},$$

respetivamente.

O cálculo pode então ser efetuado sem grande dificuldade, mas revela-se bastante fastidioso e é omitido aqui, sobretudo porque está limitado ao caso de esferas duras.

O resultado é o seguinte:

(A4.44)

$$
\begin{aligned}
b(E, E_*, E') &= 8\pi^2 && \textbf{para} \quad E' \geq E, E'_* \geq E, \\
b(E, E_*, E') &= 8\pi^2 \left(\frac{E'_*}{E}\right)^{1/2} && \textbf{para} \quad E' \geq E, E'_* \leq E, \\
b(E, E_*, E') &= 8\pi^2 \left(\frac{E'}{E}\right)^{1/2} && \textbf{para} \quad E' \leq E, E'_* \geq E, \\
b(E, E_*, E') &= 8\pi^2 \left[\frac{E' + E'_*}{E} - 1\right]^{1/2} && \textbf{para} \quad E' \leq E, E'_* \leq E.
\end{aligned}
$$

Observemos, contudo, que a eq. (A4.42) não é a mesma utilizada por Boltzmann, que empregava uma função de distribuição $\boldsymbol{f}$ para a energia, definida de modo que, à parte um fator constante,

$$\int f dE = \int P d\xi_*$$

Segue-se, novamente à parte um fator constante, que

$$P = E^{-1/2} f,$$

e é isto que produz as raízes quadradas mencionadas no texto principal.

Apêndice 5.1

Invariantes de Colisão

Antes de iniciarmos o estudo das propriedades da equação de Boltzmann, que culminará na discussão do teorema H, observemos que a incógnita da equação em consideração nem sempre é escolhida como densidade de probabilidade, como nos capítulos anteriores.

Com efeito, podemos multiplicá-la por um fator adequado e transformá-la numa densidade numérica — esperada — ou numa densidade de massa — esperada.

Ambas as densidades devem ser entendidas não no espaço ordinário, mas no espaço de fases.

Com esta alteração, a única coisa que deve ser modificada é o fator diante do termo que descreve o efeito das colisões na eq. (A4.40), que deixa de ser

$$N\sigma^2.$$

Para evitar qualquer compromisso com uma escolha particular desse fator, substituímos $\boldsymbol{N\sigma^2}$ por uma constante $\boldsymbol{\alpha}$ e a incógnita $\boldsymbol{P}$

por outro símbolo, $\boldsymbol{f}$ — que é também o símbolo mais frequentemente utilizado para designar a função de distribuição de uma partícula, qualquer que seja a sua normalização.

Em algumas situações fisicamente interessantes, nas quais o domínio do gás é todo o $\mathbb{R}^3$ e a massa total — ou o número total de partículas — é apenas localmente finita, isto é,

$$\int_{\Omega\times\mathbb{R}^3} f(x,\xi)\,dxd\xi < +\infty$$

para qualquer

$$\Omega \subset \mathbb{R}^3$$

limitado, a função de distribuição pode nem sequer ser normalizada:

$$\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3} f(x,\xi)\,dxd\xi = +\infty.$$

Reescrevamos então a eq. (A4.40) na forma:

(A5.1)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi\cdot\frac{\partial f}{\partial x} = \alpha\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+}(f'f'_* - ff_*)|V\cdot n|d\xi_* dn.$$

O segundo membro contém uma expressão quadrática $\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f})$, dada por:

(A5.2)

$$Q(f,f) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} (f'f'_* - ff_*)|V \cdot n| d\xi_* dn.$$

Esta expressão chama-se *integral de colisão*, ou simplesmente *termo de colisão*, e o operador quadrático $\boldsymbol{Q}$ recebe o nome de *operador de colisão*.

O facto de habitualmente se escrever $\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f})$, em vez de simplesmente $\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{f})$, destina-se a salientar que estamos perante um operador de segundo grau — e, portanto, não linear —, ao qual se pode geralmente associar um operador bilinear $\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{f},\boldsymbol{g})$, que atua linearmente sobre $\boldsymbol{f}$ e $\boldsymbol{g}$ separadamente e se reduz a $\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f})$ quando

$$g = f$$

[37, 38, 76].

Estudaremos aqui algumas propriedades elementares de $\boldsymbol{Q}$.

O nosso primeiro objetivo consiste em estudar o integral óctuplo:

(A5.3)

$$\int_{\mathbb{R}^3} Q(f,f)\phi(\xi)\,d\xi = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+} (f'f'_* - ff_*)\phi(\xi)|V\cdot n|d\xi d\xi_* dn,$$

onde $\boldsymbol{f}$ e $\boldsymbol{\phi}$ são funções tais que os integrais indicados existam e a ordem de integração seja indiferente.

Uma simples permutação das variáveis com e sem asterisco — consultando a eq. (A4.41) — mostra que

(A5.4)

$$\int_{\mathbb{R}^3} Q(f,f)\phi(\xi)\,d\xi = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+} (f'f'_* - ff_*)\phi(\xi_*)|V\cdot n|d\xi d\xi_* dn.$$

Consideremos em seguida outra transformação de variáveis: a troca das variáveis com prima pelas sem prima — possível porque a transformação da eq. (A4.41), para $\boldsymbol{n}$ fixo, é a sua própria inversa.

Isto fornece:

(A5.5)

$$\int_{\mathbb{R}^3} Q(f,f)\phi(\xi)\,d\xi = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+} (f\,f_* - f'f'_*)\phi(\xi')|V\cdot n|d\xi' d\xi'_* dn.$$

Na realidade, como

$$V'\cdot n = -V\cdot n,$$

deveríamos escrever $\boldsymbol{S}_-$ em lugar de $\boldsymbol{S}_+$; contudo, substituir $\boldsymbol{n}$ por $-\boldsymbol{n}$ fornece exatamente a expressão escrita acima.

O valor absoluto do determinante jacobiano da mudança de variáveis de $\boldsymbol{\xi}, \boldsymbol{\xi}_*$ para $\boldsymbol{\xi}', \boldsymbol{\xi}'_*$ é igual à unidade.

Podemos, portanto, escrever $\boldsymbol{d\xi d\xi}_*$ em lugar de $\boldsymbol{d\xi' d\xi}'_*$, e as eqs. (A5.4) e (A5.5) tornam-se:

(A5.6)

$$\int_{\mathbb{R}^3} Q(f,f)\phi(\xi)\,d\xi = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+} (f\,f_* - f'f'_*)\phi(\xi')|V\cdot n|d\xi d\xi_* dn,$$

(A5.7)

$$\int_{\mathbb{R}^3} Q(f,f)\phi(\xi)\,d\xi = \int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+} (f\,f_* - f'f'_*)\phi(\xi'_*)|V\cdot n|d\xi d\xi_* dn.$$

As eqs. (A5.4), (A5.6) e (A5.7) diferem da eq. (A5.3) pelo facto de o fator $\boldsymbol{\phi}(\boldsymbol{\xi})$ ser substituído, respetivamente, por

$$\phi(\xi_*), -\phi(\xi'), -\phi(\xi'_*).$$

Podemos agora obter novas expressões para o integral do primeiro membro tomando combinações lineares das quatro expressões disponíveis.

A mais interessante é obtida somando as eqs. (A5.3), (A5.4), (A5.6) e (A5.7) e dividindo por quatro.

O resultado é:

$$\int_{\mathbb{R}^3} Q(f,f)\phi(\xi)\,d\xi = \frac{1}{4}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{\mathbb{R}^3}\int_{S_+} (f'f'_* - ff_*)(\phi + \phi_* - \phi' - \phi'_*)|V\cdot n| d\xi d\xi_* dn. \quad \text{(A5.8)}$$

Esta relação exprime uma propriedade fundamental do termo de colisão, frequentemente utilizada.

Observemos agora que o integral da eq. (A5.8) é nulo, independentemente da função particular $\boldsymbol{f}$, se a relação

$$\phi + \phi_* = \phi' + \phi'_* \quad \text{(A5.9)}$$

for satisfeita quase em toda a parte no espaço das velocidades.

Como o integral no primeiro membro da eq. (A5.8) representa a taxa de variação do valor médio da função $\boldsymbol{\phi}$ devido às colisões, as funções que satisfazem a eq. (A5.9) são chamadas *invariantes de colisão*.

A primeira discussão da eq. (A5.9) deve-se a Boltzmann [77, 78], que admitiu que $\boldsymbol{\phi}$ fosse duas vezes diferenciável e chegou ao resultado de que a solução mais geral da eq. (A5.9) é:

(A5.10)

$$\phi(\xi) = a + b \cdot \xi + c|\xi|^2.$$

Depois de Boltzmann, o problema de encontrar as soluções da eq. (A5.9) foi investigado por Gronwall [79, 80] — o primeiro a reduzir o problema à equação funcional de Cauchy para funções lineares —, Carleman [3] e Grad [23].

Todos estes autores admitiram que $\boldsymbol{\phi}$ fosse contínua e demonstraram que devia possuir a forma dada pela eq. (A5.10).

Versões ligeiramente diferentes da demonstração de Carleman são apresentadas nas refs. [37] e [81].

Nesta última monografia, os autores afirmam que a solução possui a forma (A5.10) mesmo se a função $\boldsymbol{\phi}$ for apenas mensurável, em vez de contínua.

Com efeito, utilizam um resultado sobre as soluções da equação de Cauchy:

(A5.11)

$$f(u+v) = f(u) + f(v), \qquad (u, v \in \mathbb{R}^n \text{ ou } \mathbb{R}_+),$$

válido para funções mensuráveis.

Ao passar de funções contínuas para funções possivelmente descontínuas, contudo, devemos insistir no facto de a eq. (A5.9) ser satisfeita *quase em toda a parte* e não em toda a parte em

$$\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times S^2,$$

como é implicitamente admitido na ref. [22].

Deverá ser possível, embora nunca tenha sido tentado, transformar a demonstração em questão numa demonstração de que os invariantes de colisão são os clássicos, sob a hipótese de que a eq. (A5.9) só é válida quase em toda a parte.

O problema de resolver a eq. (A5.9) foi abordado pelo autor do presente livro [82], com o objetivo de demonstrar que a eq. (A5.10) fornece a solução mais geral da eq. (A5.9) quando esta é satisfeita quase em toda a parte em

$$\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times S^2,$$

sob a hipótese de que $\boldsymbol{\phi}$ pertence ao espaço de Hilbert $\boldsymbol{H_\omega}$ das funções quadrado-integráveis relativamente a um peso maxwelliano

$$\omega(|\xi|) = \left(\frac{\beta}{\pi}\right)^{3/2} \exp(-\beta|\xi|^2), \beta > 0.$$

O primeiro passo consistiu em mostrar que a variedade linear das soluções possuía uma base polinomial.

Depois disso, bastava procurar soluções regulares.

A existência destas torna-se muito simples se procurarmos soluções $\boldsymbol{C^2}$, como fez Boltzmann [77, 78].

Uma demonstração completamente diferente do mesmo resultado — sob a hipótese de que

$$\phi \in L^1_{\mathrm{loc}}$$

— foi apresentada num artigo de Arkeryd [83], mas permaneceu em grande medida ignorada na literatura.

Como mostrado num artigo de Arkeryd e Cercignani [84], o argumento de Arkeryd, combinado com a demonstração para funções $\boldsymbol{C^2}$ dada por Boltzmann e tornada mais precisa na ref. [82], permite uma demonstração muito simples do facto de que a eq. (A5.10) constitui a solução mais geral quando

$$\phi \in L^1_{\mathrm{loc}}$$

e a eq. (A5.9) é satisfeita quase em toda a parte.

Na ref. [84], que juntamente com a monografia [38] contém uma discussão completa do problema, apresenta-se uma demonstração

detalhada do resultado sob a hipótese mais fraca de que f é mensurável e finita quase em toda a parte e de que a eq. (A5.9) é válida quase em toda a parte.

Aqui limitar-nos-emos à demonstração de Boltzmann na sua versão moderna [82] e remetemos o leitor para a literatura anteriormente citada no caso de demonstrações válidas sob hipóteses mais gerais.

Observemos, contudo, que Wennberg [85] mostrou recentemente que a demonstração de Boltzmann, interpretada no quadro da teoria das distribuições, fornece uma demonstração muito geral na qual ϕ pode ser simplesmente considerada uma função generalizada ou distribuição.

Para mostrar que a eq. (A5.10) decorre da eq. (A5.9), quando ϕ é duas vezes diferenciável, observemos primeiro que devemos evidentemente ter:

(A5.12)

$$\phi(\xi) + \phi(\xi_*) = F(\xi + \xi_*, E),$$

Onde

(A5.13)

$$E = \frac{1}{2}(|\xi|^2 + |\xi_*|^2).$$

Com efeito, dados $\boldsymbol{\xi} + \boldsymbol{\xi}_*$ e $\boldsymbol{E}$, $\boldsymbol{\xi}'$ e $\boldsymbol{\xi}'_*$ são completamente arbitrários, desde que $\boldsymbol{\xi} + \boldsymbol{\xi}_*$ e $\boldsymbol{E}$ sejam conservados.

Para uma demonstração mais detalhada deste ponto, ver o artigo de Arkeryd e Cercignani [84].

Se tomarmos o gradiente da eq. (A5.12) relativamente a $\boldsymbol{\xi}$ e subtrairmos do resultado o gradiente análogo relativamente a $\boldsymbol{\xi}_*$, obtemos:

(A5.14)

$$\frac{\partial \phi}{\partial \xi} - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_*} = \frac{\partial F}{\partial E}(\xi - \xi_*),$$

onde os argumentos são tornados claros pelas variáveis relativamente às quais cada função é diferenciada.

A eq. (A5.14) implica:

(A5.15)

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_{*i}}\right)(\xi_k - \xi_{*k}) = \left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_k} - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_{*k}}\right)(\xi_i - \xi_{*i}), (i, k = 1,2,3).$$

Se diferenciarmos agora relativamente a $\boldsymbol{\xi_r}$, obtemos:

(A5.16)

$$\left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_i} - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_{*i}}\right)\delta_{kr} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_r}(\xi_k - \xi_{*k})$$
$$= \left(\frac{\partial \phi}{\partial \xi_k} - \frac{\partial \phi}{\partial \xi_{*k}}\right)\delta_{ir} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_k \partial \xi_r}(\xi_i - \xi_{*i}),$$

onde $\boldsymbol{\delta_{kr}}$ representa o delta de Kronecker:

$$\delta_{kr} = 1 \text{se } k = r, \delta_{kr} = 0 \text{se } k \neq r.$$

Uma nova diferenciação relativamente a $\boldsymbol{\xi_{*j}}$ fornece:

(A5.17)

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_{*i} \partial \xi_{*j}}\delta_{kr} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_r}\delta_{kj} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_{*k} \partial \xi_{*j}}\delta_{ir} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_k \partial \xi_r}\delta_{ij}.$$

Se fizermos $\boldsymbol{i, k, r}$ assumir três valores diferentes — por exemplo,

$$i = 1, k = 2, r = 3$$

— e tomarmos $\boldsymbol{j = k}$, obtemos:

(A5.18)

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_r} = 0, (i, r = 1,2,3;\ i \neq r).$$

Se agora tomarmos, na eq. (A5.17),

$$i = r, k = j, i \neq k,$$

obtemos:

(A5.19)

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i^2} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_{*k}^2}, (i \neq k).$$

Como o segundo membro não pode depender de $\boldsymbol{\xi}$, concluímos que ambos os membros são iguais a uma constante.

Essa constante não depende do índice, uma vez que podemos alterar os valores de $\boldsymbol{i}$ e $\boldsymbol{k}$, desde que mantenhamos $\boldsymbol{i \neq k}$.

Das eqs. (A5.18) e (A5.19) concluímos:

(A5.20)

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i \partial \xi_r} = 2c\delta_{ir}, (i, r = 1,2,3;\ c = \text{constante}).$$

A eq. (A5.20) fornece imediatamente a eq. (A5.10).

Uma aplicação elementar da noção de invariante de colisão pode ser apresentada, a título de exemplo, no caso espacialmente homogéneo.

Se multiplicarmos a equação de Boltzmann (A5.1) — na qual, naturalmente, omitimos o termo com derivadas relativamente a $\boldsymbol{x}$ — por

$$1, \xi, |\xi|^2,$$

e integrarmos sobre todo o espaço das velocidades, obtemos — uma vez que a contribuição do segundo membro desaparece:

(A5.21)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0,$$

(A5.22)

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho v_j) = 0, \qquad (j = 1,2,3),$$

(A5.23)

$$\frac{\partial w}{\partial t} = 0.$$

Definimos aqui a densidade do gás no espaço ordinário por

(A5.24)

$$\rho = \int_{\mathbb{R}^3} f \, d\xi,$$

a velocidade macroscópica $\boldsymbol{v}$ do gás — por exemplo, a velocidade do ar que sentimos quando sopra o vento — por

(A5.25)

$$v = \frac{\int_{\mathbb{R}^3} \xi f d\xi}{\int_{\mathbb{R}^3} f d\xi},$$

e a densidade de energia por unidade de volume:

(A5.26)

$$w = \frac{1}{2} \int_{\mathbb{R}^3} |\xi|^2 f d\xi.$$

As eqs. (A5.21), (A5.22) e (A5.23) dizem-nos que, no caso homogéneo, as densidades de massa e energia e a velocidade macroscópica permanecem constantes — conservação da massa, da quantidade de movimento e da energia.

Apêndice 5.2

A Desigualdade de Boltzmann e a Distribuição Maxwelliana

Neste apêndice investigamos a existência de funções positivas f que tornam nulo o integral de colisão:

(A5.27)

$$Q(f,f) = \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} (f'f'_* - ff_*)|V \cdot n| d\xi_* dn = 0.$$

Como dissemos no texto principal, este problema constitui uma das motivações apresentadas por Boltzmann na introdução ao seu artigo fundamental [1].

Para resolver a eq. (A5.27), demonstraremos um resultado preliminar que desempenha um papel importante na teoria da equação de Boltzmann e na demonstração do teorema H, que constituía o segundo objetivo declarado do seu artigo [1]: se f for uma função não negativa tal que

$$(\log f) Q(f,f)$$

seja integrável e se as hipóteses da secção anterior forem satisfeitas quando

$$\phi = \log f,$$

então verifica-se a seguinte *desigualdade de Boltzmann*:

(A5.28)

$$\int_{\mathbb{R}^3} \log f Q(f,f) d\xi \leq 0;$$

além disso, verifica-se a igualdade se, e somente se, $\log f$ for um invariante de colisão ou, equivalentemente, se f for dada — quase em toda a parte — por

(A5.29)

$$f = \exp(a + b \cdot \xi + c|\xi|^2),$$

onde a, b, c são constantes relativamente a ξ.

Para demonstrar a eq. (A5.28), basta utilizar a eq. (A5.8) com

$$\phi = \log f$$

e as conhecidas propriedades da função logarítmica:

(A5.30)

$$\int_{\mathbb{R}^3} \log f Q(f,f) d\xi = -\frac{1}{4} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{S_+} \log\left(\frac{f' f'_*}{f f_*}\right)(f' f'_* - f f_*)|V \cdot n| d\xi d\xi_* dn.$$

A eq. (A5.28) resulta então da desigualdade elementar — note-se que os dois fatores são simultaneamente positivos, negativos ou nulos:

(A5.31)

$$(y - z)\log(y/z) \geq 0 (y, z \in \mathbb{R}_+).$$

A eq. (A5.31) transforma-se numa igualdade se, e somente se,

$$y = z;$$

assim, o sinal de igualdade verifica-se na eq. (A5.28) se, e somente se,

(A5.32)

$$f' f'_* = f f_*$$

quase em toda a parte.

Tomando, porém, os logaritmos de ambos os membros da eq. (A5.32), verificamos que

$$\phi = \log f$$

satisfaz a eq. (A5.9), e a sua expressão mais geral é, portanto, dada pela eq. (A5.10).

Consequentemente,

$$f = \exp(\phi)$$

é dada pela eq. (A5.29).

Observemos que, nessa mesma equação, $\boldsymbol{c}$ deve ser negativo, uma vez que

$$f \in L^1(\mathbb{R}^3).$$

Se pusermos

$$c = -\beta, b = 2\beta v,$$

onde $\boldsymbol{v}$ é outro vetor constante, a eq. (A5.29) pode ser reescrita da seguinte maneira:

(A5.33)

$$f = A\exp(-\beta|\xi - v|^2),$$

onde $\boldsymbol{A}$ é uma constante positiva relacionada com $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{c}, |\boldsymbol{b}|^2$ — $(\boldsymbol{\beta}, \boldsymbol{v}, \boldsymbol{A})$ constituem um novo conjunto de constantes.

A função que aparece na eq. (A5.33) é a chamada *distribuição de Maxwell*, ou *maxwelliana*, que já mencionámos frequentemente.

Consideram-se muitas vezes maxwellianas com

$$v = 0,$$

isto é, maxwellianas sem deriva, que podem ser obtidas a partir das maxwellianas com deriva mediante uma mudança da origem no espaço das velocidades.

Voltemos agora ao problema de resolver a eq. (A5.27).

Multiplicando ambos os membros por $\mathbf{log}\boldsymbol{f}$, obtemos a eq. (A5.28) com sinal de igualdade.

Isto implica, pelo resultado acabado de demonstrar, que $\boldsymbol{f}$ é uma maxwelliana quase em toda a parte.

Suponhamos agora que $\boldsymbol{f}$ é — quase em toda a parte — uma maxwelliana; então

$$f = \exp(\phi),$$

onde $\boldsymbol{\phi}$ é um invariante de colisão e a eq. (A5.32) é satisfeita; logo, também a eq. (A5.27) é satisfeita.

Existem, portanto, funções que satisfazem a eq. (A5.27), e todas elas são maxwellianas dadas pela eq. (A5.33).

Apêndice 5.3

O Teorema H

Consideremos agora a aplicação mais famosa das propriedades do termo de colisão $\boldsymbol{Q}(\boldsymbol{f},\boldsymbol{f})$ da equação de Boltzmann:

(A5.34)

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\xi\cdot\frac{\partial f}{\partial x}=\alpha Q(f,f).$$

Se multiplicarmos ambos os membros desta equação por $\mathbf{log}\boldsymbol{f}$ e integrarmos relativamente a $\boldsymbol{\xi}$, obtemos:

(A5.35)

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}\cdot J=S,$$

onde escrevemos — como é permitido — $\boldsymbol{\xi}$ depois do símbolo de diferenciação parcial e trocámos igualmente a ordem da diferenciação e integração.

Introduzimos ainda as seguintes abreviaturas:

(A5.36)

$$\mathcal{H} = \int_{\mathbb{R}^3} f \log f d\xi,$$

(A5.37)

$$J = \int_{\mathbb{R}^3} \xi f \log f d\xi,$$

(A5.38)

$$S = \alpha \int_{\mathbb{R}^3} \log f Q(f,f) d\xi.$$

Sabemos, contudo, que a desigualdade de Boltzmann, eq. (A5.28), implica:

(A5.39)

$S \leq 0$ e $S = 0$ se, e somente se, f for uma maxwelliana.

Devido a esta desigualdade, a eq. (A5.35) desempenha um papel importante na teoria da equação de Boltzmann.

Ilustremos o papel da eq. (A5.39) no caso de soluções espacialmente homogéneas.

Neste caso, as várias quantidades não dependem de $\boldsymbol{x}$, e a eq. (A5.35) reduz-se a

(A5.40)

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial t} = S \leq 0.$$

Isto implica o *teorema H de Boltzmann* — para o caso espacialmente homogéneo:

$$\mathcal{H}$$

é uma quantidade decrescente, a menos que $\boldsymbol{f}$ seja uma maxwelliana — caso em que a derivada temporal de $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ é nula.

Recordemos agora — a partir do exemplo final do Apêndice 5.1 — que, neste caso, as densidades

$$\rho, \rho v, w$$

são constantes no tempo.

Podemos, portanto, construir uma maxwelliana constante $\boldsymbol{M}$ que possua, em qualquer instante, os mesmos $\boldsymbol{\rho}, \boldsymbol{v}, \boldsymbol{w}$ que qualquer solução $\boldsymbol{f}$ correspondente aos dados iniciais fornecidos.

Como $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ decresce, a menos que $\boldsymbol{f}$ seja uma maxwelliana — isto é,

$$f = M$$

—, é tentador concluir que $\boldsymbol{f}$ tende para $\boldsymbol{M}$ quando

$$t \to \infty.$$

A tentação torna-se ainda maior quando percebemos que $\mathcal{H}$ é limitada inferiormente por $\mathcal{H}_M$, o valor assumido pelo funcional $\mathcal{H}$ quando $f = M$.

Com efeito, a desigualdade

$$z\log z - z\log y + y - z \geq 0,$$

válida para valores não negativos de y e z, e o facto de $\log M$ ser um invariante de colisão e, portanto,

$$\int_{\mathbb{R}^3} \log M(f - M)d\xi = 0,$$

implicam o limite inferior acima referido, colocando

$$z = f, y = M,$$

e integrando relativamente a ξ.

Como $\mathcal{H}$ é decrescente, a sua derivada é não positiva — onde existe; mas existe quase em toda a parte devido à monotonicidade —, a menos que a função coincida com $\mathcal{H}_M$.

Temos então a sensação de que $\mathcal{H}$ só pode tender para $\mathcal{H}_M$.

Contudo, esta conclusão não é justificada sem uma análise mais detalhada do termo fonte $\boldsymbol{S}$ na eq. (A5.40).

Esbocemos esta demonstração bastante técnica no caso de dados contínuos.

Neste caso, a solução é contínua em $\boldsymbol{\xi}$, uniformemente relativamente a $\boldsymbol{t}$ [2].

Como $\boldsymbol{\mathcal{H}}$ é limitada superior e inferiormente, podemos encontrar uma sequência de instantes

$$t_n, t_n \to \infty,$$

tal que

(A5.41)

$$\lim_{n\to\infty} \frac{d\mathcal{H}}{dt}(t_n) = 0.$$

A partir desta sequência podemos extrair, segundo um critério de convergência, uma sequência convergente — continuando a designá-la por

$$f(t_n) \equiv f_n$$

— que tende para alguma função $\boldsymbol{f}_\infty$.

Para demonstrar o resultado pretendido, basta mostrar que se verifica:

(A5.42)

$$f'_{\infty} f'_{\infty *} - f_{\infty} f_{\infty *} = 0.$$

Com efeito, se isto não fosse verdadeiro, existiria um conjunto $\boldsymbol{D}$ de medida não nula em

$$\mathbb{R}^3 \times \mathbb{R}^3 \times S_+$$

no qual teríamos

(A5.43)

$$|f'_{\infty} f'_{\infty *} - f_{\infty} f_{\infty *}| \geq \rho > 0.$$

Como $\boldsymbol{f_n}$ converge uniformemente para $\boldsymbol{f_{\infty}}$, seria então possível encontrar um $\boldsymbol{n_0}$ tal que, para

$$n > n_0,$$

se verificasse em $\boldsymbol{D}$:

(A5.44)

$$|f'_n f'_{n *} - f_n f_{n *}| > \frac{\rho}{2} > 0.$$

Mas então, se $\boldsymbol{f}$ for limitada por uma constante $\boldsymbol{C}$ — como acontece nas soluções de Carleman —, teríamos

(A5.45)

$$|f_n' f_{n*}' - f_n f_{n*}| \left|\log \frac{f_n f_{n*}}{f_n' f_{n*}'}\right| > \frac{1}{2}\rho \log\left[1 + \frac{\rho}{2C^2}\right] > 0,$$

e, portanto, devido às eqs. (A5.41) e (A5.30),

(A5.46)

$$\lim_{n\to\infty} \frac{d\mathcal{H}}{dt}(t_n) = 0 \leq -\frac{\alpha}{8}\rho \log\left[1 + \frac{\rho}{2C^2}\right] \int_D |V \cdot n|\, d\xi d\xi_* dn,$$

o que seria contraditório se $\boldsymbol{D}$ tivesse medida não nula.

A eq. (A5.42) fica assim demonstrada e $\boldsymbol{f}_\infty$ revela-se uma maxwelliana — determinada univocamente pelos dados iniciais e pelas leis de conservação discutidas no final do Apêndice 5.1.

Note-se que a parte difícil consiste em demonstrar que

$$\mathcal{H} \to \mathcal{H}_M;$$

se isto for admitido, torna-se fácil mostrar que

$$f \to M,$$

graças a uma versão melhorada de uma desigualdade anteriormente utilizada, que assume a forma:

(A5.47)

$$f\log f - f\log M + M - f \geq cg\left(\frac{|f-M|}{M}\right)|f-M|,$$

onde $\boldsymbol{c}$ é uma constante positiva suficientemente pequena — independente de $\boldsymbol{f}$ — e

(A5.48)

$$g(z) = \begin{cases} z, & \text{se } 0 \leq z \leq 1; \\ 1, & se\ z \geq 1. \end{cases}$$

Integrando ambos os membros de (A5.47), obtemos

(A5.49)

$$\mathcal{H} - \mathcal{H}_M \geq c[\int_{L_t} |f-M|\, d\xi + \int_{S_t} |f-M|^2 M^{-1} d\xi],$$

onde $\boldsymbol{L_t}$ e $\boldsymbol{S_t}$ designam os conjuntos — dependentes do tempo — em que

$$|f-M|$$

é, respetivamente, maior e menor do que $\boldsymbol{M}$.

Como admitimos que

$$\mathcal{H} \to \mathcal{H}_M,$$

segue-se que ambos os integrais tendem para zero quando

$$t \to \infty.$$

O facto de o segundo integral tender para zero implica, pela desigualdade de Schwarz, que

(A5.50)

$$\int_{S_t} |f - M|\, d\xi \leq \left[\int_{S_t} |f - M\,|^2 M^{-1} d\xi\right]^{1/2} \left[\int_{S_t} M\, d\xi\right]^{1/2} \to 0.$$

Então,

(A5.51)

$$\int_{\mathbb{R}^3} |f - M|\, d\xi = \int_{L_t} |f - M|\, d\xi + \int_{S_t} |f - M|\, d\xi$$

também tende para zero, e $\boldsymbol{f}$ tende fortemente para $\boldsymbol{M}$ em $\boldsymbol{L^1}$.

Se o estado do gás não for espacialmente homogéneo, a situação torna-se mais complicada.

Neste caso é conveniente introduzir a quantidade

(A5.52)

$$H = \int_{\Omega} \mathcal{H}\, dx,$$

onde $\boldsymbol{\Omega}$ é o domínio espacial ocupado pelo gás — aqui admitido independente do tempo.

A eq. (A5.35) implica então

(A5.53)

$$\frac{dH}{dt} \leq \int_{\partial\Omega} J \cdot n\, d\sigma,$$

onde $\boldsymbol{n}$ é a normal interior e $\boldsymbol{d\sigma}$ o elemento de área sobre $\boldsymbol{\partial\Omega}$.

Podem evidentemente surgir várias situações.

Entre as mais típicas, mencionemos as seguintes:

(a) Ω é uma caixa com condições de fronteira periódicas — o chamado toro plano.

Então não existe fronteira,

$$\frac{dH}{dt} \leq 0,$$

e podemos repetir para H aquilo que dissemos para $\mathcal{H}$ no caso espacialmente homogéneo.

Em particular, existe uma maxwelliana natural — espacialmente homogénea — associada à massa total, à quantidade de movimento e à energia, que são claramente conservadas, como se pode mostrar argumentando como no caso homogéneo no final do Apêndice 5.1.

(b) Ω é um domínio fechado e limitado com condições de fronteira de reflexão especular.

Neste caso, o termo de fronteira também desaparece, porque o integrando de

$$J \cdot n$$

é ímpar em

$$v \cdot n$$

sobre $\partial\Omega$, e a situação é semelhante à do caso (a).

Poderia parecer existir uma dificuldade na escolha da maxwelliana natural, porque a quantidade de movimento não é conservada, mas um argumento simples mostra que a quantidade de movimento total deve anular-se quando

$t \to \infty$.

Assim, $\boldsymbol{M}$ é uma maxwelliana sem deriva para uma caixa ou domínio geral.

Uma exceção é proporcionada por domínios rotacionalmente simétricos relativamente a determinado eixo, caso o momento angular relativamente a esse eixo, $\boldsymbol{\Gamma}$, seja inicialmente diferente de zero.

Com efeito, nesse caso $\boldsymbol{\Gamma}$ permanece constante no tempo e a maxwelliana natural possuirá uma velocidade macroscópica correspondente à rotação de um corpo rígido em torno desse eixo, sendo a velocidade angular obtida através do cálculo de $\boldsymbol{\Gamma}$ para essa maxwelliana.

(c) Ω é todo o espaço.

Então, o comportamento assintótico dos valores iniciais no infinito assume importância fundamental.

Se o gás estiver inicialmente mais concentrado a distâncias finitas de, digamos, a origem de um sistema de coordenadas cartesianas, espera-se fisicamente — e pode demonstrar-se matematicamente [38] — que o gás escape para o infinito e que o estado assintótico seja o vácuo.

Se os dados iniciais forem diferentes, pode acontecer quase tudo: por exemplo, convergência para uma maxwelliana — se os dados forem limitados, houver colisões suficientes e a maxwelliana ficar univocamente determinada —, ou mesmo ausência de solução depois de determinado instante $\bar{t}$ — implosão com velocidade crescente devido a um forte afluxo de gás proveniente do infinito espacial.

Neste último caso, a equação de Boltzmann deixa de ser válida quando a densidade se torna tão elevada que as condições prescritas pelo limite de Boltzmann–Grad deixam de ser satisfeitas.

(d) Ω é um domínio compacto, mas as condições de fronteira em $\partial\Omega$ são diferentes da reflexão especular.

Nesse caso, o estado assintótico poderá ser completamente diferente de uma maxwelliana.

Para uma discussão mais completa dos diferentes casos, remetemos para o tratado [38] e para a literatura nele citada.

Apêndice 5.4

O Modelo da Ampulheta

Para ilustrar a natureza do paradoxo de Loschmidt e o significado matemático do aumento da entropia, utilizaremos neste apêndice, como indicado no texto principal, um modelo matemático de uma ampulheta.

Este modelo fornece uma descrição simplificada do funcionamento do dispositivo, ignorando a energia, a quantidade de movimento, etc., dos grãos de areia e prestando atenção apenas ao número de grãos em cada uma das duas metades do aparelho.

O modelo que vamos utilizar é descrito por B. Touschek e G. Rossi [86] no caso de um número infinito de grãos e por M. Ageno [51] no caso de um número finito, digamos N.

Nenhum dos autores fornece referências a trabalhos anteriores.

Partiremos do modelo com N grãos e estudaremos depois o que acontece no limite

$$N \to \infty.$$

Descrevamos o modelo.

Admitimos que o orifício entre o bulbo superior e o inferior é tão pequeno que apenas um grão de areia pode atravessá-lo de cada vez.

Designemos por $\boldsymbol{\lambda}$ a probabilidade por unidade de tempo de um grão efetivamente atravessar o orifício.

Admitiremos que $\boldsymbol{\lambda}$ é uma constante dada.

Seja agora $\boldsymbol{p_s(t)}$ a probabilidade de existirem $\boldsymbol{s}$ grãos no recipiente inferior.

A evolução temporal de $\boldsymbol{p_s(t)}$ é dada por:

(A5.54)

$$\dot{p_0} = -\lambda p_0,$$

$$\dot{p_s} = \lambda(p_{s-1} - p_s), \qquad (s = 1,2, \dots, N-1),$$

$$\dot{p_N} = \lambda p_{N-1}.$$

O ponto indica a derivada temporal.

Naturalmente, este sistema necessita de condições iniciais.

O conjunto típico será

$$p_0 = 1$$

e

$$p_s = 0 (s = 1,2, \dots, N),$$

isto é, não existem grãos no bulbo inferior.

Perguntemos agora qual é a probabilidade $\boldsymbol{q_s}$ de existirem $\boldsymbol{s}$ grãos no bulbo superior, em termos da probabilidade $\boldsymbol{p_s}$ de existirem $\boldsymbol{s}$ grãos no bulbo inferior.

Como existem $\boldsymbol{s}$ grãos no bulbo superior se, e somente se, existirem $\boldsymbol{N - s}$ no inferior, obtemos

$$q_s = p_{N-s}.$$

Basta, portanto, substituir $\boldsymbol{s}$ por $\boldsymbol{N - s}$ no último sistema para obter o sistema que governa as probabilidades $\boldsymbol{q_s}$:

(A5.55)

$$\dot{q_0} = \lambda q_1,$$

$$\dot{q_s} = -\lambda (q_s - q_{s+1}), \qquad (s = 1,2, \dots, N-1),$$

$$\dot{q_N} = -\lambda q_N.$$

Aqui escrevemos a última equação do sistema anterior como primeira e a primeira como última.

Observemos agora que o nosso sistema não é reversível no tempo, mas é quase reversível — quando $\boldsymbol{N}$ é suficientemente grande.

Com efeito, a transformação que substitui $\boldsymbol{t}$ por $-\boldsymbol{t}$ e $\boldsymbol{p_s}$ por $\boldsymbol{q_s}$ fornece o sistema:

(A5.56)

$$\dot{q_0} = \lambda q_0,$$

$$\dot{q_s} = -\lambda(q_{s-1} - q_s), \qquad (s = 1,2, \dots, N-1),$$

$$\dot{q_N} = -\lambda q_{N-1},$$

que difere do anterior apenas porque os índices do segundo membro são uma unidade menores.

Assim, a inversão temporal não constitui uma simetria exata do nosso sistema, mas apenas aproximada.

Alguém que vire a ampulheta ao contrário, trocando assim rapidamente as duas metades, de modo que nenhum grão atravesse o pequeno orifício durante a operação, realiza uma operação de inversão temporal, enquanto o «pequeno universo» em

consideração pode encontrar-se em qualquer estado e, portanto, o paradoxo de Loschmidt ocorre diante dos nossos olhos.

É claro que o paradoxo de Zermelo não aparece neste modelo, nem surgem flutuações.

A pequena imprecisão deve-se ao facto de existir também uma probabilidade de um grão se encontrar exatamente no orifício, bem como ao facto de existir uma direção privilegiada de movimento, imposta pela gravidade, que ignorámos.

O mundo de uma ampulheta tem um princípio e um fim.

O princípio ocorre quando a colocamos sobre uma mesa, e o fim quando todos os grãos se encontram na metade inferior.

Habitualmente, no início, todos os grãos de areia se encontram na metade superior; mas podemos imaginar condições iniciais diferentes.

A operação de inversão temporal acabada de discutir pode produzir essas condições iniciais diferentes e invulgares.

Examinemos agora o comportamento da entropia ou do seu oposto, $\boldsymbol{H}$.

Em concordância com os livros acima mencionados [51, 86], ponhamos

(A5.57)

$$H = \sum_{s=0}^{N} p_s \log p_s$$

e calculemos a sua derivada temporal com a ajuda de (A5.54).

Temos:

$$\dot{H} = -\lambda p_0 \log p_0 + \lambda \sum_{s=1}^{N-1} p_{s-1} \log p_s - \lambda \sum_{s=1}^{N-1} p_s \log p_s + \lambda p_{N-1} \log p_N,$$

isto é,

(A5.58)

$$\dot{H} = -\lambda \sum_{s=1}^{N} p_{s-1} \log \frac{p_{s-1}}{p_s}.$$

Recordemos agora a desigualdade elementar

(A5.59)

$$x \log x \geq x - 1 (x > 0)$$

e apliquemo-la com

$$x = \frac{p_{s-1}}{p_s}$$

à eq. (A5.58).

Obtemos:

(A5.60)

$$\dot{H} \leq -\lambda \sum_{s=1}^{N} (p_{s-1} - p_s) = \lambda (p_N - p_0).$$

Vemos, assim, que $\boldsymbol{H}$ diminuirá enquanto $\boldsymbol{p_N}$ for menor do que $\boldsymbol{p_0}$.

Em particular, se partirmos das condições iniciais típicas

$$p_0 = 1$$

e

$$p_s = 0 (s = 1,2, \dots, N),$$

a entropia aumentará enquanto a probabilidade de haver $\boldsymbol{N}$ grãos for totalmente desprezável comparada com a probabilidade de não haver qualquer grão no bulbo inferior.

Observemos que $\boldsymbol{p_0}$ decresce exponencialmente, mas, a partir da solução explícita do sistema (A5.54) [51], verificamos que $\boldsymbol{p_N}$ só se torna comparável com ele quando

$$t \simeq \frac{N}{2\lambda}.$$

Assim, durante um tempo que cresce com $\boldsymbol{N}$, obtemos um aumento da entropia.

A situação altera-se após tempos desta ordem, e verificamos que $\boldsymbol{H}$ aumenta — para a condição inicial padrão.

Para perceber isso, observemos que cada $\boldsymbol{p_s}$ tende a aumentar, a menos que seja maior do que $\boldsymbol{p_{s-1}}$.

Assim, no fim, todos os $\boldsymbol{p_s}$, exceto $\boldsymbol{p_0}$, que são inicialmente nulos, tendem para uma situação em que ficam ordenados por ordem crescente:

$$p_s \geq p_{s-1}.$$

Então, a eq. (A5.58) mostra que

$$\dot{H} \geq 0,$$

e a entropia começa a diminuir — ou $\boldsymbol{H}$ a aumentar.

O que acontece no caso de infinitas partículas?

O tempo necessário para que a entropia atinja o máximo durante a evolução temporal tenderá para infinito.

Então, a ordenação dos $\boldsymbol{p_s}$ por ordem crescente será apenas uma tendência, mas essa situação nunca será atingida; tenderão antes a igualar-se — tornando-se cada vez menores, uma vez que são infinitamente numerosos.

É isto que a análise da ref. [86] demonstra utilizando uma abordagem diferente.

A análise da ref. [51], embora interessante, torna-se enganadora quando o autor tenta aplicar as suas conclusões aos argumentos de Boltzmann.

Ageno argumenta corretamente que as ampulhetas normais atingem o equilíbrio num tempo relativamente curto e que, portanto, tomar

$$N \to \infty$$

não descreve corretamente todo o processo.

Sugere que $\boldsymbol{\lambda}$ deveria igualmente tender para infinito, o que seria correto do ponto de vista da teoria das ampulhetas, mas não é tão interessante para os nossos objetivos.

Com efeito, pretendemos considerar este dispositivo simples como um modelo do Universo análogo à imagem que Boltzmann e Poincaré tinham em mente, embora com opiniões diferentes acerca da sua validade.

Temos aqui um sistema no qual, partindo de condições iniciais apropriadas e altamente ordenadas, observamos um aumento da entropia durante a primeira fase da evolução temporal.

Depois de um intervalo de tempo cuja dimensão tende para infinito com o número de partículas, a entropia começa a diminuir e acabamos por atingir um estado altamente ordenado, embora diferente do inicial — os grãos de areia encontram-se no bulbo inferior em vez de no superior.

Ageno [51] argumenta que a entropia da ampulheta não está relacionada com a função $\boldsymbol{H}$ definida acima e que a «entropia» — não definida de outra forma — permanece nula.

Isto é utilizado para sustentar a tese principal do livro [51], isto é, que o teorema H é falso e que o aumento da entropia se deve à interação do sistema com as paredes e, portanto, com o resto do Universo.

Não precisamos de discutir este argumento, baseado num mal-entendido bastante comum nesta área e amplamente discutido no texto principal.

Existe uma interação com o Universo, como salientado na Secção 5.5, mas ela é necessária apenas para garantir que todas as setas do tempo concordam entre si.

Apêndice 6.1

Verosimilhança de uma Distribuição

Neste apêndice queremos começar por examinar mais detalhadamente a fórmula inicial do modelo discreto, no qual a função de distribuição é substituída por uma coleção de inteiros

$$n_0, n_1, n_2, \ldots, n_p.$$

Se, seguindo Boltzmann, dermos o nome «*complexão*» a uma repartição com valores atribuídos a estes inteiros, pretendemos mostrar que o número $\boldsymbol{P}$ de complexões compatíveis com uma determinada distribuição é dado pela eq. (6.2) do texto principal:

$$P = \frac{n!}{n_0!\, n_1!\, n_2! \cdots n_p!}.$$

Os leitores familiarizados com combinatória podem saltar esta primeira parte até à frase que contém a eq. (A6.1).

O ponto de partida diz respeito ao número de permutações de $\boldsymbol{n}$ objetos.

Suponhamos que temos $\boldsymbol{n}$ letras diferentes e que queremos colocá-las em todas as ordens possíveis.

Qual é o número de ordenações possíveis nas quais nenhuma das $\boldsymbol{n}$ letras se repete?

Este número chama-se número de permutações de $\boldsymbol{n}$ objetos distinguíveis.

Este número cresce incrivelmente depressa com $\boldsymbol{n}$.

Assim, se tivermos três letras, digamos $\boldsymbol{e}, \boldsymbol{a}, \boldsymbol{t}$, as seis ordenações possíveis são:

$$eat, eta, ate, aet, tea, tae.$$

Se houver quatro letras, o número de ordenações possíveis é 24.

Assim, se as letras forem $\boldsymbol{a}, \boldsymbol{e}, \boldsymbol{l}, \boldsymbol{t}$, temos:

$$aelt, aetl, alte, alet, atle, atel, elta, elat, etla, etal, eatl, ealt,$$
$$leat, leta, late, laet, ltea, ltae, tael, tale, tlae, tlea, tela, teal.$$

Se começarmos a pensar em como produzir estas ordenações, descobrimos rapidamente a regra para as construir.

Suponhamos, com efeito, que fixamos a primeira letra; então todas as permutações das restantes letras fornecerão todas as permutações possíveis que começam por essa letra.

Assim, se p_n representar o número de permutações de n objetos distinguíveis, será n vezes o número de permutações de $n-1$ objetos distinguíveis, porque podemos ordenar as disposições colocando primeiro todas aquelas que possuem determinada letra — escolhida de n maneiras — e permutando depois as restantes $n-1$.

Assim, na segunda lista acima existem seis «palavras» começadas por «l», e as letras que seguem esse «l» são as que aparecem na lista anterior.

Podemos então calcular facilmente: se tivermos uma letra, existe apenas uma «palavra»; com duas letras, as «palavras» serão

$$2 \cdot 1 = 2;$$

com três,

$$3 \cdot 2 \cdot 1 = 6;$$

com quatro,

$$4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 24;$$

com cinco,

$$5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1 = 120.$$

Assim, se tivermos $\boldsymbol{n}$ letras, as «palavras» serão

$$n \cdots 5 \cdot 4 \cdot 3 \cdot 2 \cdot 1,$$

isto é, o produto dos primeiros $\boldsymbol{n}$ números naturais, que se representa por

$$n!.$$

Se os objetos não forem necessariamente distinguíveis, quer porque alguns são iguais quer porque a sua diferença não nos interessa, a situação altera-se.

Se tivermos cinco $\boldsymbol{a}$, três $\boldsymbol{e}$ e quatro $\boldsymbol{t}$, temos doze objetos, mas estamos muito longe de conseguir formar o número bastante elevado

$$12!$$

— próximo de 500 milhões — de «palavras» que conseguiríamos produzir com doze letras diferentes.

Quantas dessas $12!$ «palavras» serão diferentes?

A resposta é fácil se imaginarmos, por um instante, que distinguimos as letras iguais — por exemplo, pintando-as de cores diferentes.

Teríamos então $12!$ «palavras» diferentes.

Mas seriam artificialmente diferentes: poderíamos permutar os cinco $\boldsymbol{a}$, os três $\boldsymbol{e}$ e os quatro $\boldsymbol{t}$ dentro de uma «palavra» e obter novamente a mesma «palavra» — à parte as cores.

Devemos, portanto, dividir $12!$ por

$$5!\,3!\,4!$$

para eliminar as repetições artificiais.

Obtemos:

$$P = \frac{12!}{5!\,3!\,4!} = \frac{6 \cdot 7 \cdot 8 \cdot 9 \cdot 10 \cdot 11 \cdot 12}{2 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4} = 27720,$$

um número bastante grande, mas muito longe de 500 milhões!

Assim, o problema de calcular as permutações sem repetição de $\boldsymbol{n}$ objetos quando existem

$$n_0, n_1, n_2, \ldots, n_p$$

réplicas de $\boldsymbol{p}$ objetos distinguíveis é resolvido pela eq. (6.2) do texto principal.

Passemos agora ao caso das variáveis contínuas.

Pretendemos mostrar que, se $\boldsymbol{P}$ for uma densidade de probabilidade, então

(A6.1)

$$V(P) = -\overline{\log P} = -\int P \log P d\mu$$

— onde $\boldsymbol{d\mu}$ é o elemento de volume no espaço de estados $\boldsymbol{M}$, cuja densidade de probabilidade é $\boldsymbol{P}$ — constitui uma medida da verosimilhança de $\boldsymbol{P}$.

Por outras palavras, se escolhermos muitos $\boldsymbol{P}$ «ao acaso», se $\boldsymbol{P}$ for positivo e normalizado, a maioria deles estará próxima dos $\boldsymbol{P}$ para os quais $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{P})$ possui um máximo.

Para dar significado à expressão «ao acaso», comecemos por subdividir o espaço de estados $\boldsymbol{M}$ em $\boldsymbol{n}$ pequenas células $\boldsymbol{\Omega_i}$, de volume $\boldsymbol{\mu_i}$, substituindo $\boldsymbol{P}$ por $\boldsymbol{n}$ números $\boldsymbol{P_i}$, as médias de $\boldsymbol{P}$ sobre as células:

(A6.2)

$$P_i = \frac{1}{\mu_i}\int_{\Omega_i} P\, d\mu, \left(\sum_i P_i\, \mu_i = 1\right).$$

Tomemos então $\boldsymbol{N}$ objetos e distribuamo-los aleatoriamente pelas células.

Se $\boldsymbol{N_i}$ deles estiverem em $\boldsymbol{\Omega_i}$,

$$0 \leq N_i \leq N,$$

tomemos

$$P_i = \frac{N_i}{N\mu_i}$$

como probabilidade da célula $\boldsymbol{\Omega_i}$.

Analogamente, dada uma densidade de probabilidade $\boldsymbol{P}$, podemos representá-la em termos de uma distribuição de $\boldsymbol{N}$ objetos por $\boldsymbol{n}$ células, com precisão arbitrária, desde que tomemos $\boldsymbol{n}$ e $\boldsymbol{N}$ suficientemente grandes.

Contudo, para uma determinada ordem de aproximação, dispomos apenas de um número finito — embora enorme — de distribuições possíveis.

Se distribuirmos os objetos aleatoriamente, existem

$$W(P) = \frac{N!}{N_1!\, N_2! \cdots N_n!}$$

maneiras de obter a distribuição

$$P = (P_1, P_2, \ldots, P_n).$$

A soma

$$\sum W(P),$$

que fornece o número de maneiras de obter qualquer distribuição possível, é igual a

$$n^N,$$

graças à fórmula para a N-ésima potência de um polinómio, aplicada a

$$(1 + 1 + \cdots + 1)^N$$

— para pormenores, ver, por exemplo, [27].

É então razoável tomar como medida da verosimilhança da distribuição discretizada

$$P = (P_1, P_2, \ldots, P_n)$$

a quantidade

$$\frac{W(P)}{n^N}$$

ou o seu logaritmo dividido por $\boldsymbol{N}$ — para obter um limite finito quando

$$N \to \infty:$$

(A6.3)

$$V(P) = \frac{1}{N}\log\left(\frac{N!}{N_1!\,N_2!\cdots N_n!\,n^N}\right).$$

Calculemos agora o limite quando

$$N \to \infty,$$

que deverá fornecer a expressão apropriada para $\boldsymbol{V(P)}$ quando as probabilidades médias em cada célula, $\boldsymbol{P_i}$, assumirem todos os valores reais admissíveis.

Quando

$$N \to \infty,$$

é válida a seguinte estimativa:

$$(\text{A6.4})$$

$$\log N! = N\log N - N + o(N),$$

onde $\boldsymbol{o(N)}$ designa uma quantidade tal que

$$\frac{o(N)}{N} \to 0$$

quando

$$N \to \infty.$$

A eq. (A6.4) decorre da fórmula de Stirling [28] ou da desigualdade

(A6.5)

$$2 < \frac{N!\, e^N}{N^N} < 3N.$$

Por sua vez, (A6.5) decorre do facto de, se pusermos

$$a_N = \frac{N!\, e^N}{N^N},$$

então

$$a_{N+1} > a_N$$

e

$$\frac{a_{N+1}}{N+1} < \frac{a_N}{N},$$

graças à conhecida desigualdade elementar:

(A6.6)

$$\left(1+\frac{1}{N}\right)^N < e < \left(1+\frac{1}{N}\right)^{N+1}.$$

O facto de

$$a_{N+1} > a_N$$

e

$$\frac{a_{N+1}}{N+1} < \frac{a_N}{N}$$

pode, com efeito, ser demonstrado por indução a partir da eq. (A6.6), uma vez que

$$a_1 = e > 2$$

e

$$\frac{a_1}{1} = e < 3.$$

Se utilizarmos agora a eq. (A6.4) na eq. (A6.3), obtemos:

(A6.7)

$$\begin{aligned} V(P) &= \log N - \sum_{i=1}^{n} \frac{N_i}{N} \log N_i - \log n + \frac{o(N)}{N}, \\ &= -\sum_{i=1}^{n} \frac{N_i}{N} \log\left(\frac{N_i}{N}\right) - \log n + \frac{o(N)}{N}, \\ &= -\sum_{i=1}^{n} P_i\, \mu_i \log\left(nP_i\mu_i\right) + \frac{o(N)}{N}. \end{aligned}$$

Aqui tivemos em conta que

$$\sum_{i=1}^{n} N_i = N$$

e

$$P_i = \frac{N_i}{N\mu_i}.$$

Quando

$$N \to \infty,$$

o último termo da eq. (A6.7) desaparece.

Resta agora fazer — simultaneamente —

$$n \to \infty$$

e

$$\mu_i \to 0.$$

Antes disso, observemos que é sempre possível organizar as coisas de modo que

$$n\mu_i \to \overline{\mu},$$

onde $\overline{\boldsymbol{\mu}}$ é o volume total do espaço de estados — tomado como finito, por simplicidade.

Basta, com efeito, tomar

$$\mu_i = \frac{\overline{\mu}}{n}.$$

Então, a distribuição discreta

$$(P_1, P_2, \ldots, P_n)$$

tende para uma distribuição contínua $\boldsymbol{P}$, e a eq. (A6.7) transforma-se em:

(A6.8)

$$\begin{aligned} V(P) &= -\overline{\log(P\bar{\mu})} \\ &= -\int P\log(P\overline{\mu})\, d\mu \\ &= -\int P\log P\, d\mu - \log\overline{\mu}\int P\, d\mu \\ &= -\int P\log P\, d\mu - \log\overline{\mu}. \end{aligned}$$

Esta fórmula coincide com a eq. (A6.1), à parte uma constante inessencial — que é exatamente zero se a medida for normalizada de modo que a medida total

$$\overline{\mu}$$

seja igual a 1.

Sublinhemos a dificuldade que assinalámos no texto principal e que não escapou à atenção de Boltzmann: se mudarmos de variável através de uma transformação com jacobiano não constante, $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{P})$ nas novas variáveis não é igual a $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{P})$ nas antigas.

Existe, portanto, uma classe de variáveis privilegiadas — canónicas — caracterizadas pelo facto de o elemento de volume no espaço de estados permanecer invariante durante a evolução temporal do sistema — graças ao teorema de Liouville.

Escolher estas variáveis significa, do ponto de vista físico, que os conjuntos de igual volume — segundo a escolha que fizemos — são equiprováveis no espaço de estados.

Algumas aplicações desta expressão para a verosimilhança são apresentadas no Apêndice 7.1.

Apêndice 7.1

A Distribuição Canónica para Estados de Equilíbrio

O problema fundamental de determinar a distribuição dos estados microscópicos num estado macroscópico de equilíbrio só pode, evidentemente, ser resolvido se restringirmos os sistemas em consideração.

Se admitirmos que nenhuma região do espaço de fases é privilegiada — isto é, que as trajetórias do ponto representativo do estado mecânico do sistema passam o mesmo número de vezes, num intervalo de tempo muito longo, por cada região de determinado volume —, é razoável pensar que a função de distribuição $\boldsymbol{P}$ de $\boldsymbol{N}$ partículas — ver Capítulo 4 — é constante.

Naturalmente, a existência de constantes do movimento modifica esta conclusão; se fizermos a hipótese — chamada *ergódica* na terminologia moderna — de que existe apenas um integral do movimento importante, a energia total, então a função de distribuição será constante apenas sobre cada hipersuperfície de energia constante.

Gibbs considera sistemas nos quais isto é mais ou menos explicitamente admitido.

A distribuição assim obtida é a *distribuição microcanónica*, que descreve corretamente um sistema isolado com uma energia atribuída.

Em princípio, é possível desenvolver a termodinâmica a partir desta distribuição, mas o tratamento torna-se complicado pela necessidade de passar ao limite quando

$$N \to \infty$$

em cada expressão.

É então mais conveniente passar à chamada *distribuição canónica*, que pode ser obtida para subsistemas com um número finito de graus de liberdade, quando o mesmo número é deixado tender para infinito no sistema completo.

O sistema canónico pode ser facilmente obtido a partir do microcanónico imaginando o sistema que nos interessa fracamente acoplado a um termóstato, que podemos admitir coincidir com um gás perfeito.

Acoplamento fraco significa que a interação é suficiente para alcançar o equilíbrio térmico, mas a energia de interação correspondente é desprezável relativamente à energia térmica.

O facto de o sistema que nos interessa, $\boldsymbol{S}$, estar acoplado a um termóstato $\boldsymbol{T}$ significa que este possui um número de graus de

liberdade muito maior do que os s graus de liberdade de S, de modo que o número de graus de liberdade de T pode ser considerado tendente para infinito.

Sejam H_S e H_T as funções hamiltonianas do sistema e do termóstato, e seja E a energia total — sistema + termóstato.

A função de distribuição P do sistema ampliado, incluindo o termóstato, é então dada por:

(A7.1)

$$P = [A(E)]^{-1},$$

onde, se $V(E)$ for o volume da região do espaço de fases definida por

$$H_S + H_T \leq E,$$

definimos

$$A(E) = \frac{dV}{dE},$$

uma medida invariante da área da hipersuperfície que limita a região em consideração.

Podemos igualmente calcular as áreas $A_S(\varepsilon)$ e $A_T(E - \varepsilon)$ correspondentes às fronteiras das duas regiões

$$H_S \leq \varepsilon, H_T \leq E - \varepsilon.$$

É evidente que deve existir uma relação simples entre estas duas áreas e $\boldsymbol{A}(\boldsymbol{E})$.

Para a determinar, observemos que os volumes das regiões

$$H_S \leq E, H_T \leq E_T,$$

onde $\boldsymbol{E}$ e $\boldsymbol{E_T}$ são arbitrários, e a região que constitui o seu produto cartesiano estão relacionados por:

(A7.2)

$$V(E, E_T) = V_S(E)V_T(E_T) = \int_0^E \int_0^{E_T} \frac{dV_S}{d\varepsilon} \frac{dV_T}{d\varepsilon_T} d\varepsilon_T d\varepsilon.$$

Se, em vez disso, considerarmos apenas o volume da região onde

$$H_S + H_T \leq E,$$

devemos escolher limites de integração diferentes e obtemos:

(A7.3)

$$V(E) = \int_0^E \int_0^{E-\varepsilon} \frac{dV_S}{d\varepsilon} \frac{dV_T}{d\varepsilon_T} d\varepsilon_T d\varepsilon = \int_0^E A_S\,(\varepsilon) V_T(E - \varepsilon) d\varepsilon.$$

Se diferenciarmos agora esta fórmula relativamente a $\boldsymbol{E}$, obtemos:

(A7.4)

$$A(E) = \int_0^E A_S(\varepsilon) A_T(E - \varepsilon) d\varepsilon,$$

uma vez que

$$V_T(0) = 0.$$

Podemos agora obter $\boldsymbol{P_S}$, a função de distribuição do sistema, integrando simplesmente (A7.1) relativamente às variáveis que descrevem o termóstato:

(A7.5)

$$P_S = [A(E)]^{-1} A_T(E - H_S),$$

ou, utilizando (A7.4) para exprimir $\boldsymbol{A(E)}$**:**

(A7.6)

$$P_S = \left[\int_0^E A_S(\varepsilon) A_T(E - \varepsilon) d\varepsilon\right]^{-1} A_T(E - H_S).$$

Observemos agora que, se o termóstato for um gás perfeito constituído por $\boldsymbol{N}$ moléculas de massa $\boldsymbol{m}$, $\boldsymbol{A_T}$ é simplesmente o produto de $\boldsymbol{V^N}$ — onde $\boldsymbol{V}$ é o volume ocupado pelo gás — pela

derivada, relativamente à energia, do volume de uma hiperesfera no espaço das velocidades de $\boldsymbol{3N}$ dimensões, porque a equação

$$H_T = E$$

pode ser escrita na forma

$$\sum_{k=1}^{N} m|\,\xi_k|^2 = 2E,$$

e, portanto,

$$A_T = \frac{V^N \omega_{3N}}{m}\left(\frac{2E}{m}\right)^{(3N-2)/2},$$

onde $\boldsymbol{\omega_{3N}}$ é a área da esfera unitária no espaço de $\boldsymbol{3N}$ dimensões.

Assim,

(A7.7)

$$[A_T(E)]^{-1} A_T(E - H_S) = \left(1 - \frac{H_S}{E}\right)^{(3N-2)/2},$$

e, admitindo que a energia por partícula do termóstato

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2\beta}$$

é independente de $\boldsymbol{N}$ — isto é, do tamanho do termóstato —, como realmente acontece num gás perfeito, obtemos:

(A7.8)

$$\lim_{N\to\infty}[\,A_T(E)]^{-1}A_T(E-H_S)=\lim_{N\to\infty}\left(1-\frac{2\beta H_S}{3N}\right)^{(3N-2)/2}=e^{-\beta H_S}.$$

Multipliquemos e dividamos agora por $\boldsymbol{A_T(E)}$ na eq. (A7.6) e passemos ao limite quando

$$N\to\infty$$

com a ajuda de (A7.8), utilizada duas vezes.

Obtemos finalmente a distribuição canónica:

(A7.9)

$$P_S=\left[\int_0^\infty A_S\,(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon}d\varepsilon\right]^{-1}e^{-\beta H_S}.$$

[Nota editorial — Uniformizou-se a derivação com a definição de A_T como derivada do volume do espaço de fases relativamente à energia: inclui-se o fator 1/m e usa-se o expoente (3N−2)/2. No limite do termóstato infinito, a integral normalizadora estende-se até infinito. Estas correções sanam inconsistências do original e não alteram o limite de Boltzmann.]

Observe-se que, se tivermos vários sistemas acoplados a um único termóstato, obtemos uma distribuição canónica com o mesmo valor de $\boldsymbol{\beta}$ para todos eles.

Este parâmetro possui então as propriedades exigidas de uma função universal da temperatura.

Daqui em diante deixaremos de necessitar do termóstato e suprimiremos o índice $\boldsymbol{S}$ em (A7.9).

Reescrevemo-la na forma:

(A7.10)

$$P = Z^{-1}e^{-\beta H},$$

onde $\boldsymbol{Z}$, a *função de partição*, não é senão o integral de $\boldsymbol{e^{-\beta H}}$ sobre todo o espaço de fases do sistema.

A energia média do sistema é dada por:

(A7.11)

$$\bar{E} = Z^{-1}\int He^{-\beta H}\prod_i d\,\xi_i dx_i = -\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z.$$

Se introduzirmos agora uma pequena variação no parâmetro $\boldsymbol{\beta}$ e num dos outros parâmetros $\boldsymbol{a_k}$ — como, por exemplo, o volume —, obtemos:

(A7.12)

$$\delta\bar{E} = -\left(\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\log Z\right)\delta\beta - \left(\frac{\partial^2}{\partial\beta\partial a_k}\log Z\right)\delta a_k.$$

Devemos agora introduzir o trabalho realizado sobre o sistema pelas forças externas.

O caso mais simples obtém-se fazendo variar um parâmetro $\boldsymbol{a_k}$ nas forças externas — e, pelo menos formalmente, podemos sempre considerar este caso.

Então o trabalho $\boldsymbol{\delta^* L}$ realizado sobre o gás é dado por:

(A7.13)

$$\begin{aligned}\delta^* L &= Z^{-1}\int \frac{\partial H}{\partial a_k} e^{-\beta H}\prod_i d\,\xi_i dx_i \delta a_k \\ &= -\frac{1}{\beta} Z^{-1}\frac{\partial}{\partial a_k}\int e^{-\beta H}\prod_i d\,\xi_i dx_i \delta a_k \\ &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial a_k}(\log Z)\delta a_k.\end{aligned}$$

A diferença

$$\delta\bar{E} - \delta^* L$$

não é senão o calor $\boldsymbol{\delta^* Q}$ fornecido ao sistema, e portanto

(A7.14)

$$\beta\delta^{*}Q = \beta(\delta\bar{E} - \delta^{*}L)$$
$$= -\beta\left(\frac{\partial^{2}}{\partial\beta^{2}}\log Z\right)\delta\beta - \beta\left(\frac{\partial^{2}}{\partial\beta\partial a_{k}}\log Z\right)\delta a_{k} + \left(\frac{\partial}{\partial a_{k}}\log Z\right)\delta a_{k}.$$

É agora evidente que a última expressão é igual a

$$\delta\left[\log Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z\right]$$

e constitui, portanto, um diferencial exato.

Assim, $\boldsymbol{\beta}$ pode ser identificada com

$$(kT)^{-1},$$

onde $\boldsymbol{k}$ é uma constante — a chamada constante de Boltzmann — e $\boldsymbol{T}$ a temperatura absoluta, ao passo que

$$\log Z - \beta\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z$$

deve ser identificada — à parte uma constante aditiva — com

$$\frac{S}{k},$$

onde $\boldsymbol{S}$ é a entropia do sistema.

Através de um cálculo simples obtemos a fórmula:

(A7.15)

$$S = \frac{\partial}{\partial T}(kT\log Z).$$

A partir desta identificação decorrem todas as fórmulas da termodinâmica.

Como exemplo, consideremos um gás perfeito, para o qual

$$Z = V^N(2\pi kT)^{3N/2},$$

e a pressão do gás é dada por

(A7.16)

$$p = \frac{\partial}{\partial V}(kT\log Z) = \frac{NkT}{V},$$

isto é, a equação de estado dos gases perfeitos, com a identificação da relação entre a constante $\boldsymbol{k}$ e a constante dos gases $\boldsymbol{R}$.

Alternativamente, a distribuição canónica pode ser caracterizada como aquela que minimiza o valor médio de $\mathbf{log}\boldsymbol{P}$ sob restrições adequadas.

As considerações de Gibbs sobre propriedades extremizantes partem da desigualdade elementar:

(A7.17)

$$x\log x - x + 1 \geq 0,$$

válida para todo o x real positivo — x pode mesmo ser zero, desde que definamos, por continuidade,

$$x\log x = 0$$

para $x = 0$.

A igualdade verifica-se se, e somente se,

$$x = 1.$$

Como observámos no Capítulo 6, substituindo x por $1/x$, isto reduz-se à desigualdade mais simples

$$\log x \leq x - 1,$$

que afirma que a curva logarítmica se encontra sempre abaixo da sua tangente em $(1, 0)$.

Tomemos agora

$$x = \frac{P}{G}$$

na eq. (A7.17), onde $\boldsymbol{P}$ e $\boldsymbol{G}$ são duas densidades de probabilidade no espaço de fases.

Obtemos a chamada *desigualdade de Gibbs*:

(A7.18)

$$\int P\log P \prod_i d\xi_i dx_i \geq \int P\log G \prod_i d\xi_i dx_i,$$

com

$$\int P \prod_i d\xi_i dx_i = \int G \prod_i d\xi_i dx_i = 1,$$

e a igualdade verifica-se se, e somente se, $\boldsymbol{P}$ e $\boldsymbol{G}$ coincidirem quase em toda a parte.

Esta desigualdade pode ser utilizada para demonstrar as propriedades de mínimo das distribuições microcanónica e canónica.

Observe-se que, se impusermos a restrição de energia total dada e não impusermos qualquer restrição adicional além da normalização, então, em vez de integrar sobre todo o espaço de fases, integramos apenas sobre a hipersuperfície de energia constante e podemos tomar $\boldsymbol{G}$ constante na equação correspondente à (A7.18), obtendo assim que esta distribuição

constante minimiza o valor médio de $\log P$ — distribuição microcanónica.

Se, pelo contrário, atribuirmos apenas o valor médio da energia, tomando

$$G = Z^{-1}e^{-\beta H}$$

em (A7.18), obtemos:

(A7.19)

$$\int P\log P \prod_i d\xi_i dx_i \geq -\beta \int PH \prod_i d\xi_i dx_i - \log Z$$
$$= -\beta \bar{E} - \log Z,$$

sob as condições

$$\left(\int P \prod_i d\xi_i dx_i = \int G \prod_i d\xi_i dx_i = 1, \right.$$

e

$$\left. \int PH \prod_i d\xi_i dx_i = \int GH \prod_i d\xi_i dx_i = \bar{E} \right).$$

Como

(A7.20)

$$\int G\log G \prod_i d\xi_i dx_i = -\beta \int GH \prod_i d\xi_i dx_i - \log Z = -\beta \bar{E} - \log Z,$$

a eq. (A7.19) mostra que a distribuição canónica minimiza o valor médio de $\mathbf{log}\boldsymbol{P}$ sob as restrições de normalização e de energia média dada.

A desigualdade de Gibbs possui várias aplicações adicionais.

Se, por exemplo, atribuirmos a função de distribuição de uma partícula, $\boldsymbol{P}^{(1)}$, e tomarmos

$$G = \prod_{i=1}^{N} P^{(1)}(x_i, \xi_i),$$

em (A7.18), verificamos que a distribuição fatorizada minimiza o valor médio de $\mathbf{log}\boldsymbol{P}$ e, como resultado adicional, que o valor médio do logaritmo da função de distribuição de uma partícula não é maior do que $\mathbf{1}/\boldsymbol{N}$ vezes o valor médio de $\mathbf{log}\boldsymbol{P}$.

Outra aplicação é fornecida pelo procedimento de suavização de $\boldsymbol{P}$ através da média sobre pequenas células, como indicado no texto principal deste capítulo.

Com efeito, se $\boldsymbol{G}$ for a distribuição constante sobre cada célula, obtida fazendo a média de $\boldsymbol{P}$, então satisfará (A7.18).

Se, em

$$t = 0,$$

$\boldsymbol{P}$ for constante sobre cada célula, deixará de o ser em instantes posteriores; mas, graças às propriedades da equação de Liouville, a média de $\mathbf{log}\boldsymbol{P}$ será igual ao seu valor inicial e, consequentemente, ao valor inicial da média do logaritmo de $\boldsymbol{G}$.

Esta última média será, em qualquer instante, não superior ao seu valor inicial.

Apêndice 8.1

O Teorema H para Moléculas Poliatómicas Clássicas

Neste apêndice, seguindo a ref. [12], ocupamo-nos da equação de Boltzmann com particular atenção ao teorema H, que provocou as objeções de Lorentz mencionadas no texto principal.

Antes de mais, observemos que não existem dificuldades formais em escrever uma equação de Boltzmann para moléculas com

$$n > 3$$

graus de liberdade.

Juntamente com o vetor posição do centro de massa $\boldsymbol{x}$ e a velocidade correspondente $\boldsymbol{\xi}$, necessitaremos ainda de outras variáveis.

Designá-las-emos por um vetor $\boldsymbol{p}$ num espaço de

$$2n - 3$$

dimensões, que inclui todas as variáveis exceto as coordenadas do centro de massa — embora as componentes de $\boldsymbol{\xi}$ não sejam excluídas.

As equações do movimento entre duas colisões sucessivas são então:

(A8.1)

$$\dot{x} = \xi, \qquad \dot{p} = P(x, p),$$

onde $\boldsymbol{P}$ é um vetor em $\boldsymbol{2n-3}$ dimensões que descreve as derivadas parciais — com o sinal apropriado — do hamiltoniano relativamente às coordenadas e aos momentos diferentes de $\boldsymbol{\xi}$ — embora $\boldsymbol{x}$ esteja agora incluído.

A equação de Boltzmann para a função de distribuição

$$f(x, p, t)$$

pode ser escrita da seguinte maneira:

(A8.2)

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \cdot \frac{\partial f}{\partial x} + P \cdot \frac{\partial f}{\partial p}$$
$$= \int_{\mathbb{R}^{6n-9}} [f' f_*' W(p', p_*' \to p, p_*) - f f_* W(p, p_* \to p', p_*')]\, dp_* dp' dp_*'.$$

Aqui $\boldsymbol{f'}$, $\boldsymbol{f'_*}$ e $\boldsymbol{f_*}$ significam, como habitualmente, que a função $\boldsymbol{f}$ possui — além de $\boldsymbol{x}$ e $\boldsymbol{t}$ — os argumentos $\boldsymbol{p'}$, $\boldsymbol{p'_*}$ e $\boldsymbol{p_*}$, respetivamente.

Por sua vez,

$$W(p', p'_* \to p, p_*),$$

que inclui alguns fatores fornecidos pela função delta de Dirac de modo a assegurar a conservação da quantidade de movimento e da energia, é essencialmente a secção eficaz diferencial de dispersão multiplicada pela velocidade relativa.

Temos, com efeito,

(A8.3)

$$\int\int W(p', p'_* \to p, p_*) dp' dp'_* = |\xi - \xi_*| \Sigma_t,$$

onde $\boldsymbol{\Sigma_t}$ é a secção eficaz total de dispersão — admitida finita.

Esta pode, naturalmente, depender de $\boldsymbol{p}$ e $\boldsymbol{p_*}$.

Contudo, podemos eliminar esta dependência através de um artifício que torna a demonstração muito mais simples.

Como a secção eficaz total é considerada finita, existirá uma distância máxima $\boldsymbol{r_0}$ para além da qual as moléculas deixam de interagir.

Podemos então pôr

$$\Sigma_t = \pi r_0^2,$$

desde que introduzamos falsas colisões adicionais nas quais nada se altera para os valores de $\boldsymbol{p}$ e $\boldsymbol{p}_*$ em que possivelmente não existe interação, embora

$$r < r_0.$$

O caso em que a secção eficaz de colisão é infinita pode ser obtido cortando primeiro as interações que ocorrem para

$$r > r_0$$

e fazendo depois

$$r_0 \to \infty$$

na desigualdade final que vamos demonstrar.

Admite-se, naturalmente, que as equações microscópicas do movimento (A8.1) sejam reversíveis no tempo.

Isto significa que existe uma transformação

$$(x, p, t) \to (x, p^-, -t),$$

na qual, tipicamente, uma componente de $\boldsymbol{p}^-$ é igual à correspondente de $\boldsymbol{p}$ se tiver o significado de uma coordenada e é oposta à correspondente de $\boldsymbol{p}$ se tiver o significado de um momento canonicamente conjugado a uma coordenada.

Observemos, de passagem, que frequentemente se tratam as alterações das coordenadas como se pudessem ser ignoradas em média, considerando apenas as alterações dos momentos; este aspeto, contudo, não terá importância no que se segue.

É importante notar que a transformação de variáveis de $\boldsymbol{p}'$ para $\boldsymbol{p}^-$, com $\boldsymbol{x}$ fixo, preserva o volume no espaço descrito pelas variáveis $\boldsymbol{p}$.

A reversibilidade temporal das equações microscópicas, mesmo durante uma colisão, implica que se verifica a seguinte relação, chamada *reciprocidade*:

(A8.4)

$$W(p', p_*' \to p, p_*) = W(p^-, p_*^- \to p'^-, p_*'^-).$$

Se a interação possuir simetria esférica, como acontece para massas pontuais ou esferas duras perfeitamente lisas, verifica-se a propriedade mais forte:

(A8.5)

$$W(p', p_*' \to p, p_*) = W(p, p_* \to p', p_*'),$$

denominada *balanço detalhado*.

Esta propriedade é utilizada de forma mais ou menos explícita na demonstração do teorema H para gases monoatómicos.

Sempre que se verifica, a demonstração dada no Capítulo 5 pode ser transferida sem alterações para o caso de gases poliatómicos.

O erro de Boltzmann, assinalado por Lorentz, reside precisamente na hipótese implícita de que a eq. (A8.5) é válida para um gás poliatómico genérico.

Se esta propriedade falhar, podemos introduzir o argumento de Boltzmann do *«ciclo fechado de colisões»*, que, embora menos convincente, contém a ideia fundamental da demonstração que apresentaremos em seguida, seguindo a ref. [12]: é necessário considerar não colisões individuais, mas conjuntos de colisões.

O ponto essencial é a eq. (A8.3), cujo segundo membro é claramente invariante sob inversão temporal, e a propriedade de reciprocidade expressa pela eq. (A8.4).

Integramos ambos os membros desta última relação relativamente a $\boldsymbol{p}$ e $\boldsymbol{p}_*$.

Obtemos:

(A8.6)

$$\int\int W(p', p'_* \to p, p_*) dp dp_*$$
$$= \int\int W(p^-, p_*^- \to p'^-, p'^-_*) dp dp_*$$
$$= \int\int W(p, p_* \to p'^-, p'^-_*) dp dp_*,$$

onde, no último passo, alterámos as variáveis de integração de $\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_*$ para $\boldsymbol{p}^-, \boldsymbol{p}_*^-$, utilizando a invariância anteriormente referida do elemento de volume, e depois eliminámos o sobrescrito «−», que já não era necessário.

Mas o último integral é precisamente aquele que surge no primeiro membro da eq. (A8.3), à parte a presença do sobrescrito «−» no segundo par de variáveis.

Contudo, devido à invariância do segundo membro dessa mesma equação relativamente à transformação de variáveis com sobrescrito «−» para variáveis sem esse sobrescrito, podemos suprimi-lo no último integral de (A8.6) e obter:

(A8.7)

$$\int\int W(p', p'_* \to p, p_*) dp dp_* = \int\int W(p, p_* \to p', p'_*) dp dp_*.$$

É esta a nova relação que utilizaremos para demonstrar o teorema H para moléculas poliatómicas.

A importância de uma relação deste tipo foi salientada por Waldmann [9], que, guiado por uma analogia com o caso quântico,

a escreveu sem demonstração no caso particular de moléculas clássicas em forma de haltere, observando que

> **«é necessário obter a propriedade de normalização — puramente mecânica —»**

expressa pela eq. (A8.7).

Como possível demonstração, o mesmo autor [9] parece sugerir um cálculo completo com a hipótese simplificadora de

> **«efetuar a média sobre todos os ângulos de fase possíveis [...] antes e depois da colisão»**.

Esta média, embora útil em alguns casos, como acima indicado, para simplificar as relações, não é necessária na demonstração que acabámos de discutir da ref. [12], segundo a qual (A8.7) constitui uma propriedade geral decorrente da reversibilidade temporal das equações microscópicas do movimento molecular.

Tendo demonstrado que (A8.7) é válida, torna-se agora relativamente simples demonstrar o teorema H — ou, melhor dizendo, o *lema de Boltzmann*, do qual decorre o teorema H.

Segundo este lema, se pusermos

(A8.8)

$$Q(f,f)=\int_{\mathbb{R}^{6n-9}}[f'f_*'W(p',p_*'\to p,p_*)-ff_*W(p,p_*\to p',p_*')]\,dp_*dp'dp_*',$$

obtemos:

(A8.9)

$$\int \log f Q(f,f)dp\leq 0.$$

Para demonstrar este resultado, multipliquemos (A8.8) por $\log f$ e integremos relativamente a p, obtendo:

(A8.10)

$$\int \log f Q(f,f)dp=\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^{8n-12}} f\,f_*\log\left(\frac{f'f_*'}{ff_*}\right)W(p,p_*\to p',p_*')dpdp_*dp'dp_*'.$$

Esta relação pode ser facilmente obtida através das mesmas manipulações discutidas nos Apêndices do Capítulo 5, isto é, mediante mudanças adequadas de variáveis e índices, sem utilizar qualquer propriedade de

$$W(p,p_*\to p',p_*').$$

A eq. (A8.10), contudo, não permite utilizar o argumento empregado no Capítulo 5.

Para esse efeito, deveríamos somar (A8.10) com a relação que dela se obtém permutando as variáveis com prima e sem prima e

utilizar a propriedade de balanço detalhado, (A8.5), que, contudo, não é geralmente válida.

Neste ponto, devemos utilizar um artifício, aparentemente introduzido pela primeira vez por Pauli [10] em mecânica estatística quântica.

Juntamente com a identidade expressa por (A8.10), consideremos também:

(A8.11)

$$\int_{\mathbb{R}^{8n-12}} f'\, f_*' W(p', p_*' \to p, p_*) dp dp_* dp' dp_*'$$
$$= \int_{\mathbb{R}^{8n-12}} f\, f_* W(p, p_* \to p', p_*') dp dp_* dp' dp_*'.$$

Esta relação pode ser obtida por uma simples troca dos nomes das variáveis e exprime a conservação do número de partículas numa colisão.

Podemos agora utilizar (A8.7) no primeiro membro de (A8.11) e reescrevê-la da seguinte forma:

(A8.12)

$$\int_{\mathbb{R}^{8n-12}} f'\, f_*' W(p, p_* \to p', p_*') dp dp_* dp' dp_*'$$
$$= \int_{\mathbb{R}^{8n-12}} f\, f_* W(p, p_* \to p', p_*') dp dp_* dp' dp_*',$$

ou, equivalentemente:

(A8.13)

$$\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^{8n-12}} f\, f_*\left(\frac{f'f'_*}{ff_*}-1\right)W(p,p_*\to p',p'_*)dpdp_*dp'dp'_*=0.$$

Podemos então subtrair o integral que aparece no primeiro membro de (A8.13) ao segundo membro de (A8.10), sem alterar coisa alguma.

Obtemos:

(A8.14)

$$\int \log f Q(f,f)dp$$
$$=\frac{1}{2}\int_{\mathbb{R}^{8n-12}} f\, f_*\left[\log\left(\frac{f'f'_*}{ff_*}\right)-\left(\frac{f'f'_*}{ff_*}-1\right)\right]W(p,p_*\to p',p'_*)dpdp_*dp'dp'_*.$$

Utilizemos agora o facto de $\boldsymbol{f}$ e $\boldsymbol{W}$ serem não negativos e de se verificar a seguinte desigualdade elementar — já anteriormente utilizada:

(A8.15)

$$\log x-(x-1)\leq 0 (=0 \text{ se, e somente se, } x=1).$$

Podemos então concluir que (A8.9) ficou demonstrada e que a igualdade se verifica se, e somente se — quase em toda a parte —

(A8.16)

$$f'f'_* = ff_*,$$

isto é, se a função de distribuição descrever um estado de equilíbrio.

Apêndice 8.2

O Problema da Equipartição

Consideremos um sistema hamiltoniano com $\boldsymbol{n}$ graus de liberdade, isto é, descrito pelo seguinte sistema de $\boldsymbol{2n}$ equações diferenciais ordinárias:

(A8.17)

$$\dot{q_k} = \frac{\partial H}{\partial p_k},$$
$$\dot{p_k} = -\frac{\partial H}{\partial q_k},$$

onde $\boldsymbol{q_k}, \boldsymbol{p_k}$ são as $\boldsymbol{n}$ coordenadas e os $\boldsymbol{n}$ momentos conjugados, e

$$H = H(p_j, q_j)$$

é o hamiltoniano do sistema.

É conveniente introduzir [28] o *parêntese de Poisson*:

(A8.18)

$$[F, G] = -\sum_{k=1}^{n} \left(\frac{\partial F}{\partial p_k} \frac{\partial G}{\partial q_k} - \frac{\partial F}{\partial q_k} \frac{\partial G}{\partial p_k} \right).$$

Como é bem sabido, os parênteses de Poisson possuem muitas propriedades que os tornam úteis no estudo das propriedades analíticas e geométricas — estamos aqui a falar das chamadas propriedades simpléticas — dos sistemas hamiltonianos no espaço de fases.

Em particular, verifica-se o teorema de Poisson sobre as constantes do movimento: se $\boldsymbol{F}$ e $\boldsymbol{G}$ forem duas constantes do movimento, então

$$[F, G]$$

também é uma constante do movimento.

Se

$$[F, G] = 0,$$

diz-se que $\boldsymbol{F}$ e $\boldsymbol{G}$ estão *em involução*, e o teorema torna-se trivial.

Um caso muito importante ocorre quando encontramos $\boldsymbol{n}$ constantes do movimento — funcionalmente independentes e unívocas —

$$F_j, (j = 1,2, \dots, n),$$

que estão duas a duas em involução, isto é,

(A8.19)

$$[F_j, F_k] = 0, (j, k = 1,2, \dots, n).$$

Neste caso é válido um teorema devido a Liouville [28], segundo o qual as equações do movimento podem ser resolvidas por quadraturas — isto é, mediante integrações — e existe, além disso, uma transformação canónica — isto é, uma transformação que não altera a estrutura hamiltoniana das equações — das variáveis $\boldsymbol{p_k, q_k}$ para novas variáveis $\boldsymbol{I_k, \theta_k}$, chamadas *variáveis ação–ângulo*, de tal modo que as variáveis de ação $\boldsymbol{I_k}$ — funções das constantes do movimento $\boldsymbol{F_j}$ — permanecem constantes no tempo e as variáveis angulares $\boldsymbol{\theta_k}$ aumentam linearmente com o tempo.

Quando a hipersuperfície de energia

$$H = E$$

é fechada e limitada, como habitualmente acontece, as variáveis angulares são realmente ângulos e o movimento é multiperiódico com frequência angular constante

$$\omega_k(I_j) = \frac{\partial H}{\partial I_k}.$$

Geometricamente, as variáveis angulares descrevem um toro $\boldsymbol{n}$-dimensional $\boldsymbol{T_n}$, e cada movimento ocorre sobre a superfície de um desses toros, determinada pelas condições iniciais.

Exemplos típicos de sistemas integráveis são os sistemas conservativos com apenas um grau de liberdade, o problema dos dois corpos e o movimento inercial de um corpo sólido com um ponto fixo.

Um exemplo bastante particular é fornecido pelo sistema de $\boldsymbol{N}$ massas pontuais interagindo através de molas ideais, equivalente a um sistema de $\boldsymbol{n}$ osciladores harmónicos.

Neste caso, o hamiltoniano, quando expresso em termos de variáveis ação–ângulo, é linear nos $\boldsymbol{I_k}$ e, consequentemente, as frequências não dependem das variáveis de ação — oscilações isócronas.

Os desenvolvimentos mais interessantes da dinâmica hamiltoniana depois da época de Boltzmann dizem respeito a sistemas *quase integráveis*, isto é, sistemas obtidos perturbando um hamiltoniano

$$h(I_j),$$

já expresso em termos das suas próprias variáveis de ação, de modo a obter um hamiltoniano da forma:

(A8.20)

$$H(I_j, \theta_j; \varepsilon) = h(I_j) + \varepsilon f(I_j, \theta_j).$$

Dado um sistema deste tipo, a primeira pergunta que podemos fazer é: qual a escala temporal durante a qual a perturbação se faz sentir e em que as variáveis $\boldsymbol{I_k}$ se afastam significativamente do seu valor inicial?

Uma consideração óbvia conduz à estimativa conservadora

$$t \simeq \varepsilon^{-1}.$$

Podemos naturalmente imaginar casos mais favoráveis, por exemplo a existência de uma transformação canónica que difira da identidade por termos de ordem $\boldsymbol{\varepsilon}$ e conduza a novas variáveis ação–ângulo

$$(I'_k, \theta'_k),$$

em termos das quais

$$H(I_j, \theta_j; \varepsilon) = h'(I'_j);$$

nesse caso, os $\boldsymbol{I_k}$ permaneceriam próximos dos seus valores iniciais para qualquer $\boldsymbol{t}$ real.

É fácil apresentar contraexemplos à afirmação de que isto é sempre possível e, pelo contrário, um teorema de Poincaré [33]

leva-nos a suspeitar de que a impossibilidade de efetuar esta transformação constitui o caso genérico.

Na realidade, isto acontece se quisermos que a afirmação de estabilidade seja válida para dados iniciais genéricos.

O teorema KAM [26, 28, 29, 30], já referido no texto principal, alterou a situação.

Uma formulação possível deste teorema é a seguinte.

Teorema (KAM): Consideremos um sistema com um hamiltoniano da forma (A8.20).

Admitamos que $\boldsymbol{H}$ é analítico numa multifaixa dos planos complexos das coordenadas sobre

$$B \times T^n,$$

onde $\boldsymbol{B}$ é um domínio adequado em $\mathbb{R}^{\boldsymbol{n}}$, e que o determinante da matriz hessiana, cujos elementos são

$$\frac{\partial^2 h}{\partial I_k \partial I_j},$$

é estritamente positivo em $\boldsymbol{B}$.

Então existe um

$$\varepsilon_0 > 0$$

— dependente dos parâmetros do hamiltoniano — tal que, se

$$\varepsilon < \varepsilon_0,$$

existe uma transformação canónica, um hamiltoniano integrável $\boldsymbol{h'(I_j)}$ e um conjunto

$$B_\varepsilon \subset B$$

— cuja medida relativa de Lebesgue tende para 1 quando

$$\varepsilon \to 0$$

— tais que, através da transformação canónica considerada, o antigo hamiltoniano se transforma no novo dentro do subconjunto $\boldsymbol{B_\varepsilon}$.

Este teorema mostra que, para dados iniciais escolhidos aleatoriamente, existirá elevada probabilidade de as ações $\boldsymbol{I_k}$ permanecerem próximas dos valores iniciais para qualquer $\boldsymbol{t}$.

Contudo, existem dados iniciais improváveis, mas fisicamente indistinguíveis dos anteriores, aos quais o teorema não se aplica.

Isto implica que, para

$$n > 2$$

— quando o conjunto mau também é conexo —, $\boldsymbol{I}(\boldsymbol{t})$ pode afastar-se arbitrariamente, sobre

$$H = E,$$

do seu valor inicial.

Este fenómeno é a chamada *difusão de Arnold*, que implica, entre outras coisas, que um sistema isolado de massas pontuais mantidas juntas por forças gravitacionais pode tender para configurações cada vez mais dispersas — estrelas e planetas podem aumentar indefinidamente as suas distâncias mútuas; foram construídos exemplos explícitos.

Contudo, se analisarmos esta questão de um ponto de vista físico, e não matemático, a tese do teorema KAM — cujas hipóteses contêm uma condição que poderá não estar fisicamente demonstrada — pode até ser demasiado rigorosa.

Na realidade, não estamos interessados em qualquer $\boldsymbol{t}$; valores de $\boldsymbol{t}$ da ordem de alguns milhares de milhões de anos, uma fração não desprezável da eternidade, poderão ser suficientes.

Para abordar este tipo de questão, podemos tentar utilizar a teoria clássica das perturbações.

Naturalmente, encontramos então o célebre teorema de Poincaré [33], já recordado.

Assim, em certo sentido, o método perturbativo não nos ajuda.

Mas, como ensina o teorema KAM, podemos obter resultados importantes modificando ligeiramente a afirmação daquilo que pretendemos demonstrar.

As primeiras tentativas de contornar este obstáculo devem-se ao matemático americano George D. Birkhoff (1884–1944), que estudou [34] a vizinhança de um ponto de equilíbrio estável e, portanto, a perturbação de um sistema de osciladores harmónicos, admitindo que as frequências correspondentes não são ressonantes, isto é, que não existe um vetor $\boldsymbol{n}$-dimensional $\boldsymbol{k}$, com componentes inteiras, ortogonal ao vetor $\boldsymbol{\omega}$ das frequências, e que, em cada ordem de $\boldsymbol{\varepsilon}$, o coeficiente de $\boldsymbol{\varepsilon^s}$ é um polinómio de grau $\boldsymbol{s}$ em $\mathbf{cos}\boldsymbol{\theta}$ e $\mathbf{sin}\boldsymbol{\theta}$.

É então possível [33] construir, de maneira explícita, uma sequência finita de transformações canónicas tal que a parte do hamiltoniano dependente das variáveis angulares se torne — nas novas variáveis ação–ângulo — da ordem

$$\varepsilon^{r+1},$$

onde

$$r \geq 1$$

é um inteiro arbitrário.

Se eliminarmos a hipótese de que a dependência em $\boldsymbol{\phi}$ é, em cada ordem $\boldsymbol{s}$ de $\boldsymbol{\varepsilon}$, um polinómio de grau $\boldsymbol{s}$ em $\mathbf{cos}\boldsymbol{\theta}$ e $\mathbf{sin}\boldsymbol{\theta}$, teremos de reforçar a hipótese de não ressonância introduzindo uma condição diofantina segundo a qual

$$|k \cdot \omega| \geq \gamma |k|^{-n},$$

com

$$|k| = |k_1| + |k_2| + \cdots + |k_n|, \gamma > 0,$$

e utilizar uma hipótese de analiticidade — a remoção desta hipótese foi o contributo de Moser [30], que não podemos desenvolver aqui.

Naturalmente, a utilização do método de Birkhoff permite melhorar a estimativa do tempo durante o qual o sistema não se afasta significativamente do estado inicial, passando de

$$\varepsilon^{-1}$$

para

$$C_r \varepsilon^{-(r+1)}.$$

Devemos, evidentemente, mostrar que a constante C_r não diminui de forma catastrófica.

Uma estimativa aparentemente pobre, por exemplo

$$C_r > AB^{-r}r^{-rm}(A, B, r > 0),$$

conduz a um resultado não trivial, o célebre *teorema de Nekhoroshev* [20, 21], quando mostramos que podemos escolher $\boldsymbol{r}$ em função de $\boldsymbol{\varepsilon}$ aproximadamente na forma

$$r(\varepsilon) \simeq (\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon})^{1/m}$$

— dissemos «aproximadamente» porque $\boldsymbol{r}$ deve ser inteiro.

Na realidade, o caso dos osciladores harmónicos foi estudado primeiro por Gallavotti [35], enquanto Nekhoroshev considerou o caso em que as hipóteses do teorema KAM são válidas.

Para vermos como este teorema, que nos fornece uma estimativa exponencial do tempo de estabilidade, pode ser aplicado ao problema dos graus internos de liberdade, consideremos o problema da colisão, numa dimensão, de uma molécula diatómica com uma parede — simulada por um potencial que decresce exponencialmente com a distância.

Então, o tempo necessário para produzir uma troca significativa de energia aumenta exponencialmente com uma potência

$1/m$

da frequência, onde $\boldsymbol{m}$ é da ordem do número de graus de liberdade.

O problema que surge com as estimativas fornecidas por Nekhoroshev é que, quando aumenta o número de graus de liberdade — como acontece quando consideramos uma ou mais moléculas diatómicas na presença de $\boldsymbol{N}$ moléculas monoatómicas — , perdemos a vantagem proporcionada pelo fator exponencial, devido à potência $\boldsymbol{1/m}$ que acabámos de mencionar.

Esta dificuldade foi eliminada na ref. [32], onde os autores mostram que as trocas de energia são significativas durante uma interação, mas a sua média é praticamente nula ao longo de toda a interação.

No caso de existirem várias moléculas diatómicas — digamos duas moléculas idênticas —, a energia vibracional de cada molécula individual não se conserva, devido aos fenómenos de ressonância — que tornam as estimativas extremamente complicadas —, mas a soma das duas energias admite uma estimativa de tempo exponencialmente longa.

Esta circunstância está associada ao conhecido facto de, na teoria clássica das perturbações, cada ressonância diminuir em uma unidade o número de quantidades conservadas.

Para chegar a resultados com significado prático, é necessário obter estimativas mais realistas das constantes do que aquelas, terrivelmente pessimistas, fornecidas por uma análise teórica.

Isto foi feito para um modelo unidimensional [25], como indicado no texto principal.

Apêndice 9.1

A Lei de Stefan–Boltzmann

Como indicado no texto principal, a demonstração de Boltzmann da lei proposta por Stefan, com base em dados experimentais bastante imprecisos, assenta no conceito de pressão de radiação.

Imaginemos uma cavidade fechada por um pistão móvel — lentamente — com superfície refletora.

As ondas eletromagnéticas exercem uma pressão sobre o pistão que, como indicado no texto, é

$$p = \frac{e}{3}.$$

Esta pressão deve-se à quantidade de movimento transportada pelo campo eletromagnético, de acordo com as equações de Maxwell.

Como a densidade dessa quantidade de movimento possui magnitude

$$g = \frac{e}{c},$$

onde c é a velocidade da luz, a pressão pode ser calculada como fizemos no Capítulo 3 para um gás; a única diferença é que a velocidade das ondas é constante e igual a c.

O facto de obtermos

$$p = \frac{e}{3},$$

em vez de

$$p = \frac{2e}{3},$$

como na teoria cinética dos gases, deve-se ao facto de

$$e = gc,$$

em vez de

$$e = \frac{gc}{2},$$

pois a luz não pode ser tratada como uma partícula não relativista.

Podemos então escrever, se V for o volume da cavidade e S a sua entropia:

$$TdS = d(eV) + pdV = edV + V\frac{de}{dT}dT + \frac{1}{3}edV$$
$$= V\frac{de}{dT}dT + \frac{4}{3}edV.$$

Como calculámos o diferencial da entropia, podemos deduzir as suas derivadas parciais relativamente a $\boldsymbol{T}$ e $\boldsymbol{V}$:

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{V}{T}\frac{de}{dT}, \qquad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{4}{3}\frac{e}{T}.$$

Assim, utilizando o teorema de Schwarz para as derivadas segundas mistas, igualamos a derivada de

$$\frac{\partial S}{\partial V}$$

relativamente a $\boldsymbol{T}$ à derivada de

$$\frac{\partial S}{\partial T}$$

relativamente a $\boldsymbol{V}$, obtendo:

$$\frac{4}{3}\left(\frac{1}{T}\frac{de}{dT} - \frac{e}{T^2}\right) = \frac{1}{T}\frac{de}{dT}.$$

Ou, simplificando:

$$\frac{de}{dT} = 4\frac{e}{T}.$$

Integrando por separação de variáveis:

$$e = \sigma T^4,$$

onde $\boldsymbol{\sigma}$ é uma constante de integração.

Um argumento simples fornece também:

$$S = \frac{4}{3}\sigma V T^3.$$

Apêndice 9.2

A Lei de Wien

O argumento de Wien assenta, como indicado no texto principal, numa utilização engenhosa do efeito Doppler, segundo o qual a frequência $\boldsymbol{\nu}$ de uma onda emitida por uma fonte em movimento aparece alterada para um observador em repouso.

O desvio de frequência $\boldsymbol{\Delta\nu}$ é igual a

$$\nu\left(\frac{v}{c}\right)\cos\theta,$$

onde $\boldsymbol{v}$ é a velocidade da fonte, $\boldsymbol{c}$ a velocidade da onda e $\boldsymbol{\theta}$ o ângulo entre a linha de observação e a direção ao longo da qual a fonte se move.

Esta fórmula é correta até termos de ordem

$$\left(\frac{v}{c}\right)^2,$$

o que é suficiente, pois precisamos de considerar uma velocidade $\boldsymbol{v}$ tendente para zero.

Se agora um espelho se mover com velocidade $\boldsymbol{v}$ e uma onda for nele refletida, podemos imaginar a onda refletida como proveniente de uma fonte imaginária situada atrás do espelho.

Essa imagem mover-se-á com velocidade $\boldsymbol{2v}$ na direção normal ao espelho.

Assim, para reflexão normal, a onda sofrerá uma variação de frequência

$$\frac{2\nu v}{c},$$

e, para incidência oblíqua segundo um ângulo $\boldsymbol{\theta}$, a frequência depois da reflexão, $\boldsymbol{\nu'}$, será:

$$\nu' = \nu\left(1 + \frac{2v}{c}\cos\theta\right).$$

A energia da radiação no intervalo

$$(\nu, \nu + d\nu),$$

que designaremos por $\boldsymbol{e_\nu}$, será então alterada de uma quantidade

$$\frac{\partial e_\nu}{\partial \nu}(\nu' - \nu) = \frac{\partial e_\nu}{\partial \nu}\left(\frac{2\nu v}{c}\cos\theta\right).$$

Esta alteração, devida à radiação que incide a partir do ângulo sólido $\boldsymbol{dn}$ sobre a área $\boldsymbol{A}$ do espelho durante o intervalo de tempo $\boldsymbol{dt}$, será

$$\frac{\partial e_\nu}{\partial \nu}\left(\frac{2\nu v}{c}\cos\theta\right)\frac{c}{4\pi}\cos\theta dnAdt.$$

Integrando sobre o ângulo sólido, obtemos uma variação

$$\frac{1}{3}\nu\frac{\partial e_\nu}{\partial \nu}dV,$$

onde

$$dV = Av\,dt$$

é a variação de volume, se imaginarmos que o espelho constitui a superfície de um pistão que atua sobre a radiação.

A última expressão é, naturalmente, igual a

$$d(e_\nu V).$$

Observemos que simplificámos excessivamente este cálculo ao não termos em conta as alterações associadas à variação da intensidade da radiação e à extensão do intervalo de frequências durante a reflexão.

Pode demonstrar-se, contudo, que estas duas alterações se compensam exatamente.

Chegámos, portanto, ao seguinte resultado:

$$\frac{1}{3}\nu\frac{\partial e_\nu}{\partial \nu}dV = d(e_\nu V).$$

Isto fornece a seguinte equação diferencial parcial para $\boldsymbol{e_\nu}$:

$$V\frac{\partial e_\nu}{\partial V} = \frac{1}{3}\nu\frac{\partial e_\nu}{\partial \nu} - e_\nu.$$

Introduzamos a seguinte mudança de variáveis:

$$\phi(y,z) = e_\nu \nu^{-3}, y = \nu^3 V, z = \nu.$$

A equação anterior simplifica-se então para

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0.$$

Por outras palavras, $\boldsymbol{\phi}$ não depende de $\boldsymbol{z}$, sendo uma função arbitrária de $\boldsymbol{y}$:

$$\phi = \phi(y).$$

Voltando às variáveis originais, obtemos:

$$e_\nu = \nu^3\phi(\nu^3 V),$$

onde $\boldsymbol{\phi}$ é uma função arbitrária.

Ora, como podemos admitir que não apenas o pistão, mas toda a cavidade seja perfeitamente refletora, não ocorre qualquer troca de calor na parede.

Além disso, o processo pode ser realizado tão lentamente quanto desejarmos, isto é, as fórmulas anteriores são válidas para um processo reversível, e a ausência de troca de calor implica entropia constante.

Pela fórmula estabelecida no final do Apêndice 9.1, $\boldsymbol{V}$ é proporcional a

$$T^{-3},$$

e a função arbitrária $\boldsymbol{\phi}$ pode então ser considerada dependente apenas de

$$\left(\frac{\nu}{T}\right)^3.$$

Concluímos, portanto, que

$$e_\nu = \nu^3 F\left(\frac{\nu}{T}\right),$$

que é a chamada *lei do deslocamento de Wien*, mencionada no texto principal.

Notas de Referência

As referências estão listadas de acordo com o capítulo em que foram citadas. As referências citadas nos apêndices são listadas juntamente com as do capítulo correspondente. Diversas referências ao periódico Annalen der Physik und Chemie até 1899 (a partir de 1900, intitulado apenas Annalen der Physik) são apresentadas sob o seu título informal Poggendorff's Annalen (1824-77) e Wiedemann's Annalen (1877-99).

Capítulo 1

[1] LM. Fasol-Boltzmann, Ed. (1990). *Ludwig Boltzmann: Princípios de Filosofia Natural. Springer-Verlag, Berlim.*

[2] D. Flamm, Ed. (1985). *Caro professor! Querido Luís! Ludwig Boltzmann, Henriette von Aigentler, Correspondência. Bühlau Verlag, Viena.*

[3] D. Flamm (1973). Vida e personalidade de Ludwig Boltzmann, em *A equação de Boltzmann: teoria e aplicação,* id. E.G.D. Cohen e W. Thirring, pp. 3-16. Springer-Verlag, Viena,

[4] W. Hoflechner (1993). Uma versão da vida de Ludwig Boltzmann, em Proceedings of the International Svmposium on Ludwig Boltzmann, ed. G. Battimelli, MG. lanniello, e 0. Kresten, Verlag der Osterreichischen Akademie der Wissenschaften, Viena.

[5] W. Hoflechner, ed, (1994). Ludwig Boltzmann: Leben und Briefe, Publikationen aus dem Archiv der Universitit Graz, Band 30, Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz.

[6] L. Boltzmann (1903), Populdre Schriften. Leipzig. [A maior parte do conteúdo deste livro, mas não a totalidade, está disponível em tradução inglesa sob o título Theoretical physics and philosophical problems, ed. B. McGuinness, Reidel, Dordrecht. (1974). Sempre que possível, utilizaremos esta tradução.]

[7] W. Hoflechner and A. Honester (1985). Ludwig Boltzmann, 1844-1906, eine Dokumentation. Graz.

[8] P. Coveney and R. Highfield (1991). The arrow oft ime. W, H. Allen, New York.

[9] G.H. Bryan (1906). Prof. Ludwig Boltzmann. *Narure*, 74, 569-70.

[10] Anon. (1906). Der Tod des Hofrates Boltzmann. Die Zeit (Vienna), No. 1421, Morgenblatt, 8 Sept., p.5.

[11] L. Flamm (1944). Die Personlichkeit Boltzmanns. Wiener Chemiker Zeitung, 47, 30.

[12] A. Hoéfler (1906). Ludwig Boltzmann als Mensch und als Philosoph. Siiddeutsche Monatshefte, October 3, unpaginated.

[13] E. Mach (1906). Ludwig Boltzmann. Die Zeit (Vienna), no. 1420, Abendblatt, 7 Sept., p.1.

[14] Anon. (1906). Weitere Nachrichten die letzen Tage. Die Zeit (Vienna), no. 1420, Abendblatt, 7 Sept., p.1.

[15] Comunicação particular da Dra. Lili Hahn, citada em: J.T. Blackmore (1972). Ernst Mach: a sua obra, vida e influência. University of California Press, Berkeley.

[16] W. Moore (1989). Schrödinger: *life and thought*. Cambridge University Press.

[17] G.H. von Wright (1955). Ludwig Wittgenstein, a biographical sketch. Philosophical Review, 64, 527-44.

[18] A, Janik and S. Toulmin (1973). Witigenstein's Vienna. Simon and Schuster, New York.

[19] R.M. Rilke (1939). Duino elegies, transl. J. B. Leishman and S. Spender. Norton, New York.

[20] A. J. May (1968). The Habsburg monarchy 1867-1914. Norton Library, New York.

[21] R. Musil (1953~6(1. The man without qualities, transl. E. Wilkins and E. Kaiser, 3 vols. Secker and Warburg.

[22] E. Broda (1973). Philosophical biography of Ludwig Boltzmann, in The Bolizmann equation: theory and application, ed. E.G.D. Cohen and W. Thirring, pp. 17-52. Springer-Verlag, Vienna.

[23] P. Schick (1965). Karl Kraus in Selbstzeugnissen und Bilddokumenten, Rowohlt, Reinbeck bei Hamburg.

[24] L. Boltzmann (1897-1904). Vorlesungen tiber die Principe der Mechanik, 2 vols, Barth, Leipzig.

[25] V.I. Ul'yanov (V.I. Lenin) (1909). Materialism and empirio-criticism [in Russian]. Izdanie "Zveno" Moscow.

[26] L. Boltzmann (1974). On the principles of mechanics, in Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populire Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[27] H. Schnitzler (1954). Gay Vicnna—Myth and Reality. Jowrmnal of the History of Ideas, 15, 94-118.

[28] F. Rohrlich (1992) A poem by Ludwig Boltzmann American Journal of Physics, 60, 972-3.

Capítulo 2

[1] L. Boltzmann (1974). On the development of the methods of theoretical physics in recent times, in Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populire Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[2] I. Newton (1704), Opticks. London.

[3] R. Boscovich (1763). Theoria philosophiae naturalis, Venice. [English translation: A theory of natural philosophy, Open Court, Chicago (1922); reprinted by MIT Press, Cambridge, MA (1966)].

[4] M. Born (1964). Natural philosophy of cause and chance. Dover, New York.

[5] L. Boltzmann (1895). On certain questions of the kinetic theory of gases. Nanere, 51, 4135, PS. de Laplace (1814). Essai philosophique sur les probabilités. Paris. [reprinted by Gauthiers-Villars, Paris (1921}].

[6] P. S. de Laplace (1814). Essai philosophique sur les probabilités. Paris. [reprinted by Gauthiers-Villars, Paris (1921)].

[7] G.W. Leibniz (1686). Brevis demonstratio erroris memorabilis Cartesii et aliorum circa legem naturalem, secundum qua volunt a Deo eandem semper quantitatem motus conservari, qua et in re mechanica abutuntur. Acta eruditorum (Leipzig) [English translation in: R.B. Lindsay, Energy, historical development of the concept, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudberg, PA (1975)].

[8] G.W. Leibniz (1840). Opera philosophica, p. 775. Erdmann, Berlin.

[9] J. Hutton (1795). Theory of the Earth. Edinburgh.

[10] J.R. Mayer (1842), Bemerkungen tiber die Kriifte der unbelebten Natur. Liebig's Annalen der Chemie und Pharmazie, 42, 239.

[11] J.R. Mayer (1845). Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhang mit dem Sroffwechsel. Ein Beitrag zur Naturkunde. Verlag der C. Drechslerschen Buchhandlung, Heilbronn.

[12] J.R. Mayer (1848). Beitréige zur Dynamik des Himmels in populérer Darstellung. Verlag von Johann Ulrich Landherr, Heilbronn.

[13] S. Carnot (1824). Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propre a développer cette puissance. Bachelier, Paris [English translation by R.H. Thurston in: S. Carnot, Reflections on the mative power of fire and other papers on the second law of thermodynamics, ed. E. Mendoza, Dover, New York (1960)].

[14] É. Clapeyron (1834), Mémoir sur la puissance motrice de la chaleur. Jowrnal de l'Ecole Polytechnigue, 14, 153-90 [tradução para inglês por E. Mendoza in: S. Carnot, Reflections on the motive power of fire and other papers on the second law of thermodynamics, ed. E. Mendoza, Dover, New York (1960)].

[15] M. Klein (1974). Closing the Carnot cycle, in Sadi Carnot et l'essor de la thermodynamique. CNRS, Paris.

[16] J.C. Maxwell (1871). Theory of heat. Longmans, Green, London.

[17] W. Thomson (Lord Kelvin) (1852). On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy, Philosophical Magazine, Ser. 4, 4, 304.

[18] H. von Helmholtz (1847). Uber die Erhaltung der Kraft. Berlin.

[19] H. von Helmholiz (1871), Uber die Wechselwirkung der Naturkriifte. Ein populirwissenschaftlicher Vortrag, gehalten am 7. Februar 1854 in Konisberg in Preufien, in Populiive Vortriige, 2. Heft. Vieweg, Braunschweig.

[20] J.C. Maxwell (1881). Treatise on electricity and magnetism, 2nd edn. Clarendon Press, Oxford.

[21] G. Gamow (1961). Biography of physics. Harper Torchbooks, New York.

[22] L. Boltzmann (1905). G. Kirchhoft, in Populdre Schriften. Barth, Leipzig.

[23] L. Boltzmann (1974), On the indispensability of atomism in natural science, in Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populédre Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness, Reidel, Dordrechr.

[24] L. Euler (1914). Opera omnia, vol. XIII, 9. Teubner, Lepzig.

Capítulo 3

[1] D. Bernoulli (1738). Hydrodynamica. Argentorati, Strassburg.

[2] C. Cercignani (1990). Mathematical methods in kinetic theory, rev. edn. Plenum Press, New York [1st edn 1969].

[3] C. Cercignani (1988). The Boltzmann equation and its applications. Springer-Verlag, New York.

[4] C. Cercignani, R. Illner, and M. Pulvirenti (1994). The mathemarical theory of dilute gases. Springer-Verlag, New York.

[5] R. Clausius (1858). Uber die mittlere Linge der Wege, welche bei der Molekularbewegung gasformiger Korper von den einzelnen Molekiilen zuriickgelegt werden; nebst einigen anderen Bemerkungen iiber die mechanische Wirmetheorie. Poggendorff's Annalen, 1085, 239-58.

[6] J.C. Maxwell (1860). Iustration of the dynamical theory of gases. Part [: On the motions and collisions of perfectly elastic spheres. Part IL: On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another. Part ITT: On the collisions of perfectly elastic bodies of any form. Philosophical Magazine, Ser. 4, 19, 48-62, 63-76, 76-80.

[7] 1.C. Maxwell (1867). On the dynamical theory of gases. Philosophical Transactions of the Roval Society, 157, 49-88.

[8] L. Boltzmann (1872). Weitere Studien iiber das Wirmegleichgewicht unter Gasmolckiilen. Sitzungsberichre der Akademie Wissenschaften, Wien, 11, 66, 275-370.

[9] S. Carnot (1824). Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propre & développer cette pitissance. Bachelier, Paris.

[10] E. Clapeyron (1834). Mémoir sur la puissance motrice de la chaleur. Journal de l'Ecole Polytechnigue, 14, 153-90 [English translation by E. Mendoza in: S. Carnot, Reflections on the motive power of fire and other papers on the second law of thermodynamics, ed. E. Mendoza, Dover, New York (196(0].

[11] W. Thomson (Lord Kelvin) (1849). An account of Carnot's theory of the motive power of heat; with numerical results deduced from Regnault's experiments on steam. Transactions of the Royal Society of Edinburgh, 16, 113-55.

[12] M. Klein (1974). Closing the Carnot cycle, in Sadi Carnot et Pessor de la thermodynamigue. CNRS, Paris.

[13] W. Thomson (Lord Kelvin) (1832). On a universal tendency in nature to the dissipation of mechanical energy. Philosophical Magazine, Ser. 4, 4, 304.

[14] H. von Helmholtz (1847). Uber die Erhaltung der Kraft. Berlin.

[15] R. Clausius (1850). Uber die bewegende Kraft der Wirme, und die Gesestze, welche sich daraus fiir die Wirmelehre selbst ableiten lassen. Poggendorff's Annalen, 79, 368-500 [English transiation by W.F. Magie in: S. Carnot, Reflections on the motive power of fire and other papers on the second law of thermodynamics, ed. E. Mendoza, Dover, New York (1960)].

[16] R. Clausius (1856). On a modified form of the second fundamental theorem in the mechanical theory of heat. Philosaphical Magazine, 12, 86.

[17] R. Clausius (1865). Uber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wirmetheorie. Poggendorff's Annalen, 125, 353.

[18] C.G. Knott (1911). Life and scientific work of Peter Guthrie Tait, Cambridge University Press, London.

[19] J.C. Maxwell (1871). Theory of heat, Chapter XXII. Longmans, London.

[20] M. Klein (1970). Maxwell, his demon, and the second law of thermodynamics. American Scientist, 58, 84-97.

[21] P.G. Tait (1879-80). Clerk-Maxwell's scientific work. Nature, 21, 321.

[22] W.J.M, Rankine (1865). On the second law of the thermodynamics. Philosophical Magazine, Ser. 4, 30, 241-45.

[23] W.J.M. Rankine (1867). Sur la nécessité de vulgariser la seconde loi de la thermodynamique. Annales de Chimie et de Physique, Ser. 4, 12, 258-66.

[24] L. Boltzmann (1870). Theorie der Wärme. Fortschritte der Physik, 26, 441-504.

[25] L. Boltzmann (1866). Uber die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wiirmetheoric. Wiener Berichre, 53, 195-220.

[26] R. Clausius (1871). Uber Zurückfilhrung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Prinzipien. Poggendorff s Annalen, 142, 433-61.

[27] L. Boltzmann (1871). Zur Prioritidt der Auffindung der Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wirmetheorie und dem Prinzip der kleinsien Wirkung. Poggendorff's Annalen, 143, 211-30.

[28] R. Clausius (1871). Bemerkungen zu der Prioritätsreclamation des Hrn, Boltzmann. Poggendorff’s Annalen, 144, 265-80.

[29] J.W. Gibbs (1889). Rudolf Julius Emmanuel Clausius. Proceedings of the American Academy, 16, 458-65.

Capítulo 4

[1] L. Boltzmann {1872). Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 11, 66, 275 [English translation in: S.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 88—175, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[2] J.C. Maxwell (1867). On the dynamical theory of gases. Philosophical Transactions of the Roval Society, 157, 49-88.

[3] L. Boltzmann (1868). Studien über das Gleichgewicht der lebendingen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 58, 5.

[4] L. Boltzmann (1871). Über das Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 63, 397.

[5] L. Boltzmann (1871). Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 63, 679.

[6] M.J.Klein (1973). The development of Boltzmann’s statistical ideas, in The Boltzmann equation: theory and applications, ed. E.G.D. Cohen and W. Thirring. Springer-Verlag, Vienna.

[7] P. and T. Ehrenfest (1911). Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik, in Enzyklopädie der mathematischen wissenschaften, Vol. TV, Part 32. Leipzig.

[8] L. Boltzmann (1871). Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wirmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendingen Kraft. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 63, 712.

[9] M. Planck (1948). Wissenschaftliche Selbsthiographie. Leipzig.

[10] C. Cercignani (1988). The Boltzmann equation and its applications. Springer-Verlag, New York.

[11] C. Cercignani, R. Illner. and M. Pulvirenti (1994). The mathematical theory of dilute gases. Springer-Verlag, New York.

Capítulo 5

[1] L. Boltzmann (1872). Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 11, 66. 275-370 [English translation in: 5.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 88—175, Pergamon Press, Oxford (1966}].

[2] T. Carleman (1933). Sur la théorie de l'équation intégro-differentielle de Boltzmann. Acta Mathematica, 60, 91.

[3] T. Carleman 1957. Problémes mathématiques dans la théorie cinétique des gaz. Almqvist & Wiksell, Uppsala.

[4] H.A. Lorentz (1887). Uber das Gleichgewicht der lebendingen Kraft unter Gasmolekülen. Sitzungsberichre der Akademie der Wissenschaften, Wien, 95, 115-52.

[5] L. Boltzmann (1887). Neuer Beweis zweier Sätze über das Wirmegleichgewicht unter mehratomigen Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 95, 153-64.

[6] L. Boltzmann (1895-8). Vorlesungen iiber Gastheorie, 2 vols. Barth, Leipzig [English translation: Lectures on gas theory, transl. 8.G. Brush, University of California Press (1964)].

[7] R.C. Tolman (1938). The principles of statistical mechanics. Oxford.

[8] E.C.G. Stueckelberg (1952). Théoréme H et unitarité de S. Helvetica Physica Acta, 25, 577-80

[9] L. Waldmann (1958). Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, in Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, Vol. XIL. Springer-Verlag.

[10] C. Cercignani and M. Lampis (1981). On the H-theorem for polyatomic gases. Journal of Statistical Physics, 26, 795.

[11] A. Kox (1990). H.A. Lorentz contributions to Kinetic gas theory. Annals of Science, 47,591-606.

[12] P. Hein (1966). *Grooks*. MIT Press.

[13] W. Thomson (Lord Kelvin) (1874). The kinetic theory of the dissipation of energy. Proceeding of the Roval Society of Edinburgh, 8, 325-34.

[14] J. Loschmidt (1876). Über den Zustand des Wärmegleichgewichtes eines Systems von Körpern mit Rucksicht auf die Schwerkraft, Wiener Berichte, 73, 139.

[15] L. Boltzmann (1877). Uber die Beziehung eines allgemeine mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatze der Wirmetheorie. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 11, 75, 67-73 |English translation in: 8.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 188-193, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[16] F. Nietzsche (1926). Der Wille zur Macht, in Gesammelte Werke, Vol. 19, Book 4, Part 3. Musarion Verlag, Munich.

[17] H. Poincaré (1893). Le mécanisme et l'expérience. Revue de Metaphysique et de Morale, 4, 334 [English translation in: S.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 203-7, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[18] H. Poincaré (1890). Sur les probléme des trois corps et les équations de la dynamique. Acta Mathematica, 13, 1-270 |Extracts translated into English in: S.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 194-202, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[19] E. Zermelo (1886). Uber einen Satz der Dynamik und die mechanische Wirmetheorie. Wiedemann''s Annalen, §7, 485-94 [English translation in: 8.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 208-17, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[20] L. Boltzmann (1896). Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo. Wiedemann's Annalen, 57, 773-84 [English translation in: S.G. Brush, Kinetic theorv, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 218-28, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[21] E. Zermelo (1896). Über mechanische Erklarungen irreversibler Vorgange, Wiedemann's Annalen, 59, 793-801 [English translation in: S.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 229-237, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[22] L. Boltzmann (1897). Zu Hrn. Zermelo Abhandlung über die mechanische Erklarungen irreversibler Vorgange. Wiedemann's Annalen, 60, 392-8 [English translation in: §.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 238-45_ Pergamon Press, Oxford (1966)].

[23] H. Grad (1949). On the kinetic theory of rarified gases. Communications on Pure and Applied Mathematics, 2, 325.

[24] H. Grad (1958). Principles of the kinetic theory of gases, in Handbuch der Physik, ed. S. Flügge, Vol. XI1, Springer-Verlag.

[25] H. Grad (1961). The many faces of entropy. Communications on Pure and Applied Mathematics, 14, 323.

[26] E.L. Hahn {1950). Spin echoes. Physical Review, 80, 580.

[27] B.J. Alder and T.E. Wainwright (1960). Studies in molecular dynamics II. Behavior of a small number of elastic spheres. Journal of Chemical Physics, 33, 1439.

[28] A. Bellemans and J. Orban (1967). Velocity inversion and irreversibility in a dilute gas of hard disks. Physics Letfers, 24A, 620.

[29] D. Levesque and L. Verlet (1993). Molecular dynamics and time reversibility. Journal of Statistical Physics, 72, 519-37.

[30] C. Cercignani (1972). On the Boltzmann equation for rigid spheres. Transport Theory and Statistical Physics, 2, 211.

[31] O. E. Lanford HI (1975). Time evolution of large classical systems, in Dynamical systems, theory and applications, ed. J. Moser, LNP 38, 1. Springer-Verlag, Berlin.

[32] D. Morgenstern (1954). General existence and uniqueness proof for spatially homogeneous solutions of the Maxwell-Boltzmann equation in the case of Maxwellian molecules. Proceedings of the National Academy of Sciences (U.S.A.), 40, 719-21.

[33] L. Arkeryd (1972). On the Boltzmann equation. Part I: Existence. Archives for Rational Mechanical Analysis, 45, 1-16.

[34] T. Nishida and K. Imai (1977). Global solutions to the initial value problem for the nonlinear Boltzmann equation. Publications of the Research Institute for Mathematical Sciences, Kyoto University, 12, 229-39.

[35] Y. Shizuta and K. Asano (1974). Global solutions of the Boltzmann equation in a bounded convex domain. Proceedings of the Japan Academy, 53, 3-5.

[36] S. Ukai (1974). On the existence of global solutions of mixed problem for nonlinear Boltzmann equation. Proceedings of the Japan Academy, 50, 179-84.

[37] C. Cercignani 1977. The Boltzmann equation and its applications. Springer-Verlag, New York.

[38] C. Cercignani, R. Illner, and M. Pulvirenti (1994). The mathematical theory of dilute gases. Springer-Verlag, New York.

[39] R. Illner and M. Shinbrot (1984). The Boltzmann equation: global existence for a rare gas in an infinite vacuum. Communications in Mathematical Physics, 95, 217-26.

[40] R. Illner and M. Pulvirenti (1986). Global validity of the Boltzmann equation for a two-dimensional rare gas in a vacuum. Communications in Mathematical Physics, 105, 189-203.

[41] R. Illner and M. Pulvirenti (1989). Global validity of the Boltzmann equation for two- and three-dimensional rare gas in vacuum: erratum and improved result. Communications in Mathematical Physics, 121, 143-46.

[42] R. DiPerna and P.-L., Lions (1989). On the Cauchy problem for Boltzmann equations. Annals of Mathematics, 130, 321-66.

[43] L. Bolizmann (1974). On the development of the methods of theoretical physics in recent times, in Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populdre Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[44] R. Penrose (1989). The emperor's new mind. Oxford University Press.

[45] A. Eddington 1959. New pathvays in science. University of Michigan Press, Ann Arbor.

[46] D.W. Sciama (1971). Modern cosmology. Cambridge University Press, London.

[47] T. Gold (1962). The arrow of time, in Recent developments in general relativity, pp. 225-34, Pergamon Press, New York.

[48] J.W. Cronin (1981). CP symmetry violation—the search for its origin. Reviews of Modern Physics, 53, 373,

[49] C. Cercignani (1989), Le radici fisiche e matematiche dell'irreversibilita temporale [with translation into English], Alma Mater Studiorum, 2, 37-52.

[50] R. Illner and H. Neunzert (1987). The concept of irreversibility in the kinetic theory of gases. Transport Theory and Statistical Physics, 16. (1), 89-112.

[51] M. Ageno (1992). Le origini della irreversibilità. Bollati Boringhieri, Turin.

[52] K. Gödel (1949). A remark about the relationship between relativity theory and idealistic philosophy, in Albert Einstein, philosopher-scientisi, ed. P.A. Schilpp, pp. 557-62. Open Court, La Salle, IL.

[53] H. Reichenbach (1956). The direction of time. University of California Press, Berkeley.

[54] J.L. Mackie (1974). Causation: the cement of the universe. Oxford University Press.

[55] J. Earman (1974). An attempt to add a little direction to "The problem of the direction of time'. Philosophy of Science, 41, 15-47.

[56] G.H. von Wright (1971). Explanation and understanding. Cornell University Press, Ithaca, NY.

[57] W.C. Salmon (1984). Scientific explanation and the causal structure of the world. Princeton University Press.

[58] P. Horwich (1987). Asymmetries in time. Problems in the philosophy of science. MIT Press, Cambridge, MA.

[59] I. Prigogine and L. Stengers (1979). La nouvelle alliance. Metamorphoses de la science. Gallimard, Paris.

[60] I. Prigogine and 1. Stengers (1988). Entre le temps et l'éternité. Fayard, Paris.

[61] H. Bergson (1907). L'evolution créatrice. F. Alcan, Paris.

[62] W. Heisenberg (1958). The physicist''s conception of nature, Hutchinson, London.

[63] M. Born (1949). Natural philosophy of cause and chance. Clarendon Press, Oxford.

[64] K. Popper (1956). The open universe. An argument for indeterminism. Rowman & Littlefield, Totowa, NJ.

[65] K. Popper (1956). Quantum theory and the schism in phvsics. Rowman & Littlefield, Totowa, NJ.

[66] K. Popper (1974). [ntellectual autobiography, in The philosophy of Karl Popper, ed. P.A. Schilpp, Book I, pp. 3—181. Open Court, La Salle, IL.

[67] K. Popper (1958). Irreversibility; or, entropy since 1905. British Journal for the Philosophy of Science, 8, 151-63.

[68] J.C. Maxwell (1878). Tait's '"Thermodynamics'. Nature, 17, 257-9, 278-80.

[69] P.K. Feyerabend (1975). Against the method. New Left Books, London.

[70] J. Bricmont (1995). Science of chaos or chaos in science?. Physicalia Magazine, 17, 159-208.

[71] I. Prigogine (1995). Science of chaos or chaos in science: a rearguard battle. Physicalia Magazine, 17, 213-18.

[72] J. Bricmont (1995). The last word from the rearguard. Physicalia Magazine, 17, 219-21.

[73] J.L. Lebowitz (1993), Boltzmann's entropy and time's arrow. Physics Today, 46, (9), 32-38.

[74] H. Price (1996). Time's arrow and Archimedes' point. Oxford University Press, New York.

[75] P. Coveney and R. Highfield (1990). The arrow of time—a voyage through science to solve time's greatest mystery. W.H. Allen, London.

Capítulo 6

[1] L. Boltzmann (1872). Weitere Studien iiber das Wirmegleichgewicht unter Gasmolekülen, Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 11, 66, 275-370 [English translation in: S.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 88-175, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[2] M. J. Klein (1973). The development of Boltzmann's statistical ideas. in The Boltzmann equation: theory and applications, ed. E.G.D. Cohen and W. Thirring. Springer-Verlag, Vienna.

[3] L. Boltzmann (1877). Uber die Beziehung eines allgemeine mechanischen Satzes zum zweiten Hauptsatze der Wirmetheorie. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 11, 75, 67-73 [English translation in: 8.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 188-202, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[4] L. Boltzmann (1871). Zur Priorität der Auffindung der Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wirmetheorie und dem Prinzip der kleinsten Wirkung. Poggendorff's Annalen, 143, 211-30.

[5] C.G. Knott (1911). Life and scientific work of Peter Guthrie Tait. Cambridge University Press, London.

[6] L.C. Maxwell (1871). Theory of heat, Chapter XXII. Longmans, London.

[7] J.C. Maxwell to I.W, Strutt, 6 December 1870. |Reprinted in R.J, Strutt, Life of John William Strutt, Third Baron Rayleigh, p. 47, Madison (1856)].

[8] L. Boltzmann (1877), Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen iiber das Wärmegleichgewicht. Wiener Berichte, 76, 373-435.

[9] W. Ebeling (1993). Entropy and information in processes of self-organization: Uncertainty and unpredictability. Physica A, 194, 563-75.

[10] A. Einstein (1904). Allgemeine molekulare Theorie der Wirme. Annalen der Physik, 14, 354-62.

[11] A. Einstein (1905). Uber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. Annalen der Physik, 17, 132-48.

[12] A. Einstein (1909). Zur gegenwärtigen Stand der Strahlungsproblems. Physikalische Zeitschrift. 10. 185-93.

[13] A. Einstein (1910, Theorie der Opaleszenz von homogenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Zustand. Annalen der Physik, 33, 1275-1298.

[14] A. Einstein (1903). Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik. Annalen der Physik, 11, 170-87.

[15] L. Boltzmann (1895-8). Vorlesungen iiber Gastheorie, 2 vols. Barth, Leipzig [English translation: Lectures on gas theory, transl. by S.G. Brush, University of California Press (1964)].

[16] A. Einstein (1911). Bemerkungen zu den P. Hertzschen Arbeiten: Mechanische Grundlagen der Thermodynamik. Annalen der Physik, 34, 175-76.

[17] A. Einstein (1915). Theoretische Atomistik, in Kultur der Gegenwart: Die Physik, ed. E. Lecher, pp. 251-63. Teubner, Leipzig.

[18] E.P. Culverwell (1890). Note on Boltzmann's kinetic theory of gases, and on Sir W. Thomson's address to Section A, British Association, 1884. Philosophical Magazine, 30, 95.

[19] E.P. Culverwell (1894). Dr. Watson's proof of Boltzmann's theorem on permanence of distributions. Narure, 50, 617.

[20] S.H. Burbury (1894). Boltzmann's minimum function. Narure, 51, 78.

[21] S.H. Burbury (1894). Boltzmann's minimum function. Narure, 51, 78.

[22] L. Boltzmann (1895). On certain questions of the theory of gases. Narure, 51, 413-15.

[23] L. Boltzmann (1898). Uber die sogenannte H-curve. Mathematische Annalen, 50, 325-32.

[24] P. Ehrenfest and T. Ehrenfest (1911). Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik, in Enzyklopädie der mathematischen wissenschaften, Vol. 1V, Part 32 Leipzig [English transiation: P. Ehrenfest and T. Ehrenfest, The conceptual foundations of the statistical approach to mechanics, Dover, New York (1990)].

[25] M. Kaç (1959). Probability and related topics in physical sciences. Interscience, London.

[26] L. Boltzmann (1897). Zu Hrn. Zermelo Abhandlung iiber die mechanische Erklärungen irreversibler Vorgange. Wiedemann s Annalen, 60, 392-8 [English translation in: S.G. Brush, Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes. pp. 238-45, Pergamon Press, Oxford (1966)].

Capítulo 7

[1] L. Boltzmann (1884). Uber die Möglichkeit der Begründung einer kinetischen Gastheorie auf anziehende Kräfte allein. Wiener Berichte, 89, 714.

[2] J.W. Gibbs (1902). Elementary principles in statistical mechanics, developed with special reference to the rational foundations of thermodynamics. Yale University Press.

[3] M.J. Klein (1973). The development of Boltzmann's statistical ideas, in The Boltzmann equation: theory and application, ed. E.G.D. Cohen and W. Thirring, pp. 53-106. Springer-Verlag, Vienna.

[4] M.I. Klein (1983). The scientific style of Josiah Willard Gibbs, in Springs of scientific creativity: essays on founders of modern science, ed. R. Aris, H.T. Davis and R.H. Stuewer, pp. 142-62. University of Minnesota Press, Minneapolis.

[5] M.J. Klein (1990). The physics of J. Willard Gibbs in his time, in Proceedings of the Gibbs Symposium, pp. 1-21. American Mathematical Society, Providence, NJ.

[6] J.W. Gibbs (1906). Graphical methods in the thermodynamics of fluids, in The scientific papers of J. Willard Gibbs, ed. H.A. Bumstead and R.G. Van Name, Vol. I, pp. 1-32. Longmans, Green, New York.

[7] T. Andrews (1869). On the continuity of the gaseous and liquid states of matter. Philosophical Transactions of the Royal Society, 159, 575-90.

[8] J.C. Maxwell (1871). Theory of heat. Longmans, Green, London.

[9] J.W. Gibbs (1906). A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces, in The scientific papers of J. Willard Gibbs, ed. H.A. Bumstead and R.G. Van Name, Vol. [, pp. 33-54. Longmans, Green, New York.

[10] J. Thomson (1871). Considerations on the abrupt changes of boiling or condensing in reference to the continuity of the fluid state of matter. Proceedings of the Royal Society, 20, 1-8.

[11] J.D. van der Waals (1873). Over de continuiteit van den gas en vloeistoftoestand. A.W. Sijthoff, Leiden.

[12] L. P. Wheeler (1952). Josiah Willard Gibbs. The history of a great mind, 2nd edn. Yale University Press, New Haven, CT.

[13] J.C. Maxwell (1875). Theory of heat, 4th edn. Longmans, Green, London.

[14] J.C. Maxwell (1875). On the dynamical evidence of the molecular constitution of bodies. Nature, 11, 357-9, 374-7.

[15] J.W. Gibbs (1906). On the equilibrium of heterogeneous substances, in The scientific papers of J. Willard Gibbs, ed. H.A. Bumstead and R.G. Van Name, Vol. [, pp. 55-353. Longmans, Green, New York.

[16] J.W. Gibbs (1906). Abstract of the equilibrium of heterogeneous substances, in The scientific papers of J. Willard Gibbs, ed. H.A. Bumstead and R.G. Van Name, Vol. I, pp. 354-71. Longmans, Green, New York.

[17] P. Duhem (1908). Josiah Willard Gibbs & propos de la publication de ses mémoires scientifiques. A. Hermann, Paris.

[18] E.B. Wilson {1931). Josiah Willard Gibbs, in Dictionary of American Biography, Vol. VII, pp. 248-51.

[19] J.W. Gibbs {1906). List of titles. In The scientific papers of J. Willard Gibbs, ed. H.A. Bumstead and R.G. Van Name, Vol. I, pp. 418-34. Longmans, Green, New York.

[20] G. Helm (1898). Die Energetik nach ihrer geschichtlichen Entwicklung. Veit, Leipzig.

[21] H.A. Bumstead (1906). Josiah Willard Gibbs, In The scientific papers of J. Willard Gibbs. vol. 1, pp. XIII-XXVIIL. Longmans, Green, New York.

[22] J.C. Maxwell to P.G. Tait, August 1873 [Quoted in a footnote, p. 114, of: C.G. Knott, Life and scientific work of Peter Guthrie Tait, Cambridge (1911)].

[23] G. Gallavotti (1995). Ergodicity, ensembles, irreversibility in Boltzmann and beyond. Journal of Statistical Physics, 78, 1571-90.

[24] P. Ehrenfest and T. Ehrenfest (1911). Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik, in Enzyklopädie der mathematischen wissenschaften, Vol. TV, Part 32. Leipzig [English translation: P. Ehrenfest and T. Ehrenfest, The conceptual foundations of the statistical approach to mechanics, Dover, New York (1990)].

[25] C. Seelig (1960), Albert Einstein, p. 176. Europa Verlag, Zurich.

[26] N. Bohr (1972). Collected works, Vol. 6, p. 320. North-Holland, Amsterdam.

[27] L. Bolizmann (1895-8). Vorlesungen tiber Gastheorie, 2 vols. Barth, Leipzig.

[28] J. Hadamard (1906). La mécanique statistique. Bulletin of the American Marhematical Society, 12, 194-210.

[29] H. Poincaré (1906). Allocution de la séance publique annuelle du 17 décembre 1906. Comptes Rendus de 'Académie des Sciences (Paris), 143, 997.

[30] H. Poincaré (1906). Réflexions sur la théorie cinétique des gaz. Journal de Physique, Ser. 4, 5, 369-403.

[31] S. Brush (1976). The kind of motion we call heat, Elsevier, Amsterdam.

[32] J.H. Jeans (1902). On the conditions necessary for equipartition of energy. Philosophical Magazine, Ser. 6, 4, 585-96.

[33] L. Boltzmann (1884). Uber die Eigenschaften monocyclischer und anderer damit verwandter Systeme. Wiener Berichte, 90, 231.

[34] J.C. Maxwell (1879). On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 12, 547.

[35] E. Borel (1915). In Encyclopédie des Sciences Mathématiques, Vol. 4, (1.1), p. 188.

[36] G. Birkhoff (1939). The mean ergodic theorem. Duke Mathematical Journal, 5, 635-46.

[37] J. von Neumann (1932). Zur Operatorenmethode in der klassischen Mechanik. Annals of Mathematics, 33, 587-648.

[38] M. Planck (1926). Treatise on thermodynamics. Dover, New York.

[39] M. Planck (1904). Uber die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie, in Festschrift Ludwig Bolizmann, pp. 113-22. Barth, Leipzig.

[1] L. Boltzmann (1974). On the development of the methods of theoretical physics in recent times, in Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populäre Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[2] L. Boltzmann (1876). Uber die Aufstellung und Integration der Gleichungen, welche die Molecularbewegung in Gasen bestimmen, Wiener Berichte, 74, 553-60.

[3] L. Boltzmann (1872). Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 11, 66, 275-370.

[4] H.A. Lorentz (1887). Über das Gleichgewicht der lebendingen Kraft unter Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 95, 115-52.

[5] L. Boltzmann (1887). Neuer Beweis zweier Sätze über das Wirmegleichgewicht unter mehratomigen Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 95, 153-64.

[6] L. Boltzmann (1895-8). Vorlesungen iiber Gastheorie, 2 vols. Barth, Leipzig [English translation: Lectures on gus theory, transl. by S.G. Brush, University of California Press (1964)].

[7] R.C. Tolman (1938). The principles of statistical mechanics. Oxford.

[8] G.E. Uhlenbeck (1973). The validity and the limitations of the Boltzmann equation, in The Boltzmann equation: theory and application, ed. E.G.D. Cohen and W. Thirring, pp. 107-19, Springer-Verlag, Vienna.

[9] L. Waldmann (1973). On kinetic equations for particles with internal degrees of freedom, in The Boltzmann equation: theory and application, pp. 223-46, ed, E.G.D. Cohen and W. Thirring. Springer-Verlag, Vienna.

[10] E.C.G. Stueckelberg (1952). Théorème H et unitarité de S. Helvetica Physica Acta, 25, 577-80.

[11] L. Waldmann (1958). Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck, in Hundbuch der Physik, ed. S. Flügge, Vol. XII. Springer-Verlag.

[12] C. Cercignani and M. Lampis (1981). On the H-theorem for polyatomic gases. Jowrnal of Statistical Physics, 26, 795.

[13] A. Kox (1990). H.A. Lorentz contributions to kinetic gas theory. Annals of Science, 47, 591-606.

[14] L. Galgani (1993). Boltzmann and the problem of equipartition of energy, in Proceedings of the International Symposium on Ludwig Boltzmann, ed. G. Battimelli, M.G. Ianniellom, and O, Kresten, pp. 193-202. Verlag der Osterreichischen Akademie der Wissenschaften, Vienna.

[15] L. Boltzmann (1895). On certain questions of the theory of gases. Nature, 51, 413-15.

[16] J.H. Jeans {1905). A comparison between two theories of radiation. Narure, 72, 293.

[17] J.H. Jeans (1905). On the partition of energy between matter and ether. Philosophical Magazine, 10, 91.

[18] J.H. Jeans (1903). On the vibrations set up in molecules by collisions. Philosophica Magazine, 6, 279.

[19] L. Landau and E. Teller (1965). On the theory of sound dispersion. In Collected papers of L.D. Landau, ed. D. ter Haar, p. 147. Pergamon Press, Oxford [from Physikalische Zeitschrift der Sowietunion, 10, 34 (1936)].

[20] N.N. Nekhoroshev (1977). Exponential estimate of the stability time of near-integrable Hamiltonian systems. Uspekhi Matematicheskikh Nauk, 32, 1.

[21] N.N. Nekhoroshev (1979). Exponential estimate of the stability time of near-integrable Hamiltonian systems. Trudy Sem. Petrowski, 5, 5.

[22] G. Benettin, L. Galgani, and A. Giorgilli (1985). A proof of Nekhoroshev's theorem for the stability time of near-integrable Hamiltonian systems. Celestial Mechanics, 37, 1-25.

[23] G. Benettin, L. Galgani, and A. Giorgilli (1984). Boltzmann's ultraviolet cutoff and Nekhoroshev's theorem on Arnold diffusion. Narure, 311, 444-5.

[24] G. Benettin and G. Gallavotti (1986). Stability of motions near resonances in quasi-integrable Hamiltonian systems. Journal of Statistical Physics, 44, 293-338.

[25] G. Benettin, L. Galgani, and A. Giorgilli (1987). Exponential law for the equipartition times among translational and vibrational degrees of freedom. Physics Letters A, 120, 23-7.

[26] A.N. Kolmogorov (1954). On the conservation of quasi-periodic motions for a small change in the Hamiltonian function. Doklady Akademii Nauk SSSR, 98, 527-30 [English translation in: G. Casati and G. Ford {Eds), Lecture Notes on Physics, No. 93, Springer-Verlag, Berlin (1979)].

[27] E. Fermi, J. Pasta, and S. Ulam (1955). Studies of non linear problems. Los Alamos Reports, no. LA-1940.

[28] V.I. Arnold (1978). Marhematical methods of classical mechanics [translated from Russian]. Springer-Verlag, New York.

[29] V.I. Arnol'd (1963). Small denominators and problems of stability of motion in classical and celestial mechanics. Russian Marhematical Surveys, 18, 85-193.

[30] J.E. Moser (1962). On invariant curves of area-preserving mappings of an annulus, Nachrichten Akademie der Wissenschaft Göttingen, No. 1.

[31] G. Benettin, L. Galgani, and A. Giorgilli (1987). Realization of holonomic constraints and freezing of high frequency degrees of freedom in the light of classical perturbation theory. Part 1. Communications in Mathematics Physics, 113, 87-103.

[32] G. Benettin, L. Galgani, and A. Giorgilli (1989). Realization of holonomic constraints and freezing of high frequency degrees of freedom in the light of classical perturbation theory. Part Il. Communications in Mathematics Physics, 121, 557-601.

Capítulo 9

[1] L. Boltzmann (1865). Uber die Bewegung der Elektrizität in kummen Flächen, Wiener Berichte, 52, 214-21.

[2] L. Boltzmann (1874). Über die Verschiedenheit der Dielectricitätsconstante des kristallisirten Schwefels nach verschiedenen Richtungen. Wiener Sitzberichte, 8 Oct.

[3] L. Boltzmann (1874). Zur Theorie der elastischen Nachwirkung. Wiener Berichte, 70, 275-306.

[4] W. Weber (1835). Uber die Elasticität der Seidenfäden. Poggendorf's Annalen, 34, 247-57.

[5] F. Kohlrausch (1864). Über die elastische Nachwirkung bei der Torsion. Poggendorf's Annalen, 119, 337-68.

[6] F. Kohlrausch (1866). Beiträge zur Kenntniss der elastischen Nachwirkung. Poggendorf's Annalen, 128, 1-20, 207-27, 399-419.

[7] O.E. Meyer (1874). Theorie de elastischen Nachwirkung. Poggendorf's Annalen, 151, 108-19.

[8] E. Picard (1907). La mécanique classique et ses approximations successives. Scientia, 1, 4-15.

[9] V. Volterra (1909). Sulle equazioni integro-differenziali della teoria dell'elasticità. Rendiconti Academie dei Lincei, Ser. 57, 18, 295-301.

[10] V. Volterra (1909). Equazioni integro-differenziali della elasticità nel caso della isotropia, Rendiconti Academia dei Lincei. Ser. 57, 18, 577-86.

[11] M.G. lanniello and G. Israel (1993). Boltzmann's *Nachwirkung" and hereditary mechanics, in Proceedings of the International Symposium on Ludwig Boltzmann, ed. G. Battimelli e al., pp. 113-33, Verlag der Osterreichischen Akademie der Wissenschaften, Vienna.

[12] H. Markovitz (1977). Boltzmann and the beginnings of linear viscoelasticity. Transactions of the Society of Rheology, 21, 381-98.

[13] L. Boltzmann { 1890). Uber die Hertz'schen Versuche. Wiedemann's Annalen, 40, 399-400.

[14] L. Boltzmann (1891-3). Vorlesungen uber Maxwells Theorie der Elektrizität und des Lichtes, 2 vols. Barth, Leipzig.

[15] L. Boltzmann (1897). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. 1. Berliner Berichte [Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft], 660-2.

[16] J. Stefan (1879). Über die Beziehung zwischen der Wärmestrahlung und der Temperatur. Wiener Berichte, 79, 391-428.

[17] L. Boltzmann (1884). Ableitung des Stefan'schen Gesetzes, betreffend die Abhängigkeit der Wärmestrahlung von der Temperatur aus der electromagnetischen Lichttheorie, Wiedemann's Annalen, 22, 291-4.

[18] H.A. Lorentz (1907). Ludwig Boltzmann. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 9, 206-38.

[19] M. Planck (1931). J.C. Maxwell. Macmillan, New York.

[20] W. Wien (1893). Eine neue Beziehung der Strahlung schwarzer Korper zum zweiten Haupsatz der Wirmetheorie. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften. Berlin, 9 Feb. p. 35.

[21] L. Boltzmann (1974). More on atomism, in Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populäre Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[22] L. Boltzmann (1868). Über die Integrale linearer Differentialgleichungen mit periodischen Koeffizienten. Wiener Berichre, 58, 54-9.

[23] I.M. Fasol-Boltzmann (Ed.) (1990). Ludwig Boltzmann: Principien der Naturalfilosofi. Springer-Verlag, Berlin.

[24] H. Hertz (1894). Die Prinzipien der Mechanik in neuen Zusammenhange dargestellt. Barth, Leipzig.

[25] L. Boltzmann (1897-1904). Vorlesungen iiber die Principe der Mechanik, 2 vols. Barth, Leipzig.

[26] L. Boltzmann (1974). Theoretical physics and philosophical problems, ed. B. McGuinness. Reidel. Dordrecht.

[27] H. Motz (1982). Did the germ of general relativity come from Boltzmann, in Ludwig Boltzmann Gesamtausgabe: 8. Ausgewählte Abhandlungen der Internationalen Tagung Wien 1881, ed. R. Sexl and I. Blackmore, pp. 355-61. Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz.

[28] S. Wagner (1982). Ludwig Boltzmann and the special theory of relativity, in Ludwig Boltzmann Gesammtausgabe: 8. Ausgewählte Abhandlungen der Internationalen Tagung Wien 1881, ed. R. Sexl and J. Blackmore, pp. 341-54. Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz.

[29] A. Einstein (1905). Zur Elektrodynamik bewegter Korper. Annalen der Physik, 17, 891-921 [English translation in: H.A. Lorentz, A, Einstein, H. Minkowski, and H, Weyl The principle of relativity, Methuen, London (1923)].

[30] P. Frank (1979). Einstein, sein Leben und seine Zeit. Vieweg, Braunschweig [English translation: P. Frank, Einstein, his life and time, transl. G. Rosen, Knopf, New York (1953)].

Capítulo 10

[1] L. Boltzmann (1905). Populäre Schriften. Barth, Leipzig.

[2] L. Boltzmann (1974). Theoretical physics and philosophical problems [partial English translation of Populäre Schriften, Leipzig {1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[3] I. M. Fasol-Boltzmann (Ed.) (1990). Ludwig Boltzmann: Principien der Naturalfilosofi. Springer-Verlag, Berlin.

[4] I. Kant (1969). Prolegomena to any future metaphysics, in Ten great works of philosophy, ed. R.D. Wolff. London.

[5] E. Mach (1914). The analysis of sensations. Open Court, La Salle, IL.

[6] H. Hertz (1894). Die Prinzipien der Mechanik in neuen Zusammenhange dargestellt, Barth, Leipzig.

[7] T. Kuhn (1970). The structure of scientific revolutions. University of Chicago Press.

[8] T. Kuhn (1977). The essential tension. University of Chicago Press.

[9] I.B. Cohen (1977). Revolution in science. Belknap Press, Cambridge, MA.

[10] E. Scheibe (1988). The physicists' conception of progress. Studies in History and Philosophy of Science, 19, 141-59.

[11] K. Popper (1974). Intellectual autobiography, in The philosophy of Karl Popper, Book [, ed. P.A. Schilpp. Open Court, La Salle, IL.

[12] E. Broda (1973). Philosophical biography of Ludwig Boltzmann, in The Boltzmann equation: theory and application, ed. E.G.D. Cohen and W, Thirring, pp. 7-52. Springer-Verlag, Vienna.

[13] A.D. Wilson (1993). Boltzmann's philosophical education and its bearing on his mature scientific epistemology, in Proceedings of the International Symposium on Ludwig Bolizmann, ed. G. Battimelli er al., pp. 57-69. Verlag der Osterreichischen Akademie der Wissenschaften, Vienna.

[14] R. Zimmermann (1852). Philosophische Propädeutik. Vienna.

[15] S.G. Brush (1976). The kind of morion we call heat. North-Holland, Amsterdam.

[16] P. Clark (1976). Atomism versus thermodynamics, in Method and appraisal in the physical sciences, ed, C. Howson. Cambridge University Press.

[17] M.R. Gardner (1979). Realism and instrumentalism in 19th century atomism. Philosophy of Science, 46, 1-34.

[18] J. Nyhof (1988). Philosophical objections to the kinetic theory. British Journal for the Philosophy of Science, 19, 81-109.

[19] E. Mach (1883). Die Mechanik in ihrer Entwickelung historisch-kritisch dargestellt. Barth, Leipzig [English translation: The science of mechanics, Open Court, La Salle, IL (1942)].

[20] L. Boltzmann (1895-8). Vorlesungen iiber Gastheorie, 2 vols, Barth, Leipzig [English translation: Lectures on gas theory, transl. by S.G. Brush, University of California Press (1964)].

[21] A. Einstein (1949). Autobiographical notes, in Albert Einstein, philosopher-scientist, ed. P.A. Schilpp. Open Court, La Salle, IL.

[22] H.W. De Regt (1996). Philosophy and the kinetic theory of gases. British Journal for the Philosophy of Science, 47, 31-62.

[23] Y. Elkana (1974). Boltzmann's scientific research program and its alternatives, in The interaction between science and philosophy, ed. Y. Elkana, pp. 243-79, Humanities Press, Atlantic Highlands.

[24] E.N. Hiebert (1978). Boltzmann's conception of theory construction: the promotion of pluralism, provisionalism, and pragmatic realism, in Proceedings of the 1978 Pisa Conference on the History and Philosophy of Science, ed. I. Hintikka et al., pp. 175-98. Reidel, Dordrecht.

[25] L. Boltzmann (1895). On certain questions of the theory of gases. Nature, 51, 413-15.

[26] J.T. Blackmore (1982). Boltzmann's concessions to Mach's philosophy of science, in Ludwig Boltzmann Gesammtausgabe: 8. Ausgewählte Abhandlungen der Internationalen Tagung Wien 1881, ed. R. Sexl and I. Blackmore, pp.155-90. Akademische Druck- und Verlagsanstalt, Graz.

[27] G.H. Bryan (1894). Prof. Boltzmann and the kinetic theory of gases. Nature, 51, 176.

Capítulo 11

[1] J.C. Maxwell (1860). Illustration of the dynamical theory of gases. Part I: On the motions and collisions of perfectly elastic spheres. Part II: On the process of diffusion of two or more kinds of moving particles among one another. Part III: On the collisions of perfectly elastic bodies of any form. Philosophical Magazine, Ser. 4, 19, 48-62, 63-76, 76-80.

[2] R. Clausius (1858). Uber die mittlere Lange der Wege, welche bei der Molekularbewegung gasformiger Korper von den einzelnen Molekiilen zuriickgelegt werden; nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wirmetheorie. Poggendorff''s Annalen, 105, 239-58.

[3] J.C. Maxwell (1867). On the dynamical theory of gases. Philosophical Transactions of the Royal Society, 157, 49-88.

[4] L. Boltzmann (1872). Weitere Studien iiber das Wirmegleichgewicht unter Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 11, 66, 275-370.

[5] J.C. Maxwell (1866). On the viscosity or internal friction of air and other gases. Philosophical Transactions of the Royal Society, 156, 249—68.

[6] L. Boltzmann (1868). Studien liber das Gleichgewicht der lebendingen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten. Sitzungsberichre der Akademie der Wissenschaften, Wien, 58, 517.

[7] L. Boltzmann (1871). Uber das Wirmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 63, 397.

[8] J.C. Maxwell (1873). On the final state of a system of molecules in motion subject to forces of any kind. Narure, 8, 537-8.

[9] J.C. Maxwell (1879). On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature. Philosophical Transactions of the Royal Society, 170, 231-56.

[10] C. Cercignani (1990). Mathematical methods in kinetic theory, rev. edn. Plenum Press, New York [Ist edn 1969].

[11] C. Cercignani (1988). The Boltzmann equation and its applications. Springer-Verlag, New York.

[12] C. Cercignani, R. Illner, and M. Pulvirenti (1994). The marhematical theory of dilute gases. Springer-Verlag, New York.

[13] J.C. Maxwell to P.G. Tait, August 1873, [Quoted in a footnote, p. 114, of: C.G. Knott, Life and scientific work of Peter Guthrie Tait, Cambridge (1911)].

[14] J.C. Maxwell (1879). On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of material points. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 12, 90-3.

[15] H.K. Kuiken (1996). H.A. Lorentz: sketches of his work on slow viscous flow and some other areas in fluid mechanics and the background against which it arose. Jowrnal of Engineering Mathematics, 30, 1-18.

[16] G.L. de Haas-Lorentz (Ed.) (1957). H.A. Lorentz: impressions of his life and work. Amsterdam.

[17] A. Einstein (1954). Ideas and opinions. Bonanza Books, New York.

[18] H.A. Lorentz (Committee President) {1926). Verslag Staatscommnissie Zuiderzee 1918-1926. Algemeene Landsdrukkerij, The Hague.

[19] A. Knox (1900). H.A. Lorentz contributions to Kinetic gas theory. Annals of Science, 47, 591-606.

[20] H.A. Lorentz (1891). Zur Molekulartheorie verdünnter Lösungen. Zeitschrift für Physikalische Chemie, 7, 36-54.

[21] L. Boltzmann (1890). Die Hypothese van't Hoffs iiber den osmotischen Druck vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie. Zeitschrift Physikalische Chemie, 6, 474-80.

[22] L. Boltzmann (1891). Nachtrag zur Betrachtung der Hypothese van't Hoffs vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie. Zeitschrift Physikalische Chemie, 7, 88-90.

[23] H.A. Lorentz (1907). Ludwig Boltzmann. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 9, 206-38.

[24] W. Ostwald (1924). L' Energie, French translation by E. Philippi. Alcan, Paris.

[25] 1. Dalton (1808, 1810, 1827). New system of chemical philosophy, Vol. 1, Parts T and 2, Vol. 2. Bickerstaff.

[26] D. Mendeleev (1891). The principles of chemistry, Vol. 1, translated from the 5th Russian edn by G. Kamenski. Greenaway, London.

[27] L. Boltzmann (1903). Populäre Schriften. Barth, Leipzig.

[28] G. Helm (1890). Ueber die analytische Verwendung des Energieprincip in der Mechanik, Zeitschrift für Mathematik und Physik, 35, 307-220.

[29] J.C. Maxwell (1856). On Faraday's lines of force. Transactions of the Cambridge Philosophical Society, 10, 27-83.

[30] H. Hertz (1892). Untersuchungen iiber die Ausbreitung der elektrischen Kraft. Barth, Leipzig.

[31] Lord Salisbury (1894). Inaugural address at the British Association. Nature, 50, 339-43.

[32] L. Boltzmann (1895-8). Vorlesungen über Gastheorie, 2 vols. Barth, Leipzig.

[33] G. Helm (1896). Zur Energetik. Wiedemann's Annalen, 57, 646-59.

[34] L. Boltzmann {1974). In Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populdre Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[35] S. Brush (1976). The kind of motion we call heat. Elsevier, Amsterdam.

[36] M. Planck (1909). Zur Mach's Theorie der physikalischen Erkenntniss. Eine Erwiderung. Physikalische Zeitschrift, 11, 1186-90.

[37] M. Planck (1904). Uber die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie, in Festschrift Ludwig Boltzmann, pp. 113-22. Barth, Leipzig.

[38] M. Planck (1909). Die Einheit des physikalischen Weltbildes. Physikalische Zeitschrift, 10, 62-75.

[39] M. Planck (1933). Ursprung und Auswirkung wissenschafilicher Ideen. Berlin.

[40] W. Nernst (1893). Theoretische Chemie. Enke, Stuttgart [English translation: W. Nerst, Theoretical chemistry, London (1911)].

[41] W. Nernst (1922). Zum Gültigkeitsbereich der Naturgesetze. Die Naturwissenschaften, 10, 489-95.

[42] L. Meitner (1964). Looking back. Bulletin of the Atomic Scientists, 20, (Nov.), 3.

[43] L. Flamm (1956). Zum 50. Todestag von Ludwig Boltzmann. Physikalische Blätter. 12, 408-11.

[44] G. Rabel (1920). Mach und die Realität der Aussenwelt. Physikalische Zeitschrift, 21,433-7.

[45] Anon. {1906). Der Lebenslauf Boltzmanns. Die Zeit (Vienna), No. 1420, 7 Sept., p. 2.

[46] S. Brush (1968). Mach and atomism. Synthèse, 18, 207.

[47] J.T. Blackmore (1972), Ernst Mach: his work, life and influence. University of California Press, Berkeley.

Capítulo 12

[1] L. Boltzmann (1895-98). Vorlesungen iiber Gastheorie, 2 vols. Barth, Leipzig.

[2] L. Boltzmann (1896). Entgegnung auf die wärmetheoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo. Annalen der Physik, 57, 773-84 |English translation in: S.G. Brush. Kinetic theory, Vol. 2, Irreversible processes, pp. 218-28, Pergamon Press, Oxford (1966)].

[3] G. Cantoni {1868). Su alcune condizioni fisiche dell'affinità, e sul moto browniano, Rend. R. Ist. Lomb. Science Lett., 1, 56-67.

[4] J.H. Poincaré (1905). The present crisis in physics, in Congress of Arts and Science, Universal Exposition, St. Louis, 1904, 1, p. 604. Houghton, Mifflin, Boston and New York [Reprinted in The value of science, transl. by G.B. Halsted, pp. 96-105, Dover, New York (1958)].

[5] A. Sommerfeld (1917). Zum Andenken an Marian von Smoluchowski. Physikalische Zeitschrift, 18, 533-39.

[6] A. Pais (1982). 'Subtle is the Lord...'; the science and the life of Albert Einstein. Oxford University Press.

[7] A. Einstein (1949). Autobiographical notes. In Albert Einstein, philosopher-scientist, ed. P.A. Schilpp. Open Court, La Salle, IL.

[8] A. Beck and P. Havas (Eds.) (1987). The collected papers of Albert Einstein, Vol. I, The early years, English translation by A. Beck. Princeton University Press.

[9] M. Einstein (1924). Albert Einstein, Beitrag für sein Lebenshild. Manuscript, Einstein Archives, Princeton.

[10] C. Seelig (1960). Albert Einstein. Europa Verlag, Zurich.

[11] A. Einstein (1920). On the special and the general relativity theory: a popular exposition. Methuen, London [translation of Uber die spezielle und allgemeine Relativitätstheorie {gemeinverständlich), Vieweg, Braunschweig (1917)].

[12] M. Planck (1897). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. Erste Mitteilung. Berliner Berichte [Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft], 57-68.

[13] M. Planck (1897). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. Zweite Mitteilung, Berliner Berichte, 715-7.

[14] M. Planck (1897). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. Dritte Mitteilung. Berliner Berichte, 1122-45.

[15] M. Planck (1898). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. Vierte Mitteilung. Berliner Berichre, 446-76.

[16] M. Planck (1899). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. Fünfte Mitteilung. Berliner Berichte. 440-80.

[17] M. Planck (1900). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. Annalen der Physik, 1, 69-122.

[18] T.S. Kuhn (1978). Black-body theory and the quantum discontinuity, 1894-1912. Clarendon Press. Oxford.

[19] L. Boltzmann (1897). Uber irreversible Strahlungsvorgänge. Berliner Berichte, 615-7.

[20] M. Planck (1901). Uber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum. Annalen der Physik, 4, 553-63.

[21] M. Planck (1920). Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie. Nobel-Vortrag, Stockholm.

[22] M. Planck (1900). Über eine Verbesserung der Wien'schen Spektralgleichung. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2, 202-4.

[23] L. Boltzmann (1877). Uber die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht. Wiener Berichte, 76, 373-435.

[24] M. Planck (1900). Zur Theorie des Gesetzen der Energieverteilung im Normalspektrum. Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, 2, 237-43.

[25] A. Einstein (19035), Uber einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtpunkt. Annalen der Physik, 17, 132-48.

[26] A, Einstein (1906). Zur Theorie der Lichterzeugung und Lichtabsorption. Annalen der Physik, 19, 289-306.

[27] A. Einstein (1903). Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik. Annalen der Physik, 11, 170-87.

[28] A. Einstein (1905). Über die von der molekular kinetische Theorie der Wirme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Annalen der Physik, 17, 549-60).

[29] A. Einstein (1909). Zur gegenwärtigen Stand des Strahlungsproblems. Physikalische Zeitschrift, 10, 185-93.

[30] A. Einstein (1907). Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wirme. Annalen der Physik, 22, 180-90.

[31] L. Boltzmann (1877). Uber die Natur der Gasmoleküle. Wiener Berichte, 74, 553-60.

[32] A. Avogadro (1833). Mémoire sur les chaleurs spécifiques des corps solides et liquides. Annales Chimie et de Physique, 55, 80-111.

[33] H.E Weber (1872). Die spezifische Wirme des Kohlenstoffs. Poggendorf's Annalen, 147, 311-9.

[34] H.F. Weber (1875). Die spezifische Wirme der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium. Poggendorf's Annalen, 147, 367-423.

[35] H.F. Weber (1875). Die spezifische Wirme der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium. Poggendorf’s Annalen, 147, 533-82.

[36] J. Dewar (1872). On the specific heat of carbon at high temperatures. Philosophical Magazine, 44, 461-67.

[37] J. Dewar (1905). Studies with the liquid hydrogen and air-calorimeters. Proceedings of the Roval Society, 76, 325-40.

[38] L. Boltzmann (1871). Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wirmetheorie aus den Sätzen tiber das Gleichgewicht der lebendingen Kraft. Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, Wien, 63, 712-32.

[39] W. Nernst (1911). Untersuchungen iiber die spezifischen Wirme bei tiefen Temperaturen, Sitzungsberichte, Preussische Akademie der Wissenschaften, 306-15.

[40] P. Debye (1912). Zur Theorie der spezifischen Wärmen. Annalen der Physik, 39, 789-839.

[41] M. Born and T. Kármán (1912). Über Schwingungen in Raumgittern. Physikalische Zeitschrift, 13, 297-311.

[42] M. Born and T. Kármán (1913). Zur Theorie der spezifischen Wärmen. Physikalische Zeitschrift, 14, 15-19.

[43] A. Pais (1991). Niels Bohr's times, in physics, philosophy and polity. Clarendon Press, Oxford.

[44] D. Hilbert {1916-17). Begründung der kinetischen Gastheorie. Marhematische Annalen, 72, 562-77.

[45] S. Chapman (1916-17). The kinetic theory of simple and composite gases: viscosity, thermal conduction and diffusion. Proceedings of the Royal Society, AY3, 1-20.

[46] D. Enskog (1917). Kinetische Theorie der Vorgänge in mässig verdännten Gasen, 1. Allgemeiner Teil. Almqvist & Wiksell, Uppsala.

[47] H.A. Lorentz (1909). The theory of electrons. Dover, New York.

[48] T. Carleman (1933). Sur la théorie de l"équation intégro-differentielle de Boltzmann, Acta Mathematica, 60, 91-146.

[49] T. Carleman (1957). Problémes mathématiques dans la théorie cinétique des gaz. Almqvist & Wiksell, Uppsala.

[50] H. Grad (1949). On the kinetic theory of rarified gases. Conmunications on Pure and Applied Mathematics, 2, 331-407.

[51] C. Truesdell (1956). On the pressures and the flux of energy in a gas according to Maxwell's kinetic theory, I1. Journal of Rational Mechanics and Analysis, 5, 55-128.

[52] V.S. Galkin On a solution of a kinetic equation. Prikladnaya Matematika i Mekhanika, 20, 445-6.

[53] V.S. Galkin (1958). On a class of solutions of Grad’s moment equations. PMM Journal of Applied Mathematics and Mechanics, 22, 532-6.

[54] D. Morgenstern (1954). General existence and uniqueness proof for spatially homogeneous solutions of the Maxwell-Boltzmann equation in the case of Maxwellian molecules. Proceedings of the National Academy of Sciences (7.5.A.), 40, T19-21.

[55] L. Arkeryd (1972). On the Boltzmann equation. Part I: Existence. Archives for Rational Mechanical Analysis, 45, 1-16.

[56] L. Arkeryd (1972). On the Boltzmann equation. Part II: The full initial value problem. Archives for Rational Mechanical Analysis, 45, 17-34.

[57] C. Cercignani (1988). The Boltzmann equation and its applications. Springer-Verlag, New York.

[58] C. Cercignani (1990). Mathematical methods in kinetic theory, rev. edn. Plenum Press, New York [1st edn 1969].

[59] C. Cercignani, R. Illner, and M. Pulvirenti (1994). The mathematical theory of dilute gases. Springer-Verlag, New York.

[60] L. Boltzmann (1905). Populire Schriften. Barth, Leipzig.

[61] L. Boltzmann (1974). Theoretical physics and philosophical problems [English translation from Populäre Schriften, Leipzig (1905)], ed. B. McGuinness. Reidel, Dordrecht.

[62] B. D'Espagnat (1995). Veiled reality, An analysis of present-day quantum mechanical concepts. Addison-Wesley, Reading, MA.

Epílogo

[1] D. Flamm (1983). Ludwig Boltzmann and his influence on science. Studies in History and Philosophy of Science, 14, 255-78.

[2] A. Einstein (1903). 1st die Trägheit eines Körpers von seinem Energieinhalt abhängig?. Annalen der Physik, 18, 639-41.

[3] A. Einstein (1905). Uber die von der molekular kinetischen Theorie der Wirme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. Annalen der Physik, 17, 549-60.