



SILVIO R. A. SALINAS


# **Einstein, o atomismo**



## **e a teoria do movimento browniano**

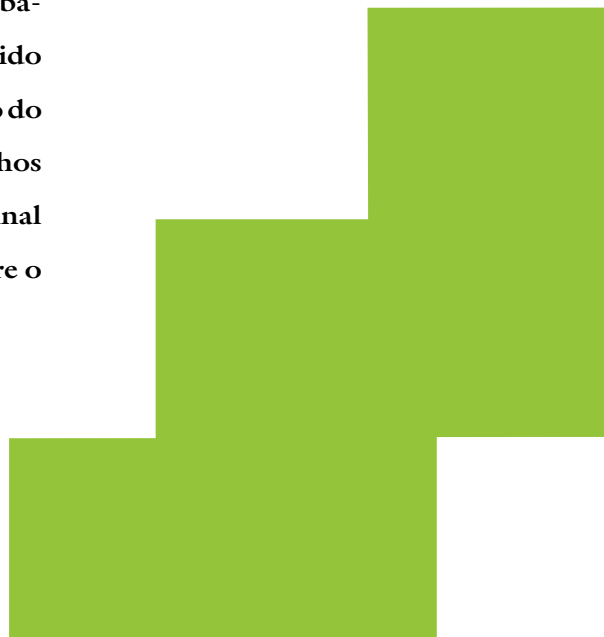
**SILVIO R. A.**

**SALINAS** é professor do Departamento de Física Geral do Instituto de Física da USP.



ano miraculoso de Einstein é principalmente lembrado pelas rupturas da teoria da relatividade e do “*quantum de luz*”. No entanto, a tese de doutoramento, terminada em abril e aceita pela Universidade de Zurique em julho de 1905, e o primeiro artigo sobre o movimento browniano, recebido para publicação nos *Annalen der Physik* em maio, são trabalhos de alta qualidade, que teriam sido suficientes para estabelecer a reputação do jovem Einstein. O tema desses trabalhos é uma questão central da ciência no final do século XIX, o relacionamento entre o

mundo microscópico das partículas (átomos, moléculas) em perene movimento e as leis visíveis do universo macroscópico da termodinâmica. Tanto na tese quanto no artigo sobre o movimento browniano há propostas para a determinação do número de Avogadro, grandeza paradigmática do novo atomismo, equivalente ao número de moléculas existentes em um mol (molécula-grama) de qualquer substância. Na realidade, todos os trabalhos de Einstein de 1905 compartilham uma engenhosidade característica, ancorada na realidade profunda dos sistemas físicos.



As grandes vertentes da física no final do século XIX eram a mecânica newtoniana, aplicada a pontos materiais e meios contínuos, amplamente formalizada e desenvolvida desde a publicação dos *Principia* no século XVII, o eletromagnetismo maxwelliano, que havia acabado de englobar a óptica, mostrando que as ondas de luz são propagações de campos eletromagnéticos no espaço preenchido pelo éter, e a termodinâmica, um pouco mais recente, lidando com o calor e a temperatura. As leis da termodinâmica, que impressionavam Einstein pela sua generalidade, foram resumidas numa frase magistral de Rudolph Clausius: “a energia do universo é constante; a entropia do universo tende a um valor máximo”. O grande químico Lavoisier, contemporâneo da Revolução Francesa, ainda relacionava o calórico, fluido imponderável que transita de corpos mais quentes para corpos mais frios, entre os seus “elementos”. No século XIX, foi aos poucos sendo abandonada a idéia do calórico, percebendo-se que o calor é apenas uma forma de energia, que temperatura e calor são grandezas distintas, e que a energia total (incluindo a energia mecânica) é conservada em processos e sistemas fechados. A nova função entropia, característica singular da termodinâmica, foi introduzida por Clausius a fim de compatibilizar a idéia de conservação da energia com a teoria de Sadi Carnot sobre o rendimento das máquinas térmicas.

A termodinâmica é uma ciência fenomenológica que reúne e sistematiza as leis empíricas sobre o comportamento térmico. A termodinâmica refere-se a variáveis visíveis, macroscópicas, como a temperatura, o volume ou a pressão, prescindindo de qualquer hipótese sobre a constituição íntima da matéria. Uma das expressões típicas da termodinâmica, resultado de experimentações desde o século XVII, é a “lei dos gases perfeitos”, estabelecendo que o produto da pressão pelo volume de um gás (suficientemente diluído) é uma função apenas da temperatura (na linguagem moderna,  $pV=nRT$ , onde  $n$  é o número de moles,  $R$  é a constante universal dos gases,

e  $T$  a temperatura absoluta). Na segunda metade do século XIX, já se conhecia que essa lei fenomenológica, independente de quaisquer hipóteses sobre a constituição da matéria, poderia igualmente ser deduzida a partir do modelo de um gás formado por partículas microscópicas, em perene movimento, obedecendo às leis da mecânica. A pressão do gás seria causada pelo impacto das partículas (moléculas) nas paredes do recipiente. Maxwell foi mais adiante, propondo que as velocidades das moléculas do gás se distribuiriam ao acaso, de acordo com a “lei dos erros” de Gauss e Laplace; nessa teoria cinético-molecular dos gases, o calor seria a energia mecânica contida no movimento desordenado das partículas microscópicas. Nas décadas finais do século XIX, em Viena, Ludwig Boltzmann vinha desenvolvendo um programa de pesquisa que consistia na tentativa de obter a forma e o comportamento da função entropia no contexto desse modelo de um gás de partículas, que obedecia às leis da mecânica clássica, mas que deveria ser analisado a partir da teoria das probabilidades. Em dois trabalhos anteriores a 1905, o próprio Einstein utilizou fartamente a definição estatística de entropia, que ele denominava “princípio de Boltzmann”, para obter relações que seriam depois utilizadas em boa parte da sua obra.

No início do século XX, tanto o programa de Boltzmann quanto os resultados da teoria cinético-molecular dos gases eram vistos com suspeita, talvez como simples artifícios matemáticos, distantes da realidade dos sistemas físicos. Apesar do vigor de propostas sobre a existência do átomo químico, apesar das primeiras estimativas do número de Avogadro e de dimensões moleculares, as suspeitas eram persistentes. De qualquer forma, naquela época, mesmo se existissem, moléculas e átomos não poderiam mesmo ser observados! De acordo com os energeticistas, opositores da nova teoria molecular, a termodinâmica, macroscópica e fenomenológica, que prescindia de qualquer modelo microscópico de constituição da matéria, seria o modelo preferencial de ciência. Para esses energeti-

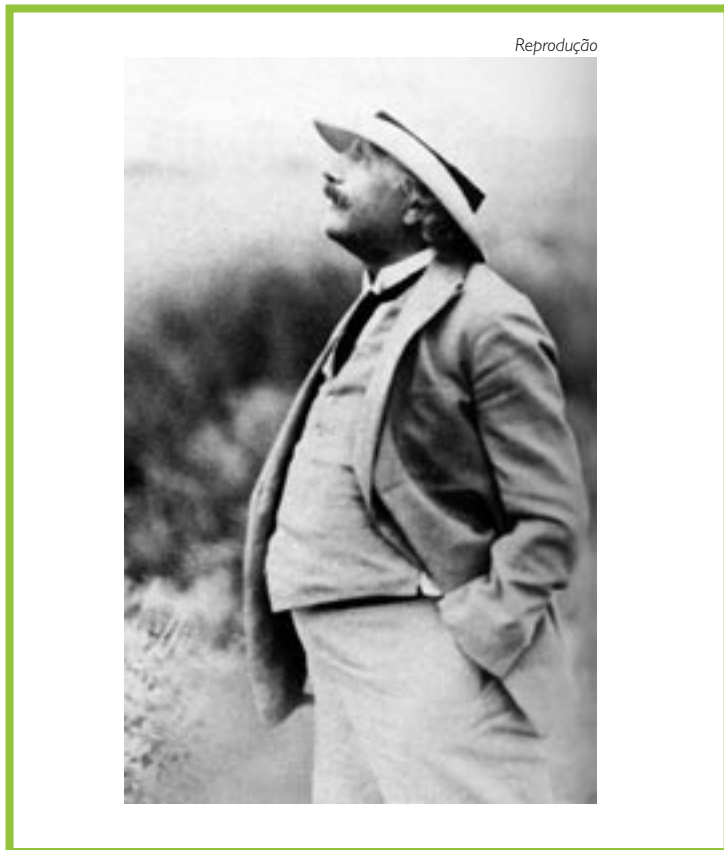
cistas (cientistas influentes, como Wilhelm Ostwald e Ernst Mach, na Alemanha, e Pierre Duhem, na França), a teoria cinético-molecular do calor, baseada em entidades invisíveis, metafísicas, não deveria ter espaço na ciência.

Einstein adotou desde cedo uma posição realista, objetiva, sobre a existência de átomos e moléculas. Na sua tese de doutoramento Einstein analisa o fenômeno da difusão das moléculas do soluto numa solução diluída (açúcar dissolvido em água) a fim de obter estimativas para o número de Avogadro e para o diâmetro molecular do soluto. Na época, as propriedades termodinâmicas das soluções diluídas já tinham sido suficientemente estabelecidas. Sabia-se, por exemplo, que a pressão osmótica, que é exercida pela solução sobre uma membrana envoltória semipermeável impedindo a passagem do soluto, comporta-se de acordo com a lei dos gases perfeitos. Na parte inicial da tese, Einstein faz um cálculo hidrodinâmico, razoavelmente envolvido, a fim de obter uma expressão para a viscosidade efetiva do fluido na presença do soluto. No modelo adotado, as moléculas do soluto eram esferas rígidas de raio  $a$ , não interagentes, e bem maiores do que as moléculas do solvente. A partir do resultado final (que mais tarde foi corrigido!), Einstein obteve uma relação envolvendo o raio  $a$  das moléculas do soluto e o número de Avogadro  $N$ , em termos de grandezas experimentalmente acessíveis. Na parte final da tese, Einstein recorre a um argumento engenhoso para obter uma segunda relação, a fim de determinar  $a$  e  $N$  independentemente. Esse argumento se baseia no balanço molecular entre uma força de resistência viscosa, dada pela lei de Stokes, e uma força térmica, associada às diferenças de pressão osmótica responsáveis pela difusão do soluto. O resultado final é uma das expressões conhecidas de Einstein, envolvendo a dependência do coeficiente de difusão com a temperatura e a viscosidade do fluido. Utilizando os dados experimentais disponíveis na época para soluções de açúcar em água, Einstein obteve  $N = 2,1 \times 10^{23}$  (que deve ser comparado com o valor

atualmente aceito,  $6,2 \times 10^{23}$ , em que a potência de 10 indica a excelente concordância da ordem de grandeza) e  $a = 9,9 \times 10^{-8} \text{cm}$  (da mesma ordem de grandeza dos valores atuais). Resultados desse tipo, obtidos por pesquisadores distintos a partir de técnicas e métodos diferentes, acabaram contribuindo para impor a realidade de átomos e moléculas. As resistências ao atomismo foram aos poucos sendo vencidas graças em boa parte à concordância dos valores obtidos por muitos pesquisadores.

O trabalho de Einstein sobre a teoria do movimento browniano, acompanhado pela brilhante confirmação experimental de Jean Perrin e colaboradores, na Universidade de Paris, alguns anos depois, foi decisivo para a aceitação da realidade de átomos e moléculas. Em trabalhos anteriores a 1905, Einstein já tinha utilizado a definição estatística de entropia, ou “princípio de Boltzmann”, para estudar as flutuações de energia de um sistema em contato térmico com outro sistema muito maior (com um reservatório térmico, na linguagem moderna). A energia

## Einstein na Califórnia, 1931



**O físico em  
foto de março  
de 1955**

do sistema de interesse flutua em torno de um valor médio que é identificado com a energia interna termodinâmica. Einstein mostrou que o desvio quadrático da energia (em relação ao valor médio) depende linearmente do número de partículas do sistema. Portanto, a razão entre esses dois valores, o desvio relativo, é inversamente proporcional à raiz quadrada do número de partículas. No caso de um fluido, esse número de partículas microscópicas é enorme, da mesma ordem de grandeza do número de Avogadro; portanto, o desvio relativo da energia torna-se absurdamente pequeno, sem nenhuma chance de ser observado. No movimento browniano, no entanto, Einstein vislumbrava uma oportunidade de observar essas flutuações estatísticas. Nesse fenômeno, partículas muito pequenas em suspensão num ambiente fluido, mas muito maiores que as moléculas do fluido puro, estão descrevendo um movimento incessante, errático, de vai-e-vem, que podia ser observado (e poderia ser medido) nos ultramicroscópios existentes na época. Esse comportamento foi sistematicamente estudado pelo botânico Robert Brown, na primeira metade do século XIX, que observou o movimento incessante de partículas de pólen dissolvidas em água. O mesmo tipo de movimento também foi observado em partículas inorgânicas de cinza, convencendo Brown sobre a natureza física do fenômeno. Ao contrário das flutuações invisíveis das moléculas de um gás, no movimento browniano tornam-se visíveis no microscópio as flutuações de posição das partículas bem maiores em suspensão, incessantemente bombardeadas pelas partículas microscopicamente menores do solvente fluido.

A teoria de Einstein do movimento browniano é baseada na semelhança entre o comportamento termodinâmico de soluções e suspensões diluídas, na relação entre o coeficiente de difusão e a viscosidade, que já havia sido obtida na tese de doutoramento, e numa dedução probabilística da equação da difusão, antecipando-se às teorias modernas de cadeias markovianas. Através desse raciocínio probabilístico, Einstein obtém uma celebrada expressão para o

Reprodução



percurso quadrático médio no movimento browniano, que é dado por duas vezes o coeficiente de difusão multiplicado pelo tempo de observação. De acordo com essa fórmula, medindo distâncias e tempos, e utilizando valores experimentais para a temperatura, a viscosidade e o raio das partículas em suspensão, era possível obter uma estimativa para o número de Avogadro. Foi muito importante que Einstein indicasse claramente a grandeza que deveria ser medida (isto é, distâncias ao invés de velocidades). Nas suas experiências, Jean Perrin e os seus colaboradores utilizaram o microscópio para registrar as posições em função do tempo de um conjunto grande de partículas em suspensão, cuja forma esférica podia ser muito bem controlada. Essas experiências verificaram o comportamento ideal da pressão osmótica e a lei de força de Stokes, ingredientes importantes da teoria de Einstein, além de produzirem nova estimativa para o número de Avogadro. O sucesso dos trabalhos de Perrin foi notável. Os valores obtidos e a concordância com a teoria de Einstein representaram uma contribuição significativa para a aceitação geral do atomismo.

A teoria do movimento browniano foi

simplificada em trabalho publicado por Paul Langevin em 1908, recuperando todos os resultados de Einstein. A moderna equação diferencial estocástica associada à “dinâmica de Langevin” tem sido fartamente utilizada a fim de introduzir um comportamento dinâmico no contexto de sistemas estatísticos clássicos que não possuem nenhuma dinâmica intrínseca. Em geral, a dinâmica de Langevin é a possibilidade mais simples na presença de flutuações estocásticas, em problemas de física, química ou biologia. Recentemente um mecanismo de Langevin, na presença de potenciais adequados, foi proposto para explicar o funcionamento dos motores moleculares, responsáveis pelo metabolismo biológico. Torna-se até irônico que durante boa parte do século XX a interpretação estatística da física clássica, cabalmente confirmada pela teoria do movimento browniano, tenha ficado em segundo plano frente ao sucesso da física estatística quântica. Neste início de século, no entanto, as aplicações (no domínio das nanotecnologias ou da “matéria mole”, por exemplo, incluindo polímeros, colóides, cristais líquidos ou vidros) devem dar vida nova à teoria do movimento browniano.