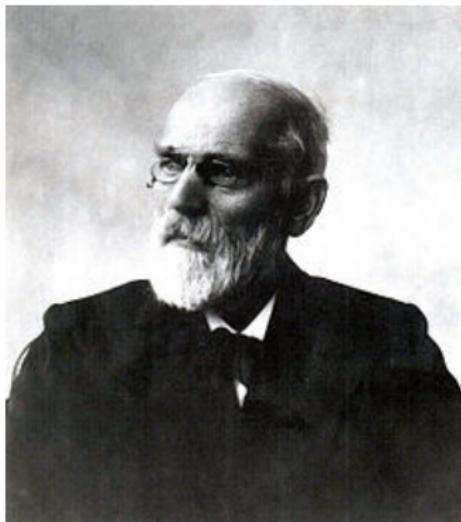


Johannes Diderik van der Waals

Vida e Obra

2 de setembro de 2019



Sumário

- Vida e carreira
- Contexto histórico
- Tese de Doutorado: A equação de van der Waals
- Lei dos Estados Correspondentes
- Desdobramentos

Vida e Carreira

- Nascimento: 23 de Novembro de 1837, Leiden, Holanda
- Filho mais velho entre 10 irmãos, o pai era carpinteiro. As escolas típicas não davam acesso à universidade.
- Entre 1856 e 1861 (dos 19 aos 24 anos), obteve o tipo de educação que lhe permitiu ser professor de escolas de ensino médio.

Vida e Carreira

- Em 1862 (25 anos) começou a estudar física e matemática na universidade, mas ele não podia ingressar formalmente por não falar latim e grego.
- Em 1865 (28 anos) se tornou professor de uma espécie de escola especial, nova, criada pelo governo Holandês para a classe média rica. Continuou fazendo estudos informais na universidade. Casou-se com Anna Magdalena Smit (18 anos).
- Em 1866 (29 anos), a lei holandesa mudou, e ele pode ingressar formalmente na Universidade de Leiden, no curso de Doutorado.

Vida e Carreira

- Defendeu sua tese em 1873 (36 anos). “Sobre a continuidade dos estados líquido e gasoso.”
- Em 1877 (40 anos) tornou-se professor na Universidade de Amsterdam.
- Aposentou-se em 1908, aos 70 anos.
- Prêmio Nobel de Física - 1910.
- Morreu em 1923, com 85 anos.

Contexto histórico

Continuidade dos estados líquido e gasoso:

(...) há um **ponto** de temperatura e pressão no qual o éter líquido e o éter vaporoso são idênticos em todas as suas propriedades.

(...) existe uma temperatura na qual o líquido é vapor e o vapor é líquido.

Faraday, 1844

Contexto histórico

Do que é composta a matéria condensada?

(...) meu desejo foi o de mostrar qual era a identidade dos dois estados de agregação, dada a suposição, **parcialmente aceita**, de que as moléculas no líquido não se agregam umas às outras formando complexos atômicos maiores. **Se esta suposição for correta**, a única diferença entre os estados líquido e gasoso está na densidade, e portanto é apenas uma diferença quantitativa.

Prefácio - Tese de Doutorado

Contexto histórico

O que é temperatura?

(...) temos que concluir que há, nas moléculas, outros movimentos de suas partes constituintes, que compõem parte do calor.

Clausius

Provavelmente ninguém professa que uma molécula que consiste de vários átomos é rígida. Será que podemos atribuir elasticidade às moléculas?

van der Waals, Tese de Doutorado.

Contexto histórico

O que são as substâncias?

Está muito claro que em todos os meus estudos eu estava bem convencido da existência real das moléculas, e que eu nunca imaginei que elas fossem apenas alegorias da minha imaginação, ou apenas centros de força. (...) não é exagerado dizer que hoje esta visão é compartilhada em toda a ciência física. (...) Precisamente isto, eu sinto, é um passo adiante, para o qual minha teoria pode ter contribuído.

van der Waals - Nobel Lecture - 1910

Contexto histórico

A equação de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

- O volume disponível para um gás é menor que o volume do recipiente, devido ao volume molecular.
- A pressão exercida pelo gás real é menor, porque as moléculas se atraem.

Contexto histórico

A equação dos gases ideais:

$$pV = nRT$$

Robert Boyle - 1675

Contexto histórico

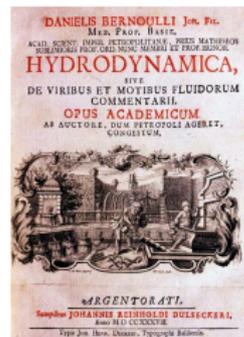
Correção “óbvia”:

$$p(V - b) = nRT$$

Bernoulli (~ 1738)

Hirn (1865)

Dupré (1869)



Quanto vale “b”?

Contexto histórico

Correção da pressão:

$$(p + \phi)(V - b) = nRT$$

ϕ : “la somme des actions internes”

Hirn (1865)



$$p + a/V^2 = Tf(V)$$

“Cada partícula sofre uma força de atração igual à força de repulsão do calor.”

Dupré (1869)



A tese de van der Waals

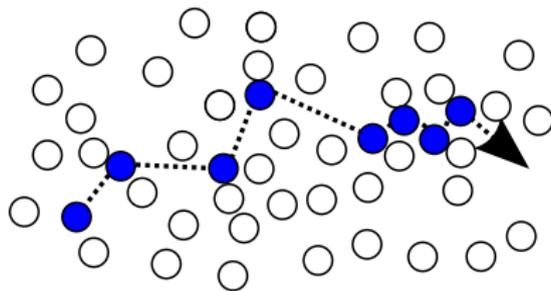
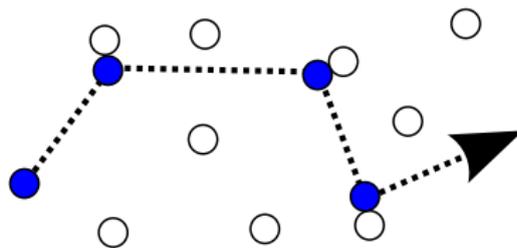
Parágrafo 4:

“Se, no entanto, não há força repulsiva entre as partículas de um gás, não temos porque assumir que ela exista para explicar as propriedades da matéria em sólidos e líquidos.”

Capítulo 2:

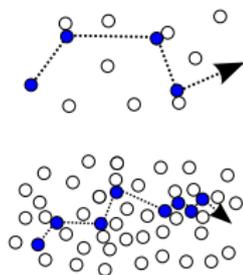
“Nas partículas de um gás, nenhuma força atua; nas partículas de um líquido as forças se neutralizam. Em ambos os casos, o movimento das partículas não será perturbado enquanto não ocorrer uma colisão.”

A tese de van der Waals



Caminho livre médio

A tese de van der Waals

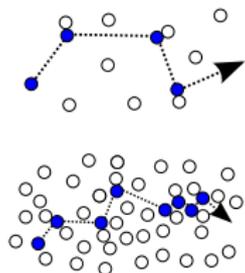


Caminho livre médio

São necessários:

1. Qual a velocidade média de uma partícula?
2. Qual a seção de choque das partículas?
3. Qual o efeito da densidade sobre as forças?

A tese de van der Waals



Hipóteses:

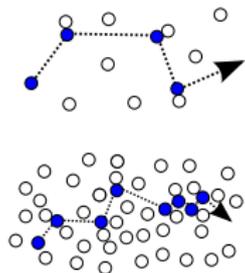
1) “Como a quantidade $\sum \frac{1}{3}mv^2$ aumenta com o que geralmente chamamos de temperatura¹, podemos escrever:

$$\sum \frac{1}{3}mv^2 = \sum \frac{1}{3}mv_0^2(1 + \alpha T)$$

onde α deve ser entendido como a centésima parte do aumento da energia cinética do movimento das moléculas de um corpo quando ele é aquecido da temperatura de congelamento até a temperatura de ebulição da água.”

¹ $m \langle v \rangle^2 / 2 = (3/2)kT \implies T = (1/3k)m \langle v \rangle^2$

A tese de van der Waals



$$\sum \frac{1}{3} m V^2 = \sum \frac{1}{3} m V_0^2 (1 + \alpha T)$$

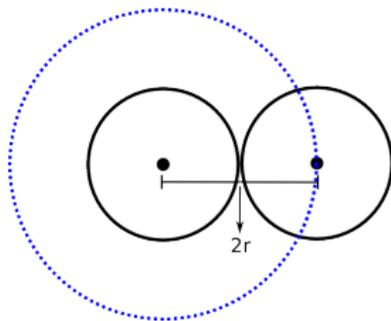
“Mais tarde, mostraremos com exemplos que a equação é válida para líquidos, portanto justificando nossa definição de α .”

A tese de van der Waals

“Com respeito às substâncias de constituição mais complexa, nós ainda não sabemos nada sobre as condições físicas das quais a temperatura depende, apesar de que os estudos de Boltzmann parecem levar a alguma descoberta de valor. O Sr. Van der Waals, portanto, parece ser um pouco precipitado em assumir que a temperatura em todos estados é uma medida da agitação das suas moléculas, apesar disso ser sem dúvida o caso dos gases.”

Maxwell, 1873

A tese de van der Waals



Seção de choque:

$$V_{\text{molecular}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

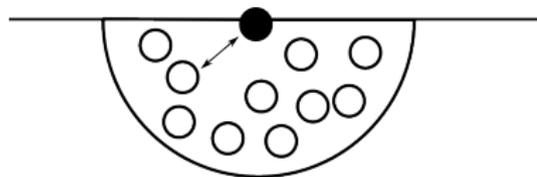
$$V_{\text{choque}} = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8V_{\text{molecular}}$$

Mas um choque envolve **duas** partículas, portanto,

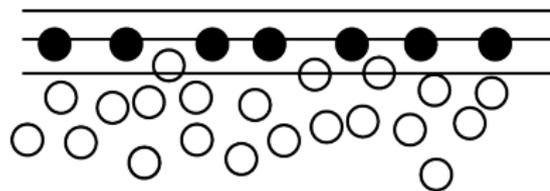
$$V_{\text{efetivo}} = 4V_{\text{molecular}}$$

A tese de van der Waals

Força sobre a partícula:



$$f_T = \sum_{\text{partículas}} f \propto \rho$$



$$n_{\text{sup}} \propto \rho$$

Logo,

$$F_T \propto \rho^2 \implies F_T \propto \frac{1}{V^2}$$

A tese de van der Waals

A equação de van der Waals

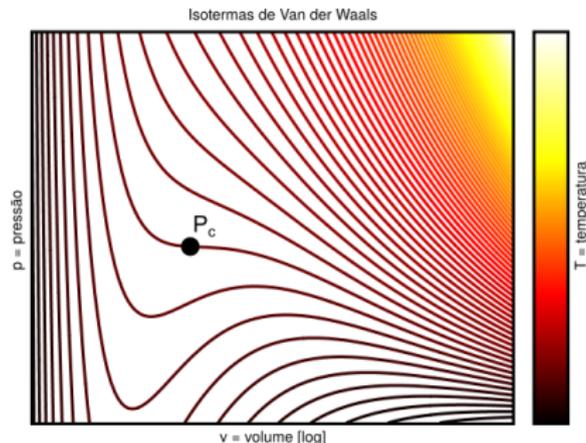
$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

- O volume disponível para um gás é menor que o volume do recipiente, devido ao volume molecular.
- A pressão exercida pelo gás real é menor, porque as moléculas se atraem.

A tese de van der Waals

A equação de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$



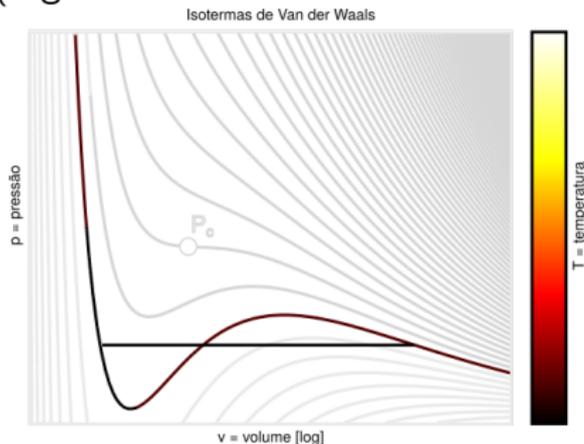
(cúbica em V : uma solução real acima de T_c , três abaixo, sugerindo a coexistência das fases)

A tese de van der Waals

A equação de van der Waals

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right) (V - nb) = nRT$$

(regra das áreas de Maxwell: 1875)



A tese de van der Waals

“Inicialmente, eu sugeri que do volume total deveria ser subtraído o volume molecular. Mas um exame mais cuidadoso mostrou que a questão não era tão simples.”

“Em diluições extremas, b é quatro vezes o volume molecular, mas este volume diminui com a redução do volume. A lei que governa esta redução ainda não foi determinada.”

“Encontrar a relação correta se revelou tão difícil (...) e chego ao ponto fraco do estudo das equações de estado. Eu ainda me pergunto se existe uma maneira melhor.”

van der Waals, Nobel Lecture, 1910

Princípio dos Estados Correspondentes

Sejam

$$\pi = p/p_c, \phi = v/v_c, \tau = T/T_c$$

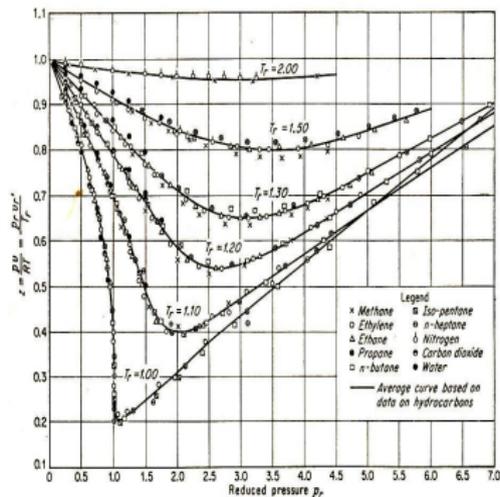
A equação de estado, para qualquer substância, se torna

$$\left(\pi + \frac{3}{\phi^2}\right)(3\phi - 1) = 8\tau$$

(É a mesma equação, mas a e b foram escritos em função das constantes p_c , v_c e T_c , do ponto crítico).

Princípio dos Estados Correspondentes

$$Z = \pi\phi/(nR\tau) \quad (Z = pV/(nRT) = 1)$$



Medidas experimentais em alta temperatura são úteis para prever o comportamento em baixas temperaturas (liquefação de gases).

Princípio dos Estados Correspondentes

O princípio só pode ser válido se...

“Primeiro, as moléculas são rígidas e têm formas parecidas (...), se as forças de longo alcance que elas exercem (...) dependem da mesma função da distância e (...) que a temperatura é proporcional à sua energia cinética.”

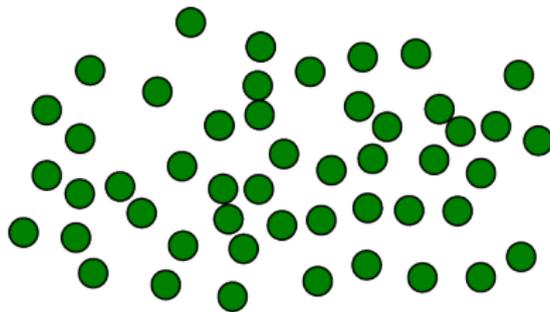
K. Onnes, 1881

Forças de van de Waals

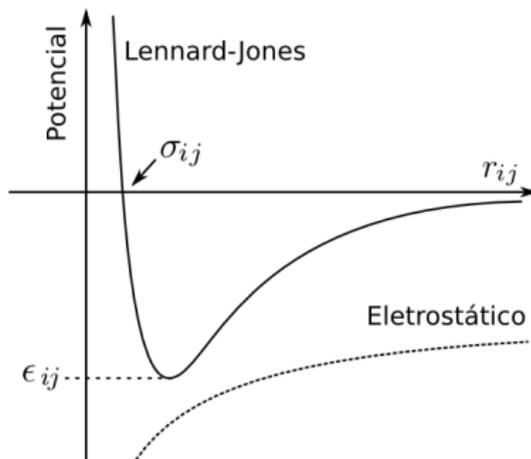
1. O comportamento macroscópico das substâncias está relacionado com suas interações moleculares de atração e repulsão.
2. Essas interações podem ser descritas com poucos parâmetros.
3. As equações que regem as interações devem ser muito gerais, para todo tipo de substância.

$$V(r) = \frac{a}{r} e^{-br} \quad \times$$

Forças de van de Waals



$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$



London, 1930

Legado

“Nós agora nomeamos essas forças em sua homenagem, mas sua contribuição para a efetiva elucidação de sua natureza foi, obviamente, nula.”

“Apenas sua equação sobreviveu nos livros posteriores a 1920, como um exemplo elementar, porém não-quantitativo, de como as forças intermoleculares podem ser incorporadas a uma equação de estado.”

“Seu trabalho em misturas e sua teoria da capilaridade foram quase que universalmente ignorados.”

J. S. Rowlinson, 1988

Equações de Estado

Equação Virial

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

Peng-Robinson (1976)

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

α é a acentricidade da molécula.

Elliot, Suresh and Donohue (ESD) 1990

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{4c\eta}{1 - 1.9\eta} + \frac{z_m q \eta Y}{1 + k_1 \eta Y}$$

c , η , q , Y são parâmetros de geometria e interações

Conclusões

“As duas constantes que aparecem na minha teoria têm significado físico, o volume molecular e sua atração, e ninguém pode negar que esta teoria vai influenciar o progresso nesta área. (...) Muito tem que ser feito (...) como a demonstração que estas forças são apenas uma consequência das leis de Newton da atração.”

“Eu espero que minhas investigações acelerem o caminho que levará ao belo dia descrito por William Thomson, em 1871:”

Conclusões

“Nós não estamos totalmente desesperançados de que o peso real de cada um desses átomos será um dia conhecido (...) de que a forma e o movimento das partes de cada átomo e as distâncias que os separam possam ser calculadas; que os movimentos pelos quais eles produzem calor, eletricidade, luz, possam ser ilustrados por diagramas geométricos exatos, e que as propriedades fundamentais dos meios constituintes possam ser calculadas. Nesse dia, o movimento dos planetas e a música das esferas vão ser deixadas de lado um pouco, em admiração à confusão na qual esses pequenos átomos correm.”

William Thomson (Lorde Kelvin), 1871