



## SEARA DA CIÊNCIA

### CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Bassalo



#### A Liquefação dos Gases.

A liquefação dos gases decorreu do desenvolvimento da Criogenia [palavra que deriva do grego: “kryos” (frio) e “genos” (geração)], uma técnica de obtenção de temperaturas cada vez mais baixas. Vejamos como isso aconteceu. Em 1798, em uma nova edição de seu tratado (composto de três volumes, publicados, respectivamente, em 1785, 1787 e 1795) intitulado **Verhandelingen uitgeven door Teyler’s tweede Genootschap**, o médico holandês Martin (Martinus) van Marum (1750-1837) acrescentou um suplemento no qual anunciou que havia liquefeito o gás amônia ( $\text{NH}_3$ ) por intermédio de pressão aplicada ao mesmo. Depois dessa experiência, seguiram-se inúmeras tentativas de liquefazer outros gases usando também a pressão. Com efeito, em 1822 (*Annales de Chimie et de Physique* **21**, p. 127), o físico francês Charles Cagniard de la Tour (1777-1859) estudou o papel desempenhado, tanto pela pressão quanto pela temperatura, na liquefação de certos líquidos, em experiências envolvendo o álcool, o éter e a água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Logo depois, em 1823, o físico e químico inglês Michael Faraday (1791-1867) liquefez, sob pressão, o dióxido de carbono (anidrido carbônico ou gás carbônico) ( $\text{CO}_2$ ), o sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), o brometo de hidrogênio ( $\text{HBr}$ ) e o cloro ( $\text{Cl}_2$ ) e, com isso, conseguiu temperaturas da ordem de  $-17,7^\circ\text{C}$ . Em 1835, o químico francês A. Thilorier também liquefez o  $\text{CO}_2$ .

Muito embora fossem usadas cada vez pressões mais altas, alguns gases como o oxigênio (O), o nitrogênio (N) e o hidrogênio (H), não puderam ser liquefeitos, daí a razão de serem chamados de **gases permanentes**. A razão da não liquefação desses gases só foi entendida quando o químico irlandês Thomas Andrews (1813-1885), em 1861, começou a analisar as experiências realizadas por de la Tour. Dessa análise, percebeu que com uma ligeira modificação nas condições das experiências realizadas pelo químico francês, poderia então liquefazer certos gases, principalmente o  $\text{CO}_2$  (que já fora liquefeito por Faraday e Thilorier, conforme vimos), já que este se apresenta gasoso na temperatura ambiente. Na continuação de suas experiências, Andrews fez uma importante descoberta que foi comunicada por ele em uma reunião da *Royal Society of London*, em 17 de junho de 1869, e apresentada em artigo publicado ainda em 1869 (*Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **159**, p. 575). Andrews descobriu, em suas experiências, que acima de uma determinada temperatura e pressão (às quais chamou de **críticas**), o  $\text{CO}_2$ , em particular, e todos os gases, em geral, pressão alguma, por maior que seja, pode causar sua liquefação. Nessas experiências, Andrews chegou ainda a determinar as temperaturas críticas do  $\text{CO}_2$  ( $31^\circ\text{C}$ ) e do éter ( $200^\circ\text{C}$ ). Também como resultado de suas pesquisas, Andrews fez uma descoberta igualmente importante, qual seja, a de que havia uma distinção entre **vapor** e **gás**, sendo o **vapor** um **gás** em qualquer temperatura abaixo de sua  $T_C$ . É oportuno destacar que o químico russo Dmitri Ivanovich Mendeleiev (1834-1907), em 1860, fizera uma observação análoga a essa de Andrews, quando aluno de pós-graduação na *Universidade de Heidelberg*, na Alemanha, e que, no entanto, passara despercebida. Nessa ocasião, Mendeleiev chamou de “temperatura absoluta de ebulição” para a  $T_C$ . [B. M. Kedrov, **Dmitry Mendeleev, IN: Dicionário de Biografias Científicas, Volume III** (Contraponto, 2007).]

A descoberta de Mendeleiev-Andrews vista acima indicava que os **gases permanentes** poderiam ser liquefeitos, desde que fossem comprimidos abaixo de sua  $T_C$ . [Registre-se que esta

temperatura foi mais tarde estimada por intermédio da **Equação dos Gases Reais de van der Waals**, obtida em 1873 e completada em 1881 (vide verbete nesta série).] Desse modo, liquefez-se um gás atrás do outro. Com efeito, em 02 e 22 de dezembro de 1877, os físicos, o também engenheiro de minas francês Louis Paul Cailletet (1832-1913) e o suíço Raoul Pierre Pictet (1846-1926) comunicaram, respectivamente, à *Academia Francesa de Ciências* que haviam liquefeito, em pequenas quantidades, o oxigênio, ao comprimi-lo a uma pressão de 300 atmosferas (Cailletet) e 320 atmosferas (Pictet), depois de arrefecê-lo até  $-29^{\circ}\text{C}$  (Cailletet) e  $-140^{\circ}\text{C}$  (Pictet) e, por fim, descomprimi-lo repentinamente, usando o **efeito Joule-Thomson** (EJ-T), de 1862 (vide verbete nesta série), técnica essa conhecida como “cascata”. É oportuno destacar que Pictet usou o  $\text{CO}_2$  e o dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) em sua experiência. Aquelas duas comunicações foram lidas naquela Academia, no dia 24 de dezembro de 1877 e publicadas ainda em 1877 (*Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences de Paris* **85**, pgs. 1213; 1214). [Para detalhes dos trabalhos de Andrews, Cailletet e Pictet, ver: A. Kistner, **Historia de la Física** (Editorial Labor S. A., 1934); William Francis Magie, **A Source Book in Physics** (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1935); Kurt Mendelssohn, **Em Demanda do Zero Absoluto** (Biblioteca Universitária Inova, 1967); e Eugênio Lerner, **Breve História da Criogenia** (IUFRRJ, 1989).] Em 1882, Cailletet tentou, sem êxito, obter oxigênio líquido na forma estável, usando para isso etileno [ou eteno ( $\text{C}_2\text{H}_4$ )] líquido na pressão atmosférica. Com esse procedimento, ele conseguiu obter apenas a temperatura de  $-105^{\circ}\text{C}$ , valor esse acima da temperatura crítica do oxigênio (O) que é de  $-118^{\circ}\text{C}$ , conforme seria mostrado mais tarde. Logo em 1883 (*Wiedmann's Annalen der Physik und Chemie* **20**, p. 256), os poloneses, o físico Zygmunt Florent von Wroblewski (1845-1888) e o químico Karol Stanislaw Olszewski (1846-1915) liquefizeram grandes quantidades de oxigênio, por intermédio dessa mesma técnica de Cailletet, isto é, usando o etileno líquido, porém na pressão de 1/3 da pressão atmosférica. Com essa técnica, eles conseguiram temperaturas da ordem de  $-130^{\circ}\text{C}$ . Ainda nesse trabalho, eles liquefizeram o nitrogênio (N), o monóxido de carbono (CO) e o ar. Esses dois cientistas, agora trabalhando independentemente, em 1884, tentaram, porém não conseguiram, liquefazer o hidrogênio (H). Este, no entanto, só foi liquefeito pelo físico e químico inglês Sir James Dewar (1842-1923), em 10 de maio de 1898 [e anunciado em 1902 (*Notices of the Proceedings of the Royal Institution of Great Britain* **16**, pgs. 1; 212)], na temperatura de  $-252,5^{\circ}\text{C}$  e na pressão normal de uma atmosfera. Note-se que Dewar também solidificou o H, em 1899, com o seu anúncio apresentado ainda em 1902 (*Notices of the Proceedings of the Royal Institution of Great Britain* **16**, p. 473).

O último **gás permanente** a ser liquefeito foi o hélio (He). Vejamos como. Em 1895, em trabalhos independentes, os engenheiros químicos, o alemão Carl Paul Gottfried von Linde (1842-1934) e o inglês William Hampson (c.1824-1926) desenvolveram uma nova técnica de resfriamento de gases, ainda tomando como base o EJ-T, e liquefizeram o ar atmosférico ( $-192^{\circ}\text{C}$ ). Ainda em 1895 [ano em que o hélio (He) foi isolado na Terra, em trabalhos independentes realizados pelo químico escocês Sir William Ramsay (1852-1916; PNF, 1904) (*Proceedings of the Royal Society of London* **58**, p. 81) e pelo físico inglês William Crookes (1832-1919) (*Chemical News* **71**, p. 151)], Olszewski tentou, sem sucesso, usar a mesma técnica de Linde-Hampson para liquefazer o He. O sucesso dessa liquefação só aconteceu com os trabalhos do físico holandês Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926; PNF, 1913), em seu Laboratório de Criogenia, da *Universidade de Leiden*, na Holanda, ao liquefazer esse gás, em 10 de julho de 1908, em uma temperatura de 4,2 K, isto é,  $-268,9^{\circ}\text{C}$ , usando também o **método em cascata** ou **método adiabático**, tendo como base o EJ-T. Esse método consiste em um pré-resfriamento com o hidrogênio líquido e uma posterior expansão rápida. É oportuno notar que, em 1926 (*Koninklijke Akademie von Wetenschappen te Amsterdam Proceedings* **29**, p. 136), um dos colaboradores de Onnes, o físico holandês William Hendrik Keesom (1876-1956), solidificou o hélio, próximo de 0 K ( $-273,16^{\circ}\text{C}$ ), usando uma pressão aproximada de 25 atmosferas.

A técnica de obtenção de temperaturas cada vez mais baixas recebeu uma nova contribuição com os trabalhos do físico russo Pyotr Leonidovich Kapitza (1894-1984; PNF, 1978), na então União

Soviética, no *Instituto para Problemas Físicos*, que ele fundou. Enquanto trabalhava com o físico e químico neozelandês Sir Ernest Rutherford (1871-1937; PNQ, 1908), no *Cavendish Laboratory* da *Universidade de Cambridge*, na Inglaterra, no período de 1921-1934, Kapitza questionou a técnica de liquefação do hélio usada por Onnes e seus colaboradores, principalmente o seu pré-resfriamento com o hidrogênio líquido, associado ao problema do atrito entre o pistão e as paredes laterais do cilindro. Em vista disso, Kapitza desenvolveu um motor de gás expandido, funcionando como um mecanismo explosivo, e que resfriava diretamente o hélio. Com essa máquina, ele liquefez o hélio, em 1934 (*Nature* **133**, p. 708; *Proceedings of the Royal Society of London* **A147**, p. 189). A continuação de suas pesquisas com o hélio-4 líquido, levaram Kapitza à descoberta da **superfluidéz** (nome cunhado por ele) desse líquido na temperatura em torno de 2,19 K. É oportuno registrar que essa descoberta de Kapitza, que ocorreu em 1938 (*Doklady Akademii Nauk SSSR* **18**, p. 21; *Comptes Rendus de l'Académie de Sciences USSR* **18**, p. 21; *Nature* **141**, p. 74), foi também anunciada, ainda em 1938 (*Nature* **141**, p. 75), pelos físicos canadenses John Frank Allen (1908-2001) e Austin Donald Misener (1911-1996). É interessante também registrar que o liquefator do hélio desenvolvido por Kapitza era cerca de dez vezes mais eficiente que as demais instalações mundiais, razão pela qual ele passou a ser adotado por tais instalações. No Brasil, por exemplo, o primeiro liquefator do hélio foi instalado na *Universidade de São Paulo*, em 1961, graças aos esforços dos físicos brasileiros Mário Schenberg (1914-1991) e Newton Bernardes (1931-2007). Para detalhes dessa técnica desenvolvida por Kapitza, ver os textos: Pyotr Leonidovich Kapitza, **Experiment, Theory, Practice: Articles and Addresses** (D. Reidel Publishing Company, 1980; F. B. Kedrov, **Kapitza: Life and Discoveries** (Mir Publishers Moscow, 1984). Na conclusão deste verbete é oportuno observar que, em 1972 (*Physical Review Letters* **28**, p. 885), os físicos norte-americanos Douglas D. Osheroff (n.1945; PNF, 1996), Robert Coleman Richardson (n.1937; PNF, 1996) e David Morris Lee (n.1931; PNF, 1996) anunciaram a descoberta da **superfluidéz** do hélio-3 ( $\text{He}^3$ ), em uma temperatura aproximada de 2,7 mK.

---



[ANTERIOR](#)

[SEGUINTE](#)