



SEARA DA CIÊNCIA

CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Bassalo



O Conceito de Gás (Perfeito ou Ideal e Real) e Suas Primeiras Leis.

Segundo nos conta o físico português Armando Gibert (1914-1985) em seu livro intitulado **Origens Históricas da Física Moderna: Introdução Abreviada** (Fundação Calouste Gulbenkian, 1982), a origem da palavra gás é controvertida. O médico e químico flamengo Jan Baptist van Helmont (1577-1644) – descobridor do *gás silvestre*, por volta de 1600, gás esse redescoberto pelo químico escocês Joseph Black (1728-1799), em 1754, ao qual deu-lhe o nome de *ar fixo*, hoje conhecido como gás carbônico (CO_2) –, por volta de 1610 designou por *espíritos* os compostos voláteis obtidos em reações. Como em flamengo *espírito* significa *ghost* (em inglês, *ghost*), daí, provavelmente, atribuir-se a essa palavra flamenga a origem da palavra gás. Por outro lado, é também provável que essa palavra tenha se originado do vocábulo latino *chaos*, que significa *desordem*. Há quem afirme que gás provém de um termo hebreu que significa “impureza que se separa de um corpo”. Neste verbete iremos ver como se originou o conceito desse importante elemento físico-químico. Começemos com o gás mais importante do nosso planeta: o *ar atmosférico*.

O filósofo grego Anaxímenes de Mileto (c.570-c.500) considerava que o *ar* seria o elemento primordial da Natureza, já que ele se reduziria à *água* por simples compressão. Essa sua afirmação era para se contrapor ao filósofo grego Tales de Mileto (640-546) que afirmava ser a *água* o elemento primordial da Natureza *sobre a qual a Terra flutua e é o começo de todas as coisas*. Por sua vez, o filósofo grego Empédocles de Agragas (atual Agrigento) (c.490-c.430) realizou uma experiência prática para demonstrar a existência do ar ao mostrar que a *água* em um recipiente não entrava em um tubo, com ar, quando este é imerso nesse recipiente de boca para baixo. Provada a existência do ar, restava uma questão, qual seja, a de saber se ele tinha peso. Essa questão, contudo, levou muito tempo para ser respondida.

Com efeito, somente no Século 17, o físico e astrônomo italiano Galileu Galilei (1564-1642) em seu livro intitulado *Diálogos sobre Duas Novas Ciências*, publicado em 1638, descreve uma experiência na qual calculou a densidade do ar encontrando para a mesma o valor de 1/400, sendo o seu verdadeiro valor: 1/773. No entanto, ele não chegou a calcular o peso da camada de ar sobre a Terra, o que só aconteceu com as experiências realizadas pelo físico italiano Evangelista Torricelli (1608-1647), em 1643. Desse cálculo realizado por esse discípulo de Galileu, surgiu o conceito de pressão atmosférica (PA). Como em verbetes desta série, destacamos as primeiras experiências que foram realizadas para medir a PA, principalmente as anteriormente realizadas por Torricelli e, posteriormente, pelo físico e matemático francês Blaise Pascal (1623-1662), neste verbete trataremos de outras propriedades do ar e de outros gases.

A pressão atmosférica (PA) também foi comprovada, experimentalmente, pelo físico alemão Otto von Guericke (1602-1686), com sua célebre experiência dos “hemisférios de Magdeburg”, na qual dois hemisférios de metal eram encaixados um ao outro e expulso o ar de seu interior, por intermédio de uma bomba de vácuo que ele próprio havia fabricado em 1650. Note-se que a primeira tentativa de Guericke para fazer esse tipo de bomba, foi realizada por ele ao retirar *água* do interior de um barril de madeira por intermédio de uma mangueira de bombeiro. Contudo, essa tentativa malogrou em razão da deficiência da calafetação e da porosidade da madeira que fizeram penetrar *água* no barril. Numa segunda tentativa, ele colocou um barril menor dentro do maior,

encheu-os de água e começou a retirá-la, conseguindo obter um vácuo parcial no barril interno. Por fim, usou uma esfera de cobre (Cu) e, com ela, obteve um razoável vácuo. A partir daí, construiu a sua famosa bomba de vácuo referida acima e, com ela, realizou uma série de experiências, como a famosa de 1654, na presença do Imperador Ferdinand III (1608-1657) em uma praça pública de Magdeburg, cidade da qual Guericke foi prefeito de 1646 a 1681, por ocasião do *Congresso Imperial de Ratisbon*. A tentativa no sentido de abrir os hemisférios foi realizada por uma parolha de cavalos. Registre-se que a PA impedia que os cavalos conseguissem separar os hemisférios. Quando o ar voltava à esfera, ela se abria com facilidade. As diversas experiências conduzidas por Guericke e apresentadas em seu livro *Experimenta nova, ut vocantur, Magdeburgica*, publicado em 1672, levaram-no a formular o conceito de elasticidade do ar. É interessante registrar que foi por ocasião daquele Congresso que Guericke teve conhecimento do *tubo de Torricelli*, por intermédio do padre capuchinho italiano Valerianus Magnus (1586-1661), que lhe disse haver descoberto esse tubo antes de Torricelli. [A. Kistner, *Historia de la Física* (Labor S. A., 1934).]

Informado sobre os trabalhos de Torricelli e de Guericke sobre a pressão atmosférica, o físico e químico inglês Robert Boyle (1627-1691) começou a projetar um compressor de ar cuja conclusão ocorreu em 1660, e para o qual teve a colaboração de seu assistente o físico inglês Robert Hooke (1635-1703). Com o aperfeiçoamento de seu compressor, Boyle iniciou uma série de experiências na qual media o volume do ar sob várias pressões, baixas e altas, e em uma mesma temperatura. Tais experiências foram descritas no livro *New Experiments Physio-Mechanical, Touching the Spring of the Air and Its Effects*, publicado ainda em 1660. Por ser esse livro essencialmente não-aristotélico, recebeu uma série de críticas por parte dos aristotélicos, principalmente do famoso filósofo inglês Thomas Hobbes (1588-1679) – célebre por haver escrito o *Leviathan*, em 1651 – e do desconhecido jesuíta italiano Franciscus Linus (1595-1675). Este defendia a hipótese de que no *tubo de Torricelli* e acima da coluna de mercúrio (Hg), existia ao invés do vácuo, uma membrana invisível, o *funículo*, que era responsável pela adesão do Hg às paredes desse tubo. Ao reeditar, em 1662, o seu *New Experiments*, Boyle respondeu a essas críticas após realizar novas experiências. É justamente no apêndice dessa nova edição, no qual examinou a *hipótese funicular*, que Boyle expõe a sua famosa lei: *Para uma massa de gás, a temperatura (T) constante, o produto da pressão (P) pelo volume (V) mantém-se constante*. É oportuno observar que o físico inglês Richard Towneley (1629-1707) foi quem mostrou a Boyle que na tabela organizada pelo próprio Boyle, na qual relacionava as diferenças de nível entre as extremidades da coluna de Hg em um tubo em forma de J, tendo a extremidade da perna menor fechada, e o volume do ar confinado nessa mesma perna, se podia observar que suas respectivas medidas eram inversamente proporcionais, isto é, quanto maior fossem aquelas diferenças, menor seria este volume. Observe-se, também, que como o físico inglês Henry Power (1623-1668) fez nessa mesma época uma observação análoga à de Towneley e à de Boyle sobre o comportamento isotérmico do ar, tal lei passou a ser conhecida como Lei de Towneley-Power-Boyle. [Clifford Ambrose Truesdell III, *Essays in the History of Mechanics* (Springer-Verlag, 1968).]

Por outro lado, na França, em 1676, o físico francês Eimé Mariotte (1620-1684) realizou experiências semelhantes com as quais chegou ao mesmo resultado de Boyle, porém somente as publicou em 1679, no *Journal des Sçavants* 7, p. 300, em um artigo intitulado *De la nature de l'air*. Essa lei, hoje conhecida como Lei de Boyle-Mariotte (LB-M), traduzida pela expressão $PV = \text{Constante}$, é uma das primeiras leis quantitativas da História da Física. Segundo nos fala o físico e filósofo da ciência, o norte-americano Thomas Samuel Kuhn (1922-1996) em seu livro intitulado *A Estrutura das Revoluções Científicas* (Perspectiva, 1975), as experiências quantitativas realizadas por Boyle só passaram a ser reconhecidas e, portanto, constituindo-se em um *paradigma*, quando o ar foi reconhecido como um fluido e, desse modo, foi possível aplicar os conceitos elaborados na Hidrodinâmica, com os trabalhos dos físicos e matemáticos suíços Leonhard Euler (1707-1783), em 1727, e Daniel Bernouilli (1700-1782), em 1733/1738, conforme veremos mais adiante.

A primeira tentativa de estudar a expansão do ar com a mudança de temperatura foi feita pelo físico francês Guillaume Amontons (1663-1705), em 1699 (*Mémoires de l'Academie Royale des Sciences de Paris*, p. 112), ao pesquisar as relações entre a pressão (P) e o volume (V) de uma certa quantidade de ar, quando há variação de sua temperatura (T). Desse modo, observou que

diferentes quantidades de ar têm elasticidade (“spring”) igualmente aumentada por uma mesma variação de temperatura, chegando esse aumento a ser cerca de 1/3, quando a temperatura varia entre a do meio ambiente e a da ebulição da água. Por outro lado, observou ainda que qualquer volume de ar aumentará na mesma fração e naquele mesmo intervalo de temperatura, se esse volume tiver a oportunidade de se expandir mantendo a pressão constante, isto é, sem mudar a sua elasticidade. [W. E. Knowles Middleton, *A History of the Thermometer and Its Use in Meteorology* (The Johns Hopkins Press, 1996).]

Paralelamente ao estudo experimental do comportamento do ar com a temperatura, que resultou na LB-M, tentativas no sentido de estudá-lo também teoricamente foram realizadas. Uma delas, foi apresentada pelo físico e matemático inglês Sir Isaac Newton (1642-1727) em seu famoso livro *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*, publicado em 1687. Para poder demonstrar a LB-M, Newton formulou a hipótese de que um fluido é composto de “partículas que se evitam mutuamente”, e que a força entre elas deve ser “inversamente proporcional à sua distância”.

Contudo, o primeiro a formular uma teoria cinética do ar foi Euler, conforme afirmamos acima, em um artigo intitulado *Tentamen Explicationis Phenomenorum Aeris*, publicado em 1727 (*Commentarii Academia Scientiarum Petropolitanae* 2, p. 347), no qual considerou o ar como um composto de moléculas esféricas girantes, isto é, em movimento de vórtex, e densamente juntas. Segundo esse modelo, a *pressão do ar* é uma manifestação da força centrífuga resultante da rotação das moléculas. Desse modo, assumindo ser v a velocidade do movimento do vórtex das moléculas, ρ a densidade do ar e P a sua pressão, Euler deduziu uma Equação de Estado para o *ar seco* dada por $P = \rho v^2 R$, observando então que, quando a temperatura é constante, a expressão que deduziu reproduz a LB-M, ou seja: $P \propto \rho = m/V$. Registre-se que uma expressão análoga a essa de Euler já fora obtida pelo matemático suíço Jakob Hermann (1678-1733) e apresentada no livro intitulado *Phoronomia sive de viribus et motibus corporum solidum et fluidorum libri duo*, publicado em Amsterdam, em 1716. (Middleton, op. cit.; Truesdell, op. cit.).

Embora a teoria de Euler sobre o ar fosse cinética, ela não levava em conta o comportamento estatístico de seus componentes. Esse duplo tratamento foi considerado por Daniel Bernouilli, segundo dissemos acima, em seu famoso livro de nome *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum commentarii*, escrito em 1733 e publicado em Strasbourg, em 1738. Para ele, o ar era um “fluido elástico” composto de “diminutos corpúsculos esféricos que se deslocam em todas as direções, num movimento rápido e praticamente infinito em número”. Para deduzir a LB-M, Daniel Bernouilli admitiu a idéia básica de que a pressão (“elasticidade”) do ar sobre as paredes que o contém é devida aos inúmeros choques de suas partículas constituintes contra as referidas paredes; além disso, assumiu que essa pressão é proporcional à densidade superficial de suas partículas e inversamente proporcional à distância média entre elas. Por fim, considerou que as partículas exercem uma força média por ocasião dos choques na parede e que todas elas se deslocam com a mesma velocidade. É oportuno esclarecer que essa hipótese da constância da velocidade molecular foi corrigida pelo físico e matemático escocês James Clerk Maxwell (1831-1879), em 1860, ao demonstrar a sua famosa Lei de Distribuições de Velocidades de N moléculas de um gás, segundo a qual a temperatura era proporcional à energia cinética das moléculas (vide verbete nesta série). Esclareça-se, também, que essa Lei foi generalizada pelo físico austríaco Ludwig Edward Boltzmann (1844-1906), em 1876, ao considerar a energia potencial das moléculas componentes dos gases, constituindo, a partir daí, o que hoje se conhece como Distribuição de Maxwell-Boltzmann.

É interessante ressaltar que idéias semelhantes às de Hermann, Euler e Daniel Bernouilli foram também desenvolvidas pelo primeiro cientista e também poeta, o russo Mikhail Vasilyevich Lomonosov (1711-1765), em trabalhos realizados na década de 1740, nos quais defendeu a hipótese de que “a causa do calor e do frio era devida ao movimento mútuo de diminutas e imperceptíveis partículas”. É ainda oportuno ressaltar que, em 1816 (*Annals of Philosophy* 8, p. 56) e em 1821 (*Annals of Philosophy* 1, pgs. 273; 340; 401), o físico e matemático inglês John Herapath (1790-1869) propôs uma teoria parecida à de Daniel Bernouilli, porém com a hipótese de que a temperatura era proporcional ao momento linear das moléculas, ao invés de ser com a energia cinética, conforme Maxwell demonstraria, mais tarde, em 1860, segundo vimos acima.

Note-se que essa idéia de Herapath foi apresentada em 1820 à *Royal Society of London*, porém foi rejeitada por “não apresentar profundo estudo matemático”, segundo o seu Presidente, o químico inglês Sir Humphry Davy (1778-1829). [Leonid Ponomarev, *In Quest of the Quantum* (Mir Publishers, 1973); Jagdish Mehra e Helmut Rechenberg, *The Historical Development of Quantum Theory*, Volume 1 (Springer Verlag, 1982); Truesdell, op. cit.]

Ainda com relação ao desenvolvimento da Teoria Cinética dos Gases, registre-se que novas contribuições a esse desenvolvimento foram apresentadas em seqüência ao trabalho de Herapath. Com efeito, em 1843, o instrutor naval inglês John James Waterston (1811-1883) – que era um exímio jogador de bilhar - publicou um livro intitulado *Thoughts on the Mental Functions*, no qual introduziu o conceito de livre caminho médio, escrevendo que *a distância percorrida por uma molécula, após colidir com uma outra e antes de encontrar uma segunda, é inversamente proporcional à densidade do meio*. Em 1846 (*Proceedings of the Royal Society of London* 5, p. 604), ele discutiu a Lei dos Gases, considerando o efeito de diferentes massas moleculares, da condensação, da dilatação e do valor da *vis viva Leibniziana*, assim como da resistência do meio gasoso ao movimento de uma superfície através dele. Em 1851 (*Reports of the British Association for the Advancement of Science*, p. 6), Waterston apresentou na Reunião da Associação Britânica para o Progresso da Ciência um trabalho no qual, dentre outras coisas, afirmou que *a “vis viva Leibniziana” do movimento caótico de uma dada quantidade de gás constitui a “quantidade de calor” nela contida e, mais ainda, que o equilíbrio entre a pressão e o calor entre dois gases ocorre quando o número de átomos da unidade de volume é igual, e a “vis viva Leibniziana” de cada átomo também é igual*. Em vista disso, concluiu que *a temperatura em todos os gases é proporcional à massa de um átomo multiplicado pela média quadrática das velocidades ($\langle v \rangle^2$) dos movimentos moleculares, sendo medida a partir do zero absoluto*. Registre-se que o conceito de zero absoluto como sendo um estado de repouso absoluto havia sido proposto por Amontons, em 1699, chegando a fixar o seu valor em $-248\text{ }^{\circ}\text{C}$. Waterston, contudo, tomou esse valor como sendo $-491\text{ }^{\circ}\text{F}$. [Lembrar que: $T_{\text{C}} = (5/9)(T_{\text{F}} - 32)$.] Note-se que os trabalhos de Waterston referidos acima, que foram publicados apenas os seus resumos, tiveram sua publicação integral somente em 1883 (*Philosophical Transactions of the Royal Society of London* A183, p. 79). Em 1851 (*Memoirs and Proceedings of the Manchester Literary and Philosophical Society* 9, p. 107), o físico inglês James Prescott Joule (1818-1889) usou os trabalhos de Herapath para calcular a velocidade das moléculas. Desse modo, considerando que a pressão do gás H é proporcional ao quadrado da velocidade de suas moléculas, calculou a velocidade da molécula de H como sendo de 6.225 pés/seg (cerca de 1.897 m/seg). Cerca de cinco anos depois, em 1856 (*Annalen der Physik* 99, p. 315), o físico alemão August Karl Krönig (1822-1879) considerou os gases como sendo constituídos de esferas perfeitamente elásticas movendo-se caoticamente no vácuo. Desse modo, ao aplicar as leis da probabilidade Gaussiana a esse movimento caótico obteve o seguinte valor para a pressão (P) de um gás isotérmico, de densidade ρ , no interior de um recipiente: $P = \rho \langle v \rangle^2$, onde indica o valor médio da velocidade v. É interessante observar que Krönig errou nesse cálculo (o valor correto contém o fator 1/3, conforme vimos anteriormente) ao trocar os momentos das moléculas quando de suas colisões com as paredes do recipiente. [Sílvio Roberto de Azevedo Salinas, *Caderno de História e Filosofia da Ciência* 3, p. 28 (1982); Truesdell, op. cit.] O modelo dinâmico proposto por Krönig para estudar os gases foi desenvolvido pelo físico alemão Rudolf Julius Emmanuel Clausius (1822-1888). Com efeito, em 1857 (*Annalen der Physik* 100, p. 353; *Philosophical Magazine* 14, p. 108), supondo que todas as moléculas tinham energia proporcional à temperatura, ele deduziu a Lei de Boyle-Mariotte. Ainda nesse trabalho, Clausius apresentou a famosa Lei da Eqüipartição da Energia segundo a qual *a energia de uma molécula é igualmente repartida segundo os seus graus de liberdade internos*. Com essa hipótese, ele demonstrou que a relação entre os calores específicos à pressão e a volume constantes, isto é, c_p/c_v , valia 5/3 para os gases monoatômicos (Waterston encontrara 4/3) e 7/5 para os diatômicos (por exemplo, H_2 e O_2), números esses que foram mais tarde confirmados experimentalmente. Em 1858 (*Annalen der Physik* 105, p. 239), Clausius redescobriu o conceito de livre caminho médio ao

considerar que uma molécula em um gás viaja uma certa distância média antes de colidir com uma outra, distância essa que depende do tamanho da molécula e de seu número em determinado volume. É oportuno ressaltar que o médico alemão Julius Robert Mayer (1814-1878), em suas pesquisas de 1842, mostrou que $c_p - c_v = R = \text{constante universal dos gases}$. [Herch Moysés Nussenzveig, Curso de Física Básica, Volume 2 (Edgar Blücher Ltda., 1983).]

Visto o desenvolvimento da Teoria Cinética dos Gases, voltemos à expansão térmica do ar bem como a de outros gases. Ela também foi objeto de estudo por parte do físico francês Jacques Alexandre (André) César Charles (1746-1823), por volta de 1787, ocasião em que obteve resultados semelhantes aos de Amontons, qual seja, a de que diversos gases apresentam a mesma expansão isobárica (pressão constante) quando sujeitos a uma mesma variação de temperatura. Embora haja observado tais resultados, Charles não os publicou. Mais tarde, em 1802 (*Annales de Chimie* 43, p. 137), o químico e físico francês Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) encontrou os mesmos resultados de Amontons-Charles. Em suas experiências sobre a expansão isobárica dos gases, Gay-Lussac chegou a determinar o coeficiente de expansão cúbica α de todos os gases, obtendo o valor $\alpha = 1/266,66$. É importante notar que o valor hoje conhecido desse coeficiente - $\alpha = 1/272,75 \cong 1/273$ -, só foi obtido, em 1847, pelo físico e químico alemão Henri-Victor Regnault (1810-1878) (*Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris* 21, p. 1) e, independentemente, pelo físico e químico alemão Heinrich Gustav Magnus (1802-1870). Ainda é oportuno destacar que as leis da expansão dos gases analisadas acima, não se aplicavam a todos os gases. Por exemplo, em 1798, Martin van Marum de Haarleen observou que a amônia (NH₃) (gás amoníaco) não obedecia à LB-M, já que se liquefazia quando a pressão atingia sete atmosferas. [Karl Mendelssohn, Em Demanda do Zero Absoluto (Editorial Inova, s/d).] Por sua vez, em 1826, o físico dinamarquês Hans Christian Oersted (1777-1851) verificou que aquela Lei só era válida até oito atmosferas. O próprio Regnault, em suas experiências realizadas na década de 1840, percebeu que o produto PV da LB-M duplicava quando a pressão passava de uma atmosfera para mil atmosferas. Desse modo, percebeu-se que as leis descritas acima não se aplicavam integralmente aos gases reais, e sim apenas em condições ideais, daí surgindo o conceito de gás perfeito ou ideal.

Ainda com relação ao estudo dos gases, registre-se que Gay-Lussac, trabalhando em colaboração com o químico francês Louis Jacques Thenard (1777-1857), descobriu em 1808 que, sob pressão e temperatura constantes, um volume de gás oxigênio (O) se combina exatamente com dois volumes de gás hidrogênio (H) para formar dois volumes de vapor d'água. Descobriu mais ainda que um volume de gás nitrogênio (N) se combina com um volume de O para formar dois volumes de óxido nítrico (NO). Essa descoberta ficou conhecida como *Lei de Gay-Lussac* ou *Lei dos Volumes: Se os gases A e B se combinam para formar um composto C, os três volumes relativos podem ser representados por números inteiros*. Registre-se que Gay-Lussac publicou seu trabalho em 1809 (*Mémoires de la Société d'Arcueil* 2, p. 207). Destaque-se que, ainda em 1808, o químico inglês John Dalton (1776-1844) publicou o livro intitulado *New System of Chemical Philosophy*, no qual formulou uma lei equivalente a essa de Gay-Lussac, porém relacionando massas e não volumes, isto é: *Se dois gases A e B formarem mais de um composto, as massas de A que se combinam com a mesma massa de B, nos diferentes compostos, devem ter, como razões, números inteiros*. Esta é a conhecida *Lei de Dalton* ou *Lei das Proporções Múltiplas*. Registre ainda que antes, em 1802, Dalton havia demonstrado que se um gás é composto de uma mistura de gases, então a pressão total da mistura é a soma das pressões parciais dos gases componentes. Aliás, é oportuno salientar que antes das duas leis relacionadas acima, em 1799, os químicos franceses Claude Louis, Conde Berthollet (1748-1822) e Joseph Louis Proust (1754-1826), de modo independente, observaram que os elementos unem-se, não de qualquer maneira mas só segundo "certas proporções". Para Berthollet, tais proporções "não eram obrigatoriamente fixas"; para Proust (*Annales de Chimie* 32, p. 26), elas seriam "fixas" sempre que se tratava realmente de "combinações" e não apenas de "misturas" como considerava Berthollet. Essas observações de Berthollet-Proust ficaram posteriormente conhecidas como a *Lei de Proust* ou *Lei das Proporções Definidas: As massas dos elementos que integram um composto estão entre si numa razão*

definida. (Gibert, op. cit.).

As leis de Proust-Gay-Lussac-Dalton começaram a ser entendidas graças ao trabalho do físico italiano Lorenzo Romano Amedeo Avogadro Carlo di Quaregna e di Cerreto, Conde de Quaregna e de Cerreto (1776-1856). Com efeito, em 1811 (*Journal de Physique* 73, p. 58), Avogadro enunciou a sua famosa hipótese: *Todos os gases à mesma temperatura e pressão contêm o mesmo número de partículas por unidade de volume*. Contudo, ele teve o cuidado de especificar que as partículas poderiam ser átomos ou moléculas, fazendo então a distinção entre esses dois tipos de partículas. Com essa distinção feita, foi possível entender a observação “esquisita” realizada por Gay-Lussac, conforme vimos acima, qual seja: um volume de gás oxigênio (O) se combina exatamente com dois volumes de gás hidrogênio (H) para formar dois volumes de vapor d’água. Segundo a proposta de Avogadro, essa combinação decorre do fato de que um volume da molécula de oxigênio (O₂) se combina com dois volumes da molécula de hidrogênio (H₂) para formar dois volumes da molécula de água (H₂O): $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$. Para a outra observação feita por Gay-Lussac e referida acima, tem-se: $O_2 + N_2 \rightarrow 2NO$.

Sobre a hipótese de Avogadro é interessante tecer três comentários. Apesar de muitos autores considerarem Avogadro como o cientista que fez a distinção entre átomo e molécula, inclusive como havendo cunhado o termo molécula, parece que foi o matemático e filósofo francês Pierre Gassendi (1592-1655) o primeiro a fazer tal distinção, no livro que publicou em 1647, ao afirmar que em cada corpo os átomos se reúnem em pequenos grupos, as moléculas, isto é, “massas pequenas”, uma vez que a palavra latina *moles* significa massas. [Lev Landau e A. Kitaigorodsky, *Física para Todos* (Editorial Mir, 1967).] O segundo comentário refere-se ao famoso número de Avogadro (N₀) que corresponde ao número de moléculas contidas em 22,4 litros de um gás nas condições normais de pressão e temperatura, isto é, 1 atmosfera e 0^o C (CNPT), e seu valor aproximado de $6,2 \times 10^{23}$. Muito embora esse número receba o nome de Avogadro, este físico, contudo, nem o estimou e muito menos o mediou. Uma primeira tentativa de estimar esse número foi realizada pelo físico austríaco Joseph Loschmidt (1821-1895), em 1866 (*Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften zu der Wien Mathematik und Naturwissenschaften*, Klasse II, 52, p. 395). Com efeito, usando a Teoria Cinética dos Gases e a Lei de Boyle-Mariotte, ele calculou o número de moléculas por cm³ de um gás nas CNPT. Tal número, hoje conhecido como número de Loschmidt (L), se relaciona com N₀ por intermédio da expressão: 22400 L = N₀. É oportuno destacar que, em sua experiência, Loschmidt chegou a determinar o tamanho aproximado de todos os átomos ($\approx 1,8 \times 10^{-8}$ cm) e a massa de H ($\approx 10^{-24}$ g). Contudo, foi o físico francês Jean-Baptiste Perrin (1870-1942; PNF, 1926) quem, em 1909 (*Annales de Chimie et Physique* 18, p. 1), determinou experimentalmente N₀ = $6,82 \times 10^{23}$ moléculas/mol, usando a Teoria do Movimento Browniano desenvolvida por Einstein (vide verbete nesta série). [Jean Perrin, *Les Atomes* (Gallimard/NRF, 1970; Caruso e Oguri, op. cit.)]

O terceiro comentário sobre a hipótese de Avogadro relaciona-se ao fato de que ela não foi considerada pelos melhores químicos da época, principalmente Dalton e o sueco, o Barão Jöns Jakob Berzelius (1779-1848). A distinção oficial entre átomo e molécula só aconteceu em 1860, no célebre *Congresso de Karlsruhe*, graças aos trabalhos do químico italiano Stanislao Cannizzaro (1826-1910) sobre a determinação dos *pesos atômicos* (PA) dos elementos químicos. Note-se que a idéia de *peso atômico* de um elemento químico havia sido proposta pelo químico inglês William Prout (1785-1850), em 1815/1816 (*Annals of Philosophy* 6, p. 321; 7, p. 111), ao considerar que os PA dos elementos químicos eram múltiplos do PA do hidrogênio. Registre-se que foi Berzelius quem propôs, em 1814, a nomenclatura moderna dos elementos químicos (vide verbete nesta série) e, em 1818, publicou a primeira tabela de PA dos 42 elementos químicos conhecidos até então, tomando como base o PA do oxigênio, o qual considerou como 16 e não 8 como havia sido proposto por Dalton. Berzelius reviu sua tabela em 1826. (Caruso e Oguri, op. cit.; Gibert, op. cit.; Ponomarev, op. cit.)

Hoje, as leis relacionadas com as transformações dos gases, ditos ideais ou perfeitos, são escritas na forma: $PV = P_0V_0 [1 + \alpha(T - T_0)]$, onde o subscrito 0 significa que o valor correspondente foi obtido

na temperatura T_0 . Assim, se a temperatura se mantém constante ($T = T_0$), teremos a *Lei de Boyle-Mariotte – transformação isotérmica*; se a pressão se mantém constante ($P = P_0$), tem-se a *Lei de Charles-Amontons – transformação isobárica*; e se o volume é constante ($V = V_0$), resulta a *Lei de Gay-Lussac – transformação isovolumétrica*. Registre-se que, em 1834 (*Journal de l’Ecole Polytechnique* 14, p. 190), o engenheiro e físico francês Émile Clapeyron (1799-1864) usou pela primeira vez um sistema de eixos coordenados – o hoje famoso *diagrama P-V* – para estudar as transformações sofridas pelos gases indicadas acima, bem como apresentou uma expressão geral para representar essas transformações (na notação atual): $PV = nRT$ - *Equação de Clapeyron* -, onde n é o *número de mols* (representado em moléculas-grama ou moléculas-kilograma), com $R = kN_0$, sendo k a *constante de Boltzmann*.

Na conclusão deste verbete, é interessante chamar a atenção para o fato de que a *Equação de Clapeyron* foi generalizada para poder estudar os gases reais, em consequência das pesquisas realizadas pelo físico holandês Johannes Diderik van der Waals (1837-1932; PNF, 1910). Com efeito, em sua Tese de Doutorado intitulada *Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeïstoestand* (“Sobre a Continuidade dos Estados Líquido e Gasoso”), publicada em 1873, em Leiden, ele demonstrou que a Lei dos Gases Ideais ou Perfeitos poderia ser deduzida da Teoria Cinética dos Gases ao assumir que as moléculas não têm volume e que não há forças atrativas entre elas. Mais tarde, em 1881, van der Waals introduziu dois parâmetros na *Equação de Clapeyron* para considerar o tamanho e a interação entre as moléculas. Desse modo, para os gases reais, sua Equação de Estado (para 1 mol) é regida pela expressão: $(P + a/V^2)(V - b) = RT$, mais tarde conhecida como *Equação de van der Waals*. Nessa equação, a constante b é conhecida como *co-volume* ou “volume próprio” das moléculas e a constante a decorre da colisão entre as moléculas. Note-se que antes de van der Waals, em 1880 (*Annalen der Physik* 169, p.

337), Clausius propôs uma equação análoga: $[P + a/T(V + c)^2](V - b) = RT$. Registre-se que a Equação de Estado dos Gases Reais foi modificada pelo químico alemão Conrad Dieterici (1858-1929), em 1899 (*Annalen der Physik* 69, p. 685), para: $[P - (V - b)] = RT \exp(-a/RTV)$; pelo físico holandês Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1923; PNF, 1913), em 1901 (*Communications from the Physical Laboratory at University of Leiden* 74), para: $PV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^4 + E/V^6 + F/V^8$, onde B, C, D, E e F foram chamados por ele de os coeficientes do virial [conceito esse definido por Clausius, em 1870 (vide verbete nesta série)] e que dependem de T , da seguinte maneira:

$T = b_1 + b_2/T + b_3/T^2 + b_4/T^4 + b_5/T^6$, com expressões similares para as demais constantes; e pelo químico francês Daniel Berthelot (1865-1927), em 1907 (*Travaux et Mémoires du Bureau.*

International des Poids et Mesures 13, p. 113) para $[P + a/T V^2](V - b) = RT$. É oportuno salientar que novas Equações de Estado dos Gases Reais foram propostas, no decorrer do Século 20, conforme se pode ver no site: en.wikipedia.org/wiki/Equations_of_state, e nos textos indicados a seguir. Aproveito a oportunidade para agradecer aos meus amigos, os químicos brasileiros, José Raymundo Ribeiro Serra (n.1935) e Robson Fernandes de Farias (n.1967), pela indicação de alguns desses textos. [Johannes Diderik van der Waals, Nobel Lecture (Nobel e-Museum, 1910); S. Glasstone, Tratado de Física-Química (Ediciones Guillar S. A., 1953; F. D. Rossini (Editor), Thermodynamics and Physics of Matter (Princeton University Press, 1955); M. W. Zemansky, Heat and Thermodynamics (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1957); H. B. Callen, Thermodynamics (John Wiley and Sons, Inc., 1960); Max Born, Física Atômica (Fundação Calouste Gulbenkian, 1971); Edward E. Daub, *IN: Dictionary of Scientific Biography* (Charles Scribner’s Sons, 1981); e Kuei-Chiao Kan, *Chinese Journal of Physics* 17, p. 32 (1979).]



ANTERIOR

SEGUINTE