



SEARA DA CIÊNCIA

CURIOSIDADES DA FÍSICA

José Maria Bassalo



Mudanças de Estado e os Gases Reais de van der Waals.

De um modo geral, qualquer substância pode se apresentar em um de três estados (fases) físicos: **sólido**, **líquido** ou **gasoso**, conforme a temperatura (T), pressão (P) e volume (V) que a caracteriza. No estado **sólido**, a forma e o volume são bem definidos, com uma distribuição espacial bastante regular devido à força de coesão entre as moléculas (que são formadas de átomos) que as constitui. No estado **líquido**, o volume é bem definido, porém a forma é variável em virtude de ser mais fraca a força de coesão entre suas moléculas constituintes; em vista disso as moléculas têm mais mobilidade e podem se adaptar à forma do recipiente no qual está contido. No estado **gasoso**, a força de coesão entre as moléculas é muito mais fraca, de modo que o volume e a forma são determinados pela forma e volume do recipiente que o contém, em virtude da grande mobilidade de suas moléculas. Esses estados são caracterizados por uma **função de estado** envolvendo P , V , e T : $f(P, V, T)$. Por exemplo, para o caso do **estado gasoso**, essa função é representada por uma equação proposta, em 1834 (*Journal de l'Ecole Polytechnique* **14**, p. 190), pelo engenheiro e físico francês Emile Clapeyron (1799-1864) (que inventou o diagrama bidimensional P, V), conhecida como **Equação de Clapeyron**, que hoje tem a seguinte representação analítica:

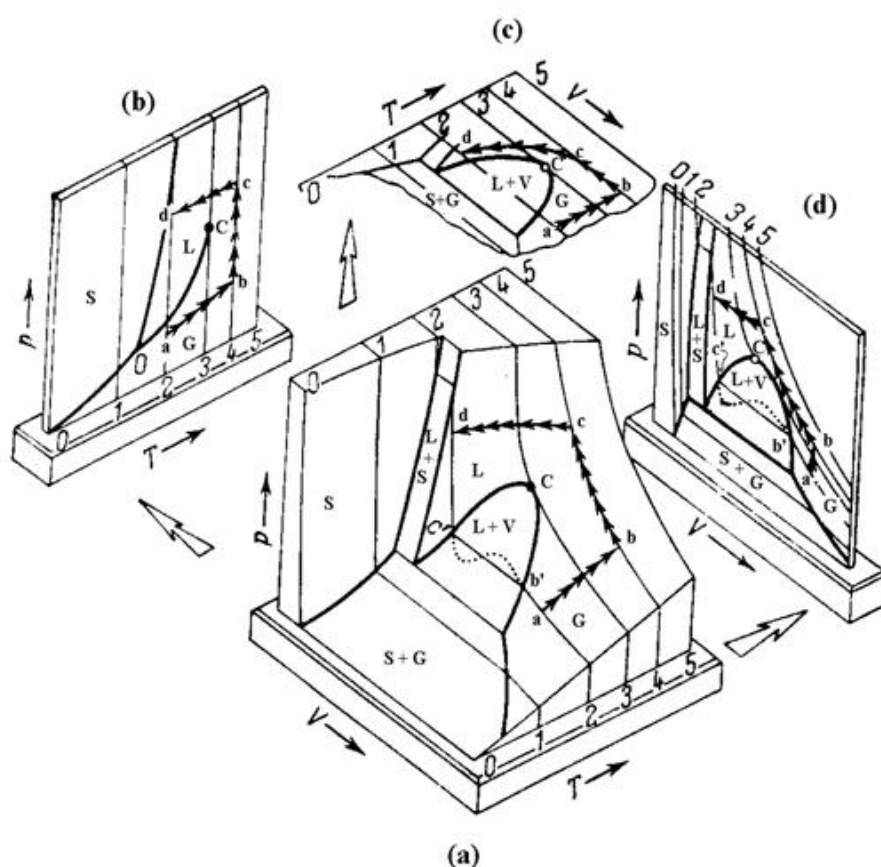
$$PV = P_0 V_0 + [1 + \alpha (t - t_0)] \Leftrightarrow PV = nRT,$$

onde $V(P)$ e $V_0(P_0)$ representam, respectivamente, o volume (pressão) na temperatura final (t) e inicial (t_0), n é o número de **moles** (moléculas-grama ou moléculas-kilograma), T é a **temperatura absoluta de Kelvin**, e $R = k N_0$, sendo k a **constante de Boltzmann** e N_0 o **número de Avogadro**. Registre-se que essa equação só se aplica a **gases ideais**.

Quando há uma variação na temperatura de um sistema físico em um de seus estados (fases), há uma **mudança de estado (fase)**. Assim, a passagem do estado sólido para o líquido se denomina **fusão**; o inverso, ou seja, a passagem do estado líquido para o sólido recebe o nome de **solidificação**. Por sua vez, a passagem do estado líquido para o gasoso é conhecida como **vaporização**; a mudança inversa chama-se **condensação**. Registre que a **vaporização** pode ser de dois tipos: 1) **evaporação** - quando o processo ocorre apenas com as moléculas da superfície livre do líquido; 2) **ebulição** - quando a formação do vapor de água ocorre em toda a massa do líquido; isso acontece, por exemplo, quando você esquenta a água em um recipiente. Por fim, existe a **mudança de fase** conhecida como **sublimação**, quando há passagem do estado sólido diretamente para o estado gasoso. Note que em verbetes desta série tratamos dos **calores latentes** envolvidos em cada uma dessas mudanças de fase, descobertos pelo químico escocês Joseph Black (1728-1799), em experiências realizadas entre 1760 e 1765. [Ver excertos desses trabalhos em William Francis Magie, **A Source Book in Physics** (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1935)].

A água (H_2O) é o exemplo mais conhecido de possuir as três fases: **gelo** (sólido), **água** (líquido) e **vapor** (gasoso). Sobre a água, existe uma situação extremamente interessante, descoberta pelo físico suíço Jean-André Deluc (1727-1817), em 1776. Ele descobriu que a água se contrai ao invés de se expandir quando a temperatura varia entre as temperaturas 0^0C e 4^0C . É por essa razão que, durante o inverno, quando as temperaturas atingem valores próximos de 0^0C , as superfícies dos lagos congelam, enquanto abaixo delas a água permanece com 4^0C . Nesta temperatura, o volume é mínimo, porém sua densidade é máxima. Isso ocorre em virtude de as moléculas da água, a 0^0C , quando começa a aumentar a temperatura, esta enfraquece a força de coesão molecular, e elas (moléculas) se aproximam diminuindo o volume que antes ocupavam. A partir de 4^0C , na medida em que aumenta a temperatura, o movimento térmico das moléculas faz com que elas se afastem aumentando, portanto, o seu volume. Ainda sobre a água, é interessante notar que, na temperatura de $+0,0098^0\text{C}$ e na pressão de 4,579 mm de Hg, ela apresentam os três estados: **sólido**, **líquido** e **gasoso**, o chamado **ponto triplo**.

Um estudo mais detalhado das **mudanças de estado** foi realizado pelo químico holandês Thomas Andrews (1813-1885), a partir de 1861, apresentado por ele no dia 17 de junho de 1869 (*Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **155**, p. 575), à *Royal Society of London*. Nesse trabalho, ele mostrou que acima de uma dada temperatura e pressão, denominadas por ele de valores **críticos** (T_C , P_C), o dióxido de carbono (CO_2), em particular, e todos os gases em geral, pressão alguma, por maior que seja, pode causar sua **liquefação**. Como resultado de suas experiências, Andrews encontrou que $T_C = 31^\circ\text{C}$ para o CO_2 e $T_C = 200^\circ\text{C}$ para o éter (R-O-R, com R indicando radicais hidrocarbonetos, p.e.: C_2H_5). Ainda nessas experiências, ele fez a distinção entre **vapor** e **gás** ao afirmar que o **vapor** é um **gás** em qualquer temperatura abaixo de sua T_C . Estudos posteriores das **curvas de Andrews**, incluindo a temperatura, resumem as **mudanças de estado** dos corpos, conforme se pode ver na figura abaixo [Francis Weston Sears, **Introducción a la Termodinámica, Teoría Cinética de los Gases y Mecánica Estadística** (Editorial Reverté, S. A., 1959); **Google Imagens**].



É oportuno destacar que foi o físico holandês Johannes Diderik van der Waals (1837-1932; PNF, 1910) quem deu uma interpretação, no nível molecular, dos resultados obtidos por Andrews. Com efeito, em 1873, em sua Tese de Doutorado intitulada **Over de Continuïteit van den Gas-en Vloeistofoestand** (“Sobre a Continuidade dos Estados Líquido e Gasoso”), van der Waals demonstrou que a lei dos gases ideais poderia ser deduzida da Teoria Cinética dos Gases, ao assumir que as moléculas não têm volume e que não há forças atrativas entre elas. Em 1881, van der Waals introduziu dois parâmetros na equação de Estado dos Gases Ideais para considerar o tamanho e a força entre as moléculas. Assim, para os **gases reais**, ele apresentou a seguinte Equação de Estado:

$$(P + a/V^2)(V - b) = RT.$$

Nesta equação, mais tarde conhecida como **Equação de van der Waals** (EvdW), a constante b é o **co-volume** (volume próprio das moléculas) e a é uma constante que decorre da colisão interna entre as moléculas. Lembre que P é a pressão das moléculas contra as paredes do recipiente de volume V que contém o gás.

É interessante ressaltar que os pontos críticos de Andrews (V_C , T_C , P_C) são determinados pela EvdW, assumindo que nas **curvas de Andrews**, naqueles pontos, ao mesmo tempo, temos um ponto de máximo [$(\partial P / \partial V)_{T_c} = 0$] e um ponto de

inflexão $[(\partial^2 P / \partial V^2)_{T_c} = 0]$. Usando essas condições, virá [Mark W. Zemansky, **Heat and Thermodynamics** (McGraw-Hill Book Company, Inc., 1957)]:

$$V_C = 3b; \quad T_C = 8a/(27bR); \quad P_C = a/(27b^2).$$

Ressalte-se, também, que a E_{vdW} foi estudada pelo físico holandês Heike Kamerlingh-Onnes (1853-1926), objetivando realizar medidas mais precisas em baixas temperaturas. Assim, em 1901 (*Communications from the Physical Laboratory at University of Leiden* **74**), propôs a seguinte Equação de Estado dos Gases Reais:

$$PV/RT = 1 + B/V + C/V^2 + D/V^4 + E/V^6 + F/V^8,$$

onde B, C, D, E e F foram chamados por ele de os *coeficientes do virial* 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 (vide verbete nesta série).



ANTERIOR

SEGUINTE