

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MATEUS TIBIRIÇÁ COUTINHO SALGADO MAIA

**EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS E O CONTEXTO HISTÓRICO DO
CONCEITO DE INTERAÇÕES INTERMOLECULARES**

PONTA GROSSA

2023

MATEUS TIBIRIÇÁ COUTINHO SALGADO MAIA

**EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS E O CONTEXTO HISTÓRICO DO
CONCEITO DE INTERAÇÕES INTERMOLECULARES**

**Van Der Waals Equation and the Historical Context of the Concept of
Intermolecular Interactions**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química do Curso de Bacharelado em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Wagner Eduardo Richter

PONTA GROSSA

2023



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MATEUS TIBIRIÇÁ COUTINHO SALGADO MAIA

**EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS E O CONTEXTO HISTÓRICO DO
CONCEITO DE INTERAÇÕES INTERMOLECULARES**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do
título de Bacharel em Engenharia Química
do Curso de Bacharelado em Engenharia
Química da Universidade Tecnológica Federal
do Paraná.

Data de aprovação: 23/novembro/2023

Wagner Eduardo Richter
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Luís Fernando Quintino Pereira Marchesi
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Luis Gustavo Vieira Gonçalves
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

**PONTA GROSSA
2023**

Dedico este trabalho aos meus pais. Sem eles
nada seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais e a minha irmã, sem eles, nenhuma etapa dessa grande jornada seria possível.

Agradeço também aos grandes mestres que tive o prazer de conhecer durante esse período. Em especial, ao Prof. Dr. Wagner Richter pela excelente trajetória ao longo não somente da elaboração desse trabalho, mas durante todo o período da graduação.

Por fim, agradeço aos meus caros camaradas Lucas, Thainara e Ítalo. Nossa relação foi, sem dúvidas, ponto fundamental durante todos esses anos.

RESUMO

Esse trabalho de conclusão de curso procura enquadrar o contexto histórico da apresentação da tese de doutorado de Johannes D. van der Waals, onde consta sua célebre equação de estado, em 1873 (há exatos 150 anos). Sua tese, ao propor que moléculas não apenas existem, mas apresentam interações intermoleculares e tamanho com efeitos mensuráveis, precede em várias décadas as teorias modernas que hoje são utilizadas para explicar estes mesmos conceitos, tais como os momentos dipolos elétricos (permanentes e induzidos/instantâneos) usados em aulas sobre interações intermoleculares. Além disso, apesar de outras teorias (como a dos momentos de dipolo) serem hoje usadas para explicar as interações intermoleculares, os estudos de Peter Debye sobre momentos de dipolo não foram impactados ou sequer influenciados pelos trabalhos de van der Waals, ainda que estes tenham sido contemporâneos (ambos neerlandeses) e contemporâneos.

Palavras-chave: van der waals; debye; interações intermoleculares; polaridade molecular.

ABSTRACT

This undergraduate thesis seeks to frame the historical context of the presentation of Johannes van der Waals' doctoral thesis, which contained his renowned equation of state, in 1873 (exactly 150 years ago). His thesis, by proposing that molecules not only exist, but present measurable intermolecular interactions and sizes, precedes by several decades the modern theories that are used today to explain these same concepts, such as electric dipoles (permanent and induced/instantaneous) used in classes on intermolecular interactions. Furthermore, although other theories (such as dipole moments) are used today to explain intermolecular interactions, Peter Debye's studies on dipole moments were not impacted or even influenced by van der Waals' work, even though they were fellow countrymen (both Dutch) and contemporaries.

Keywords: van der waals; debye; intermolecular forces; molecular polarity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Isotermas da Lei de Boyle	10
Figura 2 – Isóbaras da Lei de Charles	11
Figura 3 – Isométricas da Lei de Gay-Lussac	12
Figura 4 – Ponto crítico	17
Figura 5 – Isotermas de van der Waals	19
Figura 6 – Isotermas obtidas por Andrews	20
Figura 7 – Isoterma de van der Waals para $T_r = 0,90$	21
Figura 8 – Construção de Maxwell	21
Figura 9 – Isoterma de van der Waals Corrigida	22
Figura 10 – Isotermas de van der Waals Corrigida	22
Figura 11 – Válvula de estrangulamento.	23
Figura 12 – Interação atrativa como encontrada na maioria dos livros didáticos de química geral.	28
Figura 13 – Interação segundo Feynman.	28
Figura 14 – Interação segundo Feynman.	28

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	CONCEITOS FUNDAMENTAIS	9
2.1	Leis Empíricas dos Gases	9
2.1.1	Lei de Boyle	10
2.1.2	Lei de Charles	11
2.1.3	Lei de Gay-Lussac	11
2.1.4	Hipótese de Avogadro	12
2.2	A lei dos gases ideais	13
3	A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS	15
3.1	A dedução de van der Waals	15
3.1.1	O ponto crítico	16
3.1.2	A equação de van der Waals reduzida	17
3.1.3	As curvas de Andrews	19
3.1.4	A construção de Maxwell	20
3.2	Explicação do efeito Joule-Thomson	23
3.2.1	Válvulas de estrangulamento e processos isentálpicos	23
3.2.2	Efeito Joule-Thomson	23
3.2.3	Gases Ideais	23
3.2.4	Gás Real	24
4	IMPLICAÇÕES POSTERIORES	27
4.1	Dipolos	27
4.2	Transposição Didática	29
5	CONCLUSÃO	32
	REFERÊNCIAS	33

1 INTRODUÇÃO

O estudo da estrutura da matéria em geral se inicia pelo estudo do comportamento dos gases, tal como descrito pelas equações das leis empíricas dos gases e da própria equação do gás ideal, formulada por Clapeyron, em 1834, a partir das equações descobertas empiricamente por Boyle, Charles, Gay-Lussac e Avogadro. A equação em questão considera a hipotética substância “gás ideal” como um conjunto de partículas de dimensão desprezível, que não interagem entre si exceto pelos momentos em que se chocam umas com as outras, sendo que estas colisões são perfeitamente elásticas (não há, portanto, qualquer interação intermolecular no gás ideal). Essa descrição, embora seja uma óbvia aproximação, era corroborada pelos dados disponíveis naquela longínqua época, uma vez que a precisão das medidas não era muito grande, devido às limitações inerentes dos equipamentos disponíveis.

Diferentemente do hipotético gás ideal, ou gás perfeito, os gases reais não podem ser descritos como tendo volume desprezível e interações desprezíveis. O primeiro modelo a levar em conta estes aspectos vem da equação de van der Waals, formulada por Johannes D. van der Waals em 1873; vemos, portanto, que 2023 celebra 150 anos deste grande feito. A equação de van der Waals é pioneira por acessar simultaneamente as interações intermoleculares e o volume molecular como sendo não desprezíveis.

Cabe destacar que, na ocasião da apresentação da equação de van der Waals (1873), o Congresso de Karlsruhe havia ocorrido menos de 15 anos antes (em 1860), e foi nesse congresso que Stanislao Cannizzaro apresentou aos colegas congressistas o famoso artigo onde demonstra a validade das considerações feitas previamente por Amedeo Avogadro sobre a natureza das moléculas individuais; antes disso, o próprio conceito de molécula era algo mal definido em química. Dessa forma, é notável como o trabalho de van der Waals é precoce em antecipar conceitos como interações intermoleculares e volume molecular, apenas poucos anos após o próprio conceito de molécula ser sedimentado, e várias décadas antes de Peter Debye debruçar-se sobre o problema das distribuições de elétrons em moléculas, que culminaria com as medidas de momentos de dipolo e, a partir destes, a noção moderna de interações intermoleculares. Neste texto, pretende-se destacar como o trabalho de van der Waals oferece ao mesmo tempo a base teórica, experimental e quantitativa para o estudo de interações intermoleculares, cuja origem fenomenológica, dada por Debye, demoraria outros 40 a 50 anos para vir à tona.

2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Começamos definindo alguns conceitos fundamentais, a saber: funções de estado e equações de estado. Funções de estado, também chamadas *propriedades*, são grandezas físicas que descrevem o estado termodinâmico de um sistema; como qualquer função, são unívocas, isto é, para dado estado, que evolui no tempo, só podem assumir um único valor, real e mensurável. São funções de estado:

- Pressão (p): é a força exercida por unidade de área, cuja unidade no Sistema Internacional é o pascal (Pa);
- Volume (V): é o espaço tridimensional ocupado pelo sistema, cuja unidade no SI é o metro cúbico (m^3);
- Temperatura (T): é uma medida indireta da agitação térmica das partículas do sistema, cuja unidade no si é o kelvin (K);
- Quantidade de matéria (n): a efetiva contagem do número de partículas, seja átomos, moléculas ou agregados, cuja unidade no SI é o *mol* (de átomos, moléculas, partículas, etc.)

Estas variáveis são inter-relacionadas, e podem prever o comportamento dos sistemas termodinâmicos sob diferentes condições. A partir dessas primeiras variáveis, outras podem ser posteriormente definidas, tal como a energia interna (U), a entalpia (H), a energia de Gibbs (G), o potencial químico (μ), entre outros.

Por sua vez, as equações de estado são equações matemáticas que descrevem mudanças nessas propriedades, na medida em que um sistema passa por um processo que altera seu estado. Existem várias equações de estado para diferentes substâncias, e referindo-se a diferentes estados da matéria, mas aquelas que mais são condizentes com o escopo desse trabalho são as equações para gases, em particular a Equação do Gás Ideal (ou do Gás Perfeito) e a Equação de van der Waals.

2.1 Leis Empíricas dos Gases

As primeiras equações descrevendo mudanças de estado a serem obtidas foram as Leis de Boyle, Charles e de Gay-Lussac. Essas equações são empíricas, isso é, foram obtidas através da observação das alterações nas variáveis de estado, e não por métodos teóricos axiomatizados.

2.1.1 Lei de Boyle

Em 1656, o cientista inglês Robert Boyle, com o auxílio do inventor Robert Hooke, desenvolveu uma máquina chamada de bomba de ar, que possibilitava o estudo dos gases alterando-se a pressão do sistema e medindo-se o volume (WEST, 2005). Com base nos dados obtidos em diferentes experimentos, Boyle enunciou o seguinte (LEVINE, 2009):

"A pressão absoluta exercida por uma dada quantidade de um gás é inversamente proporcional ao volume ocupado se a temperatura e a quantidade de gás permanecerem constantes."

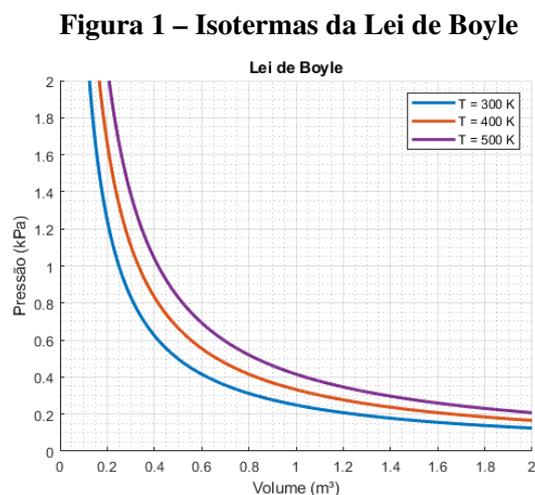
Dessa forma, pode-se escrever que

$$p \cdot V = C_1 \quad (1)$$

onde C_1 é uma constante que depende da temperatura e da quantidade de matéria presente na amostra. Assim, para um mesmo gás a duas condições diferentes de volume e pressão, e sob mesmos (n, T) , tem-se a seguinte lei:

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (2)$$

Graficamente, pode-se plotar os diferentes pontos de p e V obtidos a uma dada temperatura, sendo que as curvas obtidas são chamadas de isotermas. Abaixo, um exemplo de diferentes isotermas¹:



Fonte: Autoria própria (2024).

¹ Desse ponto em diante, todos os gráficos foram feitos assumindo-se que o número de mols é igual a um ($n = 1$).

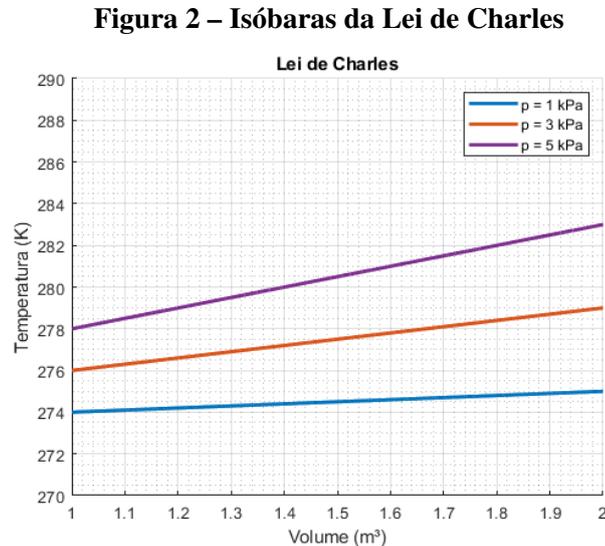
2.1.2 Lei de Charles

Em 1787, o cientista francês Jacques Charles realizou experimentos sobre a variação do volume dos gases com relação à temperatura. A experiência consistia em encher 5 balões com gases diferentes, porém com o mesmo volume. Em seguida, Charles aumentou a temperatura dos balões até 80°C . Posteriormente, ele mediu os balões e notou que todos eles haviam sofrido um aumento em seu volume na mesma proporção. A partir disso, ele constatou que deveria existir uma relação de proporcionalidade entre o volume e a temperatura dos gases (LIMA, 2010).

Porém, o que se convencionou chamar de lei de Charles foi publicado apenas em 1802, pelo físico francês Joseph Louis Gay-Lussac. Nessa publicação, ele apresentou a relação matemática entre o volume e a temperatura de um gás (LIMA, 2010; CASTELLAN, 1986). Essa é dada por

$$V \propto T \quad \therefore \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (3)$$

Graficamente, tem-se as seguintes curvas, denominadas isóbaras, pois todos os pontos em cada linha referem-se a estados do gás sujeitos à mesma pressão:



Fonte: Autoria própria (2024).

2.1.3 Lei de Gay-Lussac

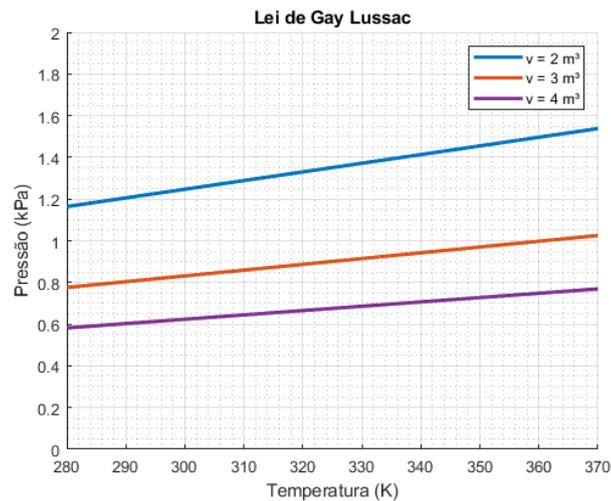
Similarmente, em 1802, Gay-Lussac publica seu estudo sobre os gases, onde enuncia que existe uma relação de proporcionalidade entre a pressão e a temperatura de um gás, se o

volume permanecer constante (LIMA, 2014). Ainda, propõe que

$$p \propto T \quad \therefore \quad \frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2} \quad (4)$$

Dessa equação, surgem curvas denominadas isométricas, representadas abaixo:

Figura 3 – Isométricas da Lei de Gay-Lussac



Fonte: Autoria própria (2024).

2.1.4 Hipótese de Avogadro

Em 1811, o físico italiano Amadeo Avogadro publica um artigo sobre a constituição dos gases. Retomando a ideia atomista, proposta por Dalton alguns anos antes, Avogadro propôs duas hipóteses (AVOGADRO, 1811):

1. *Volumes iguais de gases diferentes, nas mesmas condições de temperatura e pressão, apresentam o mesmo número de moléculas²;*
2. *Substâncias simples poderiam ser formadas por moléculas poliatômicas.*

Por mais que atualmente essas duas hipóteses sejam consolidadas, não foram muito aceitas na época em que foram propostas. Ainda assim, admitida a validade dessas hipóteses, em particular da primeira delas, então podemos enunciar a chamada Lei de Avogadro:

"O volume de um gás e a quantidade de matéria (em mol) de gás presente são diretamente proporcionais entre si." (desde que pressão e temperatura sejam mantidas constantes)

² Uma discussão mais aprofundada sobre a utilização do termo molécula, e não átomo, pode ser encontrada em (OKI, 2009), p.1074.

O que leva à

$$V \propto n \quad \therefore \quad \frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad (5)$$

2.2 A lei dos gases ideais

As quatro leis empíricas descobertas independentemente uma da outra foram reunidas na forma de uma única equação por Clapeyron, no ano de 1834. (LIMA, 2015)

Uma forma de racionalizar a união das leis é a seguinte:

$$p \cdot V = k_{1,n,T} \quad (\text{Lei de Boyle}) \quad (6)$$

$$\frac{V}{T} = k_{2,n,p} \quad (\text{Lei de Charles}) \quad (7)$$

$$\frac{p}{T} = k_{3,n,V} \quad (\text{Lei de Gay-Lussac}) \quad (8)$$

$$\frac{V}{n} = k_{4,p,T} \quad (\text{Lei de Avogadro}) \quad (9)$$

onde $k_{1,n,T}$ é uma constante de proporcionalidade válida se (n, T) forem constantes, $k_{2,n,p}$ é outra constante de proporcionalidade válida se (n, p) forem constantes, e assim por diante. Além disso, observou-se que o produto das variáveis pV (dado em joules) combinava-se com o produto das variáveis nT (dado em $K \cdot mol$) na forma de uma proporcionalidade, isto é, plotar os produtos pV e nT um contra o outro resulta uma reta. A inclinação desta reta, correspondente a $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, independe de qual gás esteja sendo estudado, então deve ser uma proporcionalidade intrínseca do gás e presente em todas as equações. Assim sendo, Clapeyron sugere que:

$$pV = k_5 \cdot nT \quad \therefore \quad k_5 \Rightarrow R \quad \rightarrow \quad pV = R \cdot nT = nRT \quad (10)$$

Com essa definição para a constante R , chamada *constante do gás ideal*, *constante do gás perfeito* ou simplesmente *constante dos gases*, as leis empíricas podem ser racionalizadas da seguinte forma:

$$p \cdot V = k_{1,n,T} = R \cdot nT \quad (11)$$

$$\frac{V}{T} = k_{2,n,p} = R \cdot \frac{n}{p} \quad (12)$$

$$\frac{p}{T} = k_{3,n,V} = R \cdot \frac{n}{V} \quad (13)$$

$$\frac{V}{n} = k_{4,p,T} = R \cdot \frac{T}{p} \quad (14)$$

Matematicamente, o valor da constante R equivale ao da constante de Boltzmann (k_B) multiplicado pela constante de Avogadro (N_A), ou $R = k_B \cdot N_A$. É possível interpretar a constante de Boltzmann como o análogo da constante dos gases, mas para cada uma das partículas dentro de um mol de partículas.

3 A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

A equação da lei dos gases ideais pode também ser escrita como $\bar{V} = \frac{RT}{p}$, para a qual $\bar{V} = \frac{V}{n}$ é o volume molar do gás. Apesar de se ajustar razoavelmente bem em temperaturas altas e pressões baixas, para outras faixas de temperatura e pressão ela apresentará falhas (CASTELLAN, 1986), mais notadamente:

- Caso a temperatura caia até valor próximos do zero absoluto, sob pressão finita, o volume molar do gás seria cada vez mais próximo de zero. Matematicamente,

$$\lim_{T \rightarrow 0} \bar{V} = \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{RT}{p} \right) = 0$$

- Caso a pressão suba vertiginosamente, tendendo ao infinito, o volume molar do gás tenderia, novamente, para zero. Matematicamente,

$$\lim_{p \rightarrow \infty} \bar{V} = \lim_{p \rightarrow \infty} \left(\frac{RT}{p} \right) = 0$$

3.1 A dedução de van der Waals

Em 1870, Rudolf Clausius publica o artigo *On the reduction of the Second Law of Thermodynamics to General Mechanical Principles* (CLAUSIUS, 1870), onde tenta explicar a Segunda Lei da Termodinâmica como uma consequência do princípio da mínima ação e do Teorema do Virial, porém sem sucesso. Contudo, isso deu ao físico holandês Johannes Diderik van der Waals a ideia de aplicar o Teorema do Virial na sua descrição dos gases (KLEIN, 1974). Portanto, em 1873, van der Waals apresenta sua tese de doutorado em física na Universidade de Leiden, na qual propõe, dentre outros resultados, uma nova equação de estado, que mais tarde ganharia o seu nome. Essa equação foi a primeira a prever uma energia derivada da interação entre os átomos, e aplicava duas correções à equação dos gases ideais (KLEIN, 1974).

A primeira correção proposta por van der Waals foi considerar o volume das partículas na expressão. Assim, o volume total disponível é o volume do recipiente (V), menos quatro vezes o volume de um átomo, que van der Waals chamou de (V_0), ou volume excluído (RUSANOV, 2010). Dessa forma, o volume é dado por $(\bar{V} - b)$, onde¹ $b = 4V_0$. A segunda correção proposta foi considerar as interações entre as partículas. Por mais que a teoria atômica ainda não fosse consolidada, já se considerava que os gases eram compostos por pontos materiais

¹ O fato do volume do átomo aparecer multiplicado por 4 assombraria van der Waals por muitos anos, fato perceptível no seu discurso ao receber o prêmio Nobel, em 1910 (WAALS, 1910a). Inicialmente, ele acreditava que o coeficiente b seria uma função da densidade do gás, mas essa hipótese falhava com o cálculo dos coeficientes do virial da equação. Por fim, a resposta veio com um trabalho de Max Planck, que derivou uma nova equação de estado (RUSANOV, 2010).

(ARUNAN, 2009). Van der Waals, no entanto, propõe que forças atrativas e repulsivas atuam nos átomos dos gases, o que implica que esses corpos têm massa, ou seja, não são meros pontos. Analisando as equações estatísticas para o percurso livre médio dos átomos, e combinando o Teorema do Virial, van der Waals chegou a seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m u_i^2 = \frac{3}{2} \left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) \quad (15)$$

onde u é a velocidade média, e o termo $\frac{a}{\bar{V}^2}$ é a pressão interna derivada das interações entre átomos.

Ainda nessa época já se sabia que a energia cinética média² é proporcional à temperatura absoluta de um gás, se a quantidade de matéria permanecer a mesma:

$$\sum_{i=1}^n \frac{1}{2} m u_i^2 = \frac{3}{2} RT \quad (16)$$

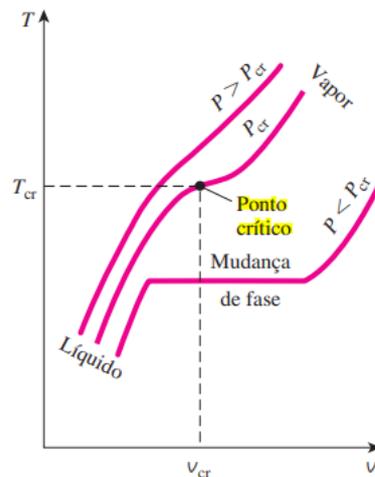
Por fim, igualando as duas equações, van der Waals obteve a sua célebre equação:

$$\left(p + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad (17)$$

3.1.1 O ponto crítico

O ponto crítico de uma substância é definido como o ponto onde as fases líquida e gasosa coexistem e são idênticos entre si (CENGEL; BOLES, 2013). Nesse ponto, podemos definir as chamadas variáveis críticas, (T_c, p_c, V_c) . Quando uma substância está acima de sua pressão crítica, não é possível observar uma distinção clara entre as fases líquida e gasosa durante um processo de mudança de fase. Isso ocorre porque, acima da pressão crítica, as propriedades do líquido e do vapor se tornam muito semelhantes, e não há uma fronteira clara entre as duas fases.

² Convém destacar que, embora a teoria cinética dos gases ainda não tivesse sido desenvolvida por completo, já se estudava a influência da estatística na descrição dos gases (MAXWELL, 1875)

Figura 4 – Ponto crítico

Fonte: Reprodução de (CENGEL; BOLES, 2013).

Na expansão de um fluido acima de sua pressão crítica, como na figura 4, as mudanças de fase não são mais distintas, e os dois estados (líquido e vapor) se fundem em um comportamento contínuo. Portanto, não seria possível observar exatamente quando a mudança de fase ocorre, pois não há uma separação clara entre as fases líquida e gasosa nessas condições (CENGEL; BOLES, 2013).

3.1.2 A equação de van der Waals reduzida

Pode-se isolar p na equação (17), de forma que

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2} \quad (18)$$

Definindo o ponto crítico em (T_c, p_c, V_c) , onde se aplicam as seguintes condições de contorno:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_{T_c} = 0 \quad (19)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (20)$$

No ponto crítico, a equação (18) torna-se:

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2} \quad (21)$$

Dessa forma, a equação (19) passa a ser

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(V_c^2 - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3}$$

Então,

$$-\frac{RT_c}{(V_c^2 - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0$$

Isolando para RT_c ,

$$RT_c = \frac{2a(V_c - b)^2}{V_c^3} \quad (22)$$

Similarmente, a equação (20) torna-se

$$RT_c = \frac{3a(V_c - b)^3}{2V_c^4} \quad (23)$$

Agora, igualando as equações (22) e (23), obtém-se

$$\frac{2a(V_c - b)^2}{V_c^3} = \frac{3a(V_c - b)^3}{2V_c^4}$$

Resolvendo,

$$\boxed{V_c = 3b} \quad (24)$$

Substituindo V_c na equação (22),

$$RT_c = \frac{2a(3b - b)^2}{27b^3}$$

Logo,

$$\boxed{T_c = \frac{8a}{27bR}} \quad (25)$$

Por fim, substituindo (24) e (25) na equação (21),

$$p_c = \frac{R \cdot \frac{8a}{27bR}}{3b - b} - \frac{a}{9b^2}$$

$$\boxed{p_c = \frac{a}{27b^2}} \quad (26)$$

Agora, definem-se três novas variáveis, denominadas variáveis reduzidas:

$$V_r = \frac{V}{V_c} \quad (27)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (28)$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (29)$$

Substituindo essas novas variáveis na equação (17),

$$\left(p_r p_c + \frac{a}{V_r^2 V_c^2} \right) (V_r V_c - b) = RT_r T_c \quad (30)$$

Por fim, resolvendo com os valores obtidos anteriormente para V_c , T_c e p_c , obtemos a seguinte equação:

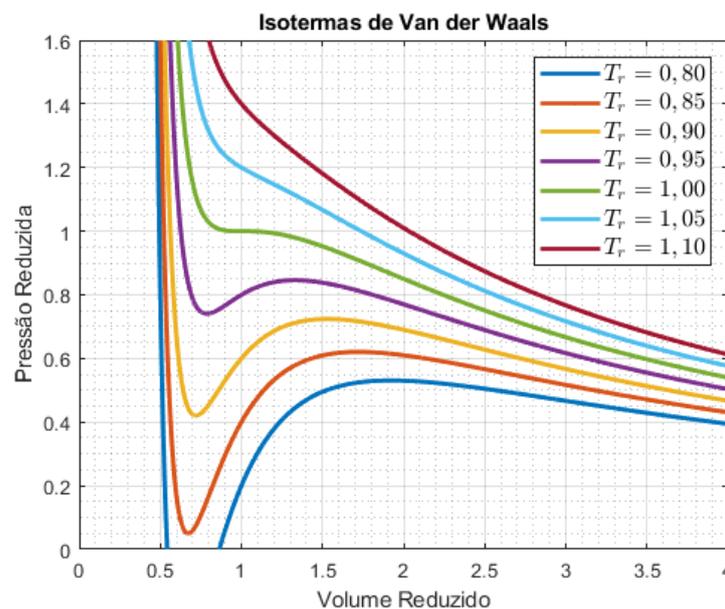
$$\left(p_r + \frac{3}{V_r} \right) (3V_r - 1) = 8T_r \quad (31)$$

A equação (31) é chamada de equação de van der Waals reduzida. Ela é muito útil em estudos comparativos com diferentes substâncias, pois não apresenta parâmetros intrínsecos de cada uma dessas substâncias.

3.1.3 As curvas de Andrews

As curvas que são obtidas a partir da equação (31) para diferentes T_r são:

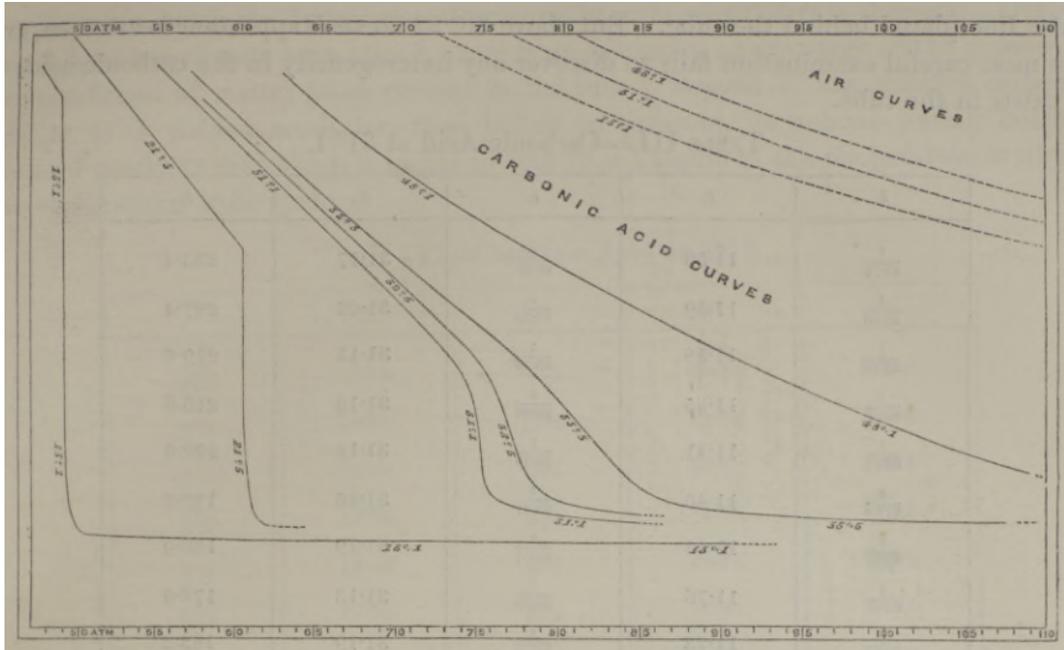
Figura 5 – Isotermas de van der Waals



Fonte: Autoria própria (2024).

Porém, em 1869, o cientista britânico Thomas Andrews, ao analisar o comportamento do dióxido de carbono, obteve curvas com o seguinte comportamento³:

Figura 6 – Isotermas obtidas por Andrews



Fonte: Reprodução de (ANDREWS, 1869).

Como se pode observar, as isotermas apresentam uma faixa onde a pressão permanece constante por um determinado intervalo de volume. Esse comportamento não era explicado pela equação proposta por van der Waals.

A resolução veio somente em 1875, quando o físico inglês James Clerk Maxwell propôs o que hoje conhecemos como construção de Maxwell em uma palestra à Sociedade Britânica de Química (KLEIN, 1974; MAXWELL, 1875).

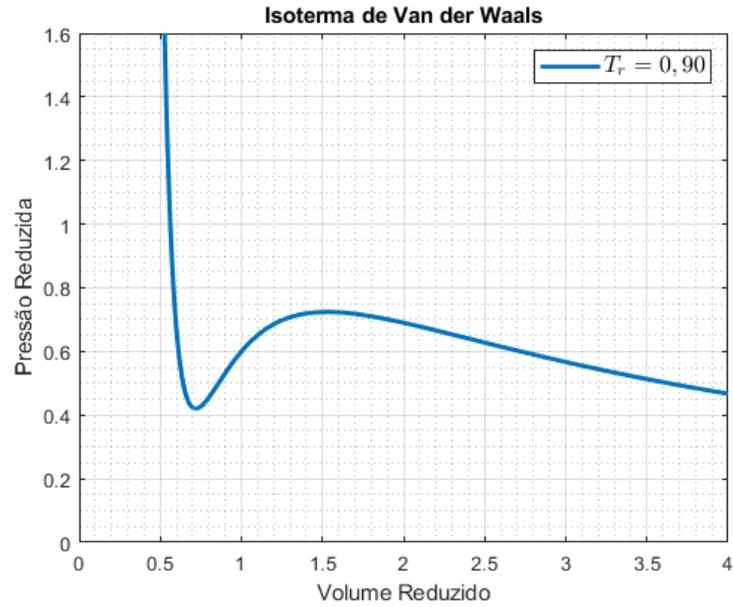
3.1.4 A construção de Maxwell

Para explicar o procedimento da construção de Maxwell, será utilizada a isoterma $T_r = 0,90$, mas ele se aplica para todas as isotermas no intervalo de $T_r < 1$.

Inicialmente, a isoterma é:

³ Nessa figura, observa-se que os eixos estão rotacionados de maneira ortogonal. No entanto, o comportamento das curvas não é alterado por isso.

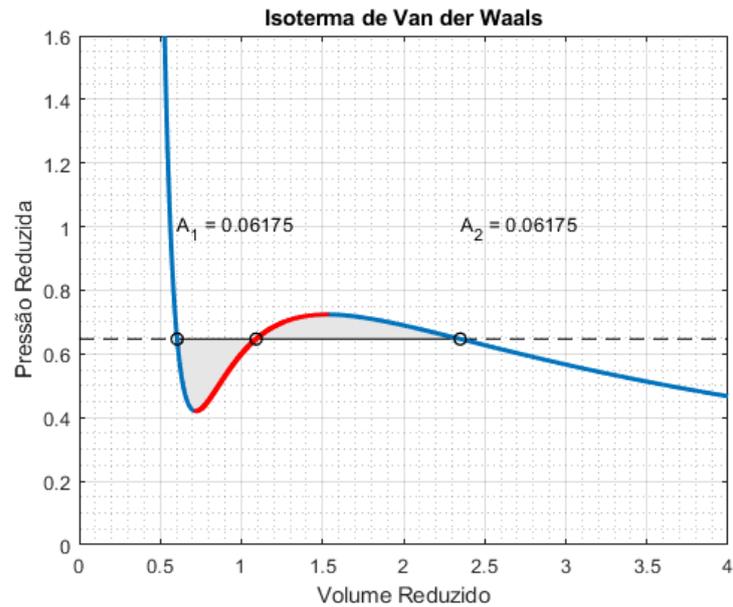
Figura 7 – Isoterma de van der Waals para $T_r = 0,90$



Fonte: Autoria própria (2024).

Agora, pode-se traçar uma linha horizontal dentro da parte instável da isoterma, de forma que essa seja separada em duas áreas iguais. Os três pontos de intersecção são obtidos igualando-se essa linha ($y = k$) à equação de van der Waals.

Figura 8 – Construção de Maxwell



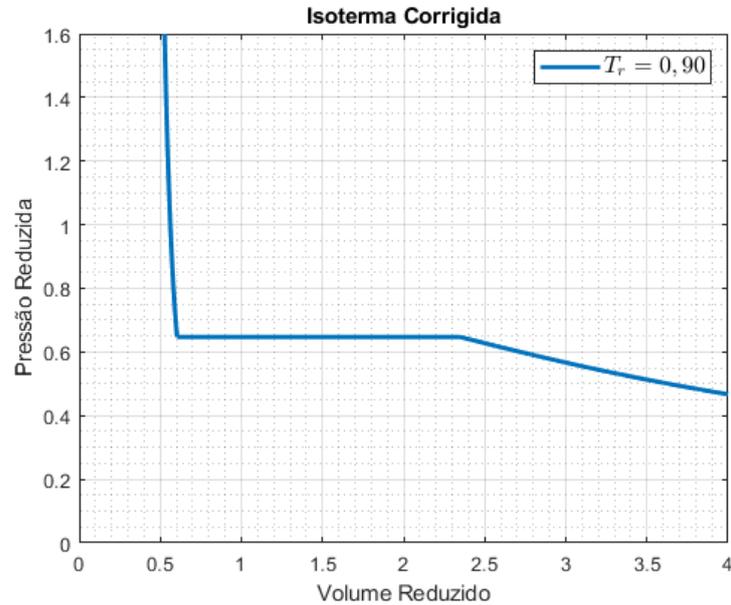
Fonte: Autoria própria (2024).

Após os pontos serem obtidos, integra-se as duas seções, de forma a encontrar a área 1, delimitada pela reta na parte superior e pela equação na parte inferior, e a área 2, delimitada superiormente pela equação, e inferiormente pela reta. Caso o valor de k escolhido seja o correto, as duas áreas serão iguais; caso contrário, altera-se o valor de k e se efetua novamente o

procedimento. Se o k escolhido for correto, esse passa a ser o novo valor para a pressão na faixa de valores instáveis.

Assim, a curva 7 passa a ser descrita como:

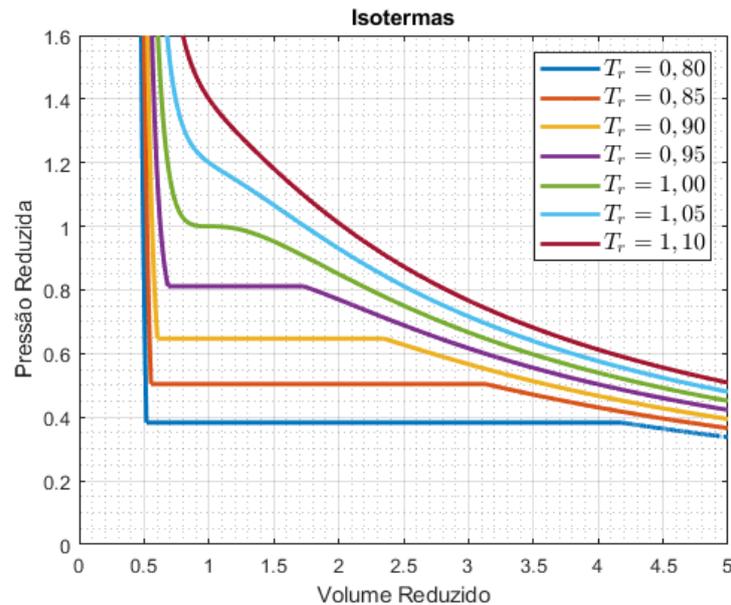
Figura 9 – Isoterma de van der Waals Corrigida



Fonte: Autoria própria (2024).

Isso condiz com os resultados obtidos por Andrews. Então, as curvas descritas na figura 5 passam a ser representadas por:

Figura 10 – Isotermas de van der Waals Corrigida



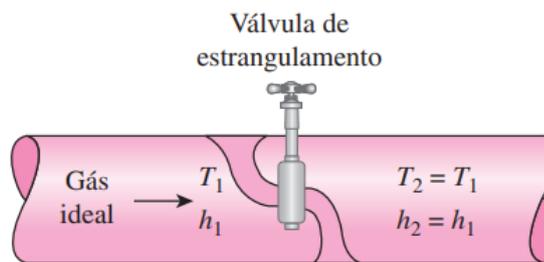
Fonte: Autoria própria (2024).

3.2 Explicação do efeito Joule-Thomson

3.2.1 Válvulas de estrangulamento e processos isentálpicos

Válvulas de estrangulamento são dispositivos projetados para restringir o fluxo de um fluido. Quando o fluido passa por ela, ocorre uma queda de pressão sem que trabalho seja realizado no sentido mecânico, ou seja, a expansão ou contração do fluido através da válvula geralmente não é acompanhada por um trabalho significativo sobre ou pelo fluido. Ainda, a queda de pressão do fluido é *quase sempre* acompanhada de uma redução⁴ da temperatura, permitindo que esses dispositivos sejam utilizados, por exemplo, em ciclos de refrigeração. Além disso, podem ser consideradas adiabáticas, pois por serem pequenas, apresentam uma área reduzida, evitando que ocorra transferência de calor significativa ($\Delta Q \approx 0$) (CENGEL; BOLES, 2013). Dessa forma, os valores de entalpia na entrada e na saída são iguais, originando o que é chamado de processo isentálpico.

Figura 11 – Válvula de estrangulamento.



Fonte: Reprodução de (CENGEL; BOLES, 2013)..

3.2.2 Efeito Joule-Thomson

Um dos principais sucessos experimentais da equação de estado de van der Waals foi a capacidade de explicar o chamado efeito Joule-Thomson.

O efeito Joule-Thomson é um fenômeno que ocorre quando um gás passa por uma válvula de estrangulamento (ou qualquer outra situação onde haja diminuição da área de secção transversal) durante um escoamento isentálpico. Basicamente, gases ideais mostrariam uma diminuição de pressão sem que houvesse um aumento de temperatura (SILVA, 1991).

3.2.3 Gases Ideais

Sucintamente, um gás ideal pode ser definido por duas condições:

⁴ A principal exceção é o gás hidrogênio

1. A energia interna depende apenas da temperatura:

$$U = U(T)$$

2. Segue a lei dos gases ideais, de forma que o produto pV depende exclusivamente de T :

$$pV = f(T)$$

Assim, pela definição de entalpia,

$$H = U + pV \quad (32)$$

Mas, das definições acima,

$$H = U(T) + f(T) \quad (33)$$

Então, pode-se concluir que a entalpia é função exclusiva da temperatura: $H = H(T)$.

Por fim, como o escoamento é considerado isentálpico, isso implica que $\Delta H = 0$, e, consequentemente, $H_1 = H_2$. Mas, como foi provado anteriormente, a entalpia é função exclusiva da temperatura no caso do gás ideal. Assim,

$$H_1 = H(T_1) \quad (34)$$

$$H_2 = H(T_2) \quad (35)$$

Logo, para que $H(T_1) = H(T_2)$, é necessário que $T_1 = T_2$. Por isso, pode-se dizer que, um gás ideal, ao passar por um escoamento isentálpico, deverá, obrigatoriamente, manter a sua temperatura constante.

3.2.4 Gás Real

Na prática, os gases reais não seguem a restrição imposta para gases ideais de manter a sua temperatura constante ao passarem por um processo isentálpico. Basicamente, existe uma variação da temperatura ao se alterar a pressão do gás em um processo isentálpico. Matematicamente, descreve-se essa variação como

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (36)$$

O termo μ_{JT} é chamado de coeficiente de Joule-Thomson. Podemos obter outra definição a partir da equação⁵ abaixo:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad (37)$$

Considerando uma variação infinitesimal, de modo que $dH = 0$:

$$-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT \quad (38)$$

Então,

$$\frac{dT}{dp} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad (39)$$

Como o processo foi considerado como tendo uma variação infinitesimal de entalpia, pode-se reescrever como:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad (40)$$

Então, o coeficiente de Joule-Thomson é dado por:

$$\mu_{JT} = -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} \quad (41)$$

Pode-se perceber que, para um gás ideal, o numerador será igual a zero, de forma que o coeficiente de Joule-Thomson também será zero.

Por definição,

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p \quad (42)$$

⁵ Derivada da taxa de variação total para uma função de múltiplas variáveis. Resultado do cálculo diferencial.

Tem-se também a seguinte relação termodinâmica:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (43)$$

Por meio de algumas manipulações algébricas⁶, a equação (41) pode ser reescrita como:

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V \right] \quad (44)$$

Na literatura, encontra-se exemplos onde o coeficiente de Joule-Thomson foi obtido experimentalmente para algumas substâncias utilizando-se a equação (44) em conjunto com a equação de van der Waals (SILVA, 1991). Isso é feito resolvendo-se o diferencial da equação (44) para a equação de van der Waals expressa em termos de V .

Essa nova fórmula utilizando a equação de van der Waals permite que se preveja o valor de μ_{JT} para gases reais. Isso pode ser aplicado para gases como CO_2 , N_2 e He , tendo um sucesso experimental considerável (SILVA, 1991).

⁶ A dedução passo a passo pode ser encontrada em (VENETIS, 2017).

4 IMPLICAÇÕES POSTERIORES

4.1 Dipolos

A sugestão, por parte de van der Waals, de que moléculas não apenas existem, mas interagem, é notável, se considerado o contexto da época. Observa-se, por exemplo, que a formulação da Equação do Gás Ideal é apresentada por Clapeyron em 1834 (apenas 40 anos antes, portanto), e que, no contexto do gás ideal, as partículas não tem tamanho (ou, melhor dizendo, o tamanho é desprezível, se comparado ao tamanho do sistema) nem interações entre si – são apenas corpos rígidos viajando de modo errante no espaço, ocasionalmente colidindo uns com os outros elasticamente. Também destacamos que a mera distinção entre átomos e moléculas era ainda nebulosa até poucos anos antes da tese ser apresentada, pois embora Dalton tenha proposto seu modelo atômico já havia 70 anos (por volta de 1802), muito tempo foi necessário até este ser realmente levado a sério na comunidade científica, haja vista que a hipótese da continuidade da matéria, considerada válida havia quase 2 mil anos, desde Aristóteles, ainda repercutia favoravelmente para muitos cientistas.

De fato, mesmo após os trabalhos de Dalton e Avogadro, foi apenas a partir do Congresso de Karlsruhe, em 1860, que a hipótese atômica e molecular passou a ser levada realmente a sério, em detrimento da hipótese da continuidade da matéria, graças à brilhante atuação de Stanislao Cannizzaro (FILHO, 2023), que por sua vez inspirou Jean Perrin no estudo e determinação do que viria a ser a Constante de Avogadro, $N_A = 6,022 \times 10^{23} mol^{-1}$, trabalho pelo qual Perrin também é agraciado com o Nobel, em 1926 (PERRIN, 1926). Vê-se, portanto, que van der Waals precisou de muita ousadia para, apenas poucos anos após moléculas passarem a ser aceitas como entidades físicas reais, já propor que estas poderiam ter formas, que essas formas influenciavam seus volumes, que estes volumes impactavam nas propriedades do gás, bem como impactavam as interações das moléculas umas com as outras, embora não tenha conseguido explicar a origem dessa atração, conforme evidenciado pelo seu próprio discurso de aceite do prêmio Nobel (WAALS, 1910a). Assim, foi apenas no século XX que essas misteriosas forças atrativas viriam a ser enfim desvendadas.

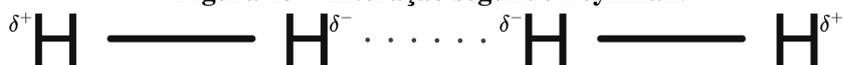
O salto conceitual dado por van der Waals é ainda mais notável se considerarmos como as interações intermoleculares são tratadas atualmente, do ponto de vista didático-pedagógico. Em geral, fala-se de interações intermoleculares após outros temas, como ligações iônica, covalente e geometria molecular, terem sido tratados. Fala-se, então, do efeito da eletronegatividade nas ligações químicas, sobre como estas estão associadas a (as) simetrias nas distribuições de cargas elétricas nas ligações que, a depender da geometria molecular, podem conferir momentos de dipolo para moléculas, descritos em termos do momento resultante da soma dos vários momentos de dipolo de ligação. Estes momentos, que são vetores, se cada qual em uma molécula, podem interagir uns com os outros, atrativamente, caso os polos que interajam tenham sinais de carga elétrica opostos, como na Figura 12.

Figura 12 – Interação atrativa como encontrada na maioria dos livros didáticos de química geral.



Fonte: Autoria própria (2024).

Figura 13 – Interação segundo Feynman.

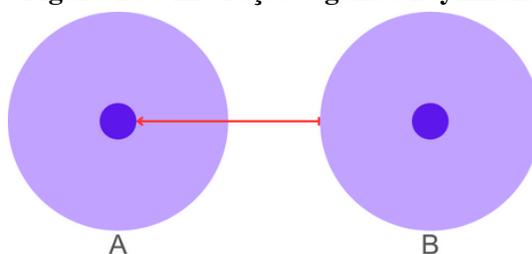


Fonte: Autoria própria (2024).

Em outras palavras, as interações moleculares são vistas como produto do entendimento da estrutura eletrônica e molecular, do entendimento de ligações covalentes, geometria e polaridade. Cabe destacar que a Figura 12, ainda que muito mais comum em livros didáticos, principalmente na área de Química, não é corroborada por cálculos de estrutura eletrônica, isto é, a interação entre moléculas apolares parece não ser dada por interações entre dipolos flutuantes com polos de sinais opostos se atraindo. Na realidade, o que parece ocorrer é o que é descrito nas Figuras 13 e 14, tal como proposto por Feynman (FEYNMAN, 1939) e confirmado por vários outros autores¹.

Inicialmente, pode-se imaginar dois átomos esféricos² e próximos um ao outro, conforme a figura abaixo:

Figura 14 – Interação segundo Feynman.



Fonte: Autoria própria (2024).

O núcleo do átomo A acaba por interagir eletrostaticamente com os elétrons do átomo B, gerando uma força atrativa, e vice-versa. Essa força atrativa provoca uma distorção na eletrosfera dos átomos, gerando uma polarização, e originando uma interação molecular.

¹ Ver referências citadas dentro das referências (CLARK; MURRAY; POLITZER, 2018), (FEYNMAN, 1939).

² Por mais que moléculas apresentem simetrias diferentes, pode-se aplicar a mesma analogia utilizada por Feynman para explicar a origem dessas interações (THONHAUSER *et al.*, 2007).

4.2 Transposição Didática

Tal como é muito comum em transposições didáticas (HODSON, 1998), (FILHO J.; PINHEIRO, 2010), a atemporalidade e descontextualização imposta ao conteúdo faz com que a cronologia das descobertas seja muitas vezes deturpada ou, em alguns casos, francamente invertida. Van der Waals, em 1870, não dispunha de nenhum dos conceitos hoje indispensáveis ao estudo de interações intermoleculares em nível universitário: ligações iônicas só poderiam ser efetivamente descritas tal como hoje a partir dos trabalhos de Thomson (o elétron como subpartícula, 1897) (THOMSON, 1906) e de Abegg (ganho e perda de elétrons, 1902) (JENSEN, 1984), além da extensão do modelo iônico proposta por Kossel (1916) (KOSSEL, 1916); ligações covalentes, por sua vez, requerem principalmente os icônicos trabalhos de Lewis (1916) (LEWIS, 1916) e Langmuir (1919) (LANGMUIR, 1919); a eletronegatividade seria proposta pela primeira vez por Linus Pauling não antes da década de 1930 (PAULING, 1932); ideias empíricas sobre geometria molecular já eram existentes na época (falava-se sobre o carbono ser tetraédrico, por exemplo), mas só seriam comprovadas experimentalmente por volta da década de 1920 (isso é inclusive mencionado no discurso do Nobel de Peter Debye) (DEBYE, 1936), e só tomariam forma como teoria ainda mais tardiamente, com os trabalhos de Gillespie (década de 1950), que culminariam com a Teoria Repulsão de Pares de Elétron no Nível de Valência (RPENV / VSEPR) (GILLESPIE; NYHOLM, 1957), (GILLESPIE, 1963) e, mais posteriormente, com o Modelo do Empacotamento de Ligantes (Ligand Close Packing Model, LCP), de 1998 (ROBINSON; GILLESPIE, 2003); por fim, explicar interações intermoleculares ainda carece do conceito de polaridade, introduzido justamente por Peter Debye (1884–1966) ao longo das décadas de 1910 até 1930 (DEBYE, 1936).

Vê-se, portanto, que, ao propor as interações intermoleculares existem em uma época em que o arcabouço necessário para entender a razão, ou causa, por trás destas interações ainda não existia (e iria requerer muitas décadas pesquisas feitas por um grande exército de cientistas), van der Waals dá um salto conceitual gigantesco, facilmente comparável ao salto conceitual dado por Gilbert Lewis ao propor a regra do octeto para ligações covalentes sem dispor, para si, de distribuições eletrônicas baseadas no modelo de Schrödinger (de onde recebemos o conceito de camada fechada, $ns^2 np^6$). Uma vez publicado, o trabalho de van der Waals impacta significativamente outros trabalhos vencedores do prêmio Nobel, com destaque para seu conterrâneo e amigo H. Kamerlingh Onnes, responsável pela liquefação do hélio em 1908 e recipiente do Nobel de Física de 1913 (ONNES, 1913). A liquefação de gases permanentes, como o hidrogênio (Dewar, 1898) e o próprio hélio (Onnes, 1908), é muito difícil devido às excepcionalmente fracas interações intermoleculares destas partículas, que são pequenas, apolares e com pequena quantidade de elétrons, o que as torna pouco polarizáveis.

Comparativamente, os trabalhos de Peter Debye envolvem saltos conceituais muito menores, pois seu discurso segue uma abordagem lógica e fenomenológica para o comportamento da matéria, usando conceitos que, no contexto da época, já poderiam ser considerados razoá-

veis, ou seja, inseridos dentro do paradigma vigente. Debye, holandês tal como o próprio van der Waals, cita o ano de 1912 (DEBYE, 1936) como aquele onde começa a se interessar por ideias relacionadas à distribuição de cargas elétricas dentro de moléculas (apenas dois anos, portanto, após o Prêmio Nobel ser dado a van der Waals, em 1910). Dessa forma, nos pareceria muito razoável supor que o trabalho de van der Waals teve grande impacto no desenvolvimento das ideias de Debye; curiosamente, o rumo aparentemente não foi este.

De fato, Debye, em seu próprio discurso vencedor do Prêmio Nobel de Física, em 1936 (DEBYE, 1936), admite começar a se interessar pelas assimetrias na distribuição de carga interna às moléculas após notar que diferentes substâncias apresentavam susceptibilidades elétricas (o quanto eram influenciadas por campos elétricos externos, o que por sua vez se relaciona às permissividades elétricas dessas substâncias, que na época ainda eram chamadas constantes dielétricas) muito distintas, mas que tamanhas diferenças não poderiam ser explicadas simplesmente por haver, nessas moléculas, mobilidades de carga tão proporcionalmente diferentes entre si. Ele nota, por exemplo, susceptibilidades elétricas anormalmente altas para água e amônia, mesmo na fase gasosa, quando comparadas a várias outras substâncias, entre elas o metano e o CO_2 . Debye então conjectura que não existe apenas uma polarização causada pela aplicação do campo elétrico, chamada por ele de deformação elétrica, mas que deveria existir alguma outra causa para valores muito altos em algumas moléculas, e que essa causa era intrínseca da própria substância, mesmo que não estivesse sendo influenciada por um campo elétrico externo. Ele conjectura, portanto, que as moléculas podem apresentar polarizações intrínsecas e permanentes, causadas por distribuições elétricas simétricas, em algumas moléculas, ou assimétricas, em outras, e que isso faria com que elas apresentassem diferentes respostas frente a polarização induzida por um campo elétrico externo, o que de fato veio a ser provado verdadeiro. Além disso, também foi provada verdadeira a relação entre a polarização média de um certo material e a temperatura, dada classicamente por $\mu^2/3kT$, sendo μ o momento de dipolo, k a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta. De acordo com essa simples relação, a polarização média, numa dada temperatura, será tanto maior para moléculas mais polares (aquelas para as quais a magnitude do vetor μ é maior), enquanto que, para um certo material, a polarização média cai com o aumento de temperatura, pois o fornecimento de energia aumenta a aleatoriedade das orientações moleculares (aumenta a entropia do sistema), favorecendo a distribuição mais caótica das partículas, e seus vetores μ acabam por anular uns aos outros. Depois, ele mostra como as medidas de μ estão relacionadas às estruturas moleculares e descreve vários exemplos de estruturas de moléculas simples comprovadas por meio de medidas experimentais de polarização.

Assim sendo, é oportuno notar que embora ambos pesquisadores estivessem lidando preferencialmente com amostras gasosas, mas ocasionalmente observando os efeitos também na fase líquida das mesmas substâncias, e que hoje sabe-se que as pesquisas de ambos se tangenciavam na parte de interações causadas por (as)simetrias nas suas distribuições eletrônicas intramoleculares, nem van der Waals menciona permissividade e susceptibilidade elétricas em

seu discurso, nem Debye menciona qualquer coisa sobre van der Waals e suas interações intermoleculares em seu próprio pronunciamento. Mais que isso, Debye menciona a palavra “interação” apenas uma vez em seu discurso, e não é para falar de interações intermoleculares, mas sim da interação entre elétrons e a radiação incidente que é usada para determinação de estruturas moleculares.

5 CONCLUSÃO

Ao longo desse trabalho, os diferentes conceitos que levaram ao desenvolvimento da equação de estado de van der Waals foram apresentados, bem como às implicações práticas que se originaram dessa descoberta, como por exemplo, a explicação do efeito Joule-Thomson.

No entanto, a consequência mais profunda venha, talvez, da mudança de paradigma provocada por van der Waals. Nomeadamente, é um feito notável desenvolver tamanha teoria sem a utilização de ferramentas modernas que hoje são utilizadas para explicá-la. Em um período onde o pensamento aristotélico da continuidade da matéria ainda era reinante, propor tamanha mudança de paradigma exigia, além de tudo, considerável dose de ousadia e confiança.

Tal como ocorre em outras áreas, a transposição didática afeta grandemente o trabalho de van der Waals, despindo-o de sua ousadia e relevância, e reduzindo-o a um corolário de teorias desenvolvidas *a posteriori* de suas descobertas; mais do que isso, carrega ainda um certo anacronismo. Para um estudo mais completo e fidedigno da teoria de van der Waals, deve-se utilizar os mesmos métodos e conceitos por ele empregados, e não valer-se de conhecimentos posteriores, pois não existe efeito sem causa.

Dito isso, pode-se afirmar que o salto conceitual dado por Johannes van der Waals em sua tese de doutorado é digno de nota, ainda que quase sempre inexplorado em textos didáticos por ocasião da impessoalidade e atemporalidade da transposição didática. Justiça seja feita, James C. Maxwell, pouco após a publicação da tese de van der Waals, diz que “*é seguro dizer que o nome de van der Waals logo estará entre os maiores da ciência molecular, apenas por este trabalho*”, (WAALS, 1910b) e assim aconteceu. Que os 150 anos desta tese, e as tremendas contribuições que ela trouxe, possam servir de inspiração para buscar, simultaneamente, descrições matematicamente acuradas, permeadas por conceitos inovadores e robustos, tal como van der Waals o fez 150 anos atrás.

REFERÊNCIAS

- ANDREWS, T. The bakerian lecture. on the continuity of the gaseous and liquid states of matter. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, The Royal Society London, n. 159, p. 575–590, 1869.
- ARUNAN, E. Molecule matters van der waals molecules: 1. history and some perspectives on intermolecular forces. **Resonance**, Springer, v. 14, n. 4, p. 346–356, 2009.
- AVOGADRO, A. Essay on a manner of determining the relative masses of the elementary molecules of bodies, and the proportions in which they enter into these compounds. **Journal de physique**, v. 73, p. 58–76, 1811.
- CASTELLAN, G. W. **Fundamentos de Físico-Química**. Rio de Janeiro: LTC, 1986. ISBN 978-85-216-0489-1.
- CENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. [S.l.]: Mc Graw Hill, 2013.
- CLARK, T.; MURRAY, J. S.; POLITZER, P. A perspective on quantum mechanics and chemical concepts in describing noncovalent interactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 48, p. 30076–30082, 2018.
- CLAUSIUS, R. **Ueber die Zurückführung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf allgemeine mechanische Principien: vorgetragen in der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur-und Heilkunde**. [S.l.: s.n.], 1870.
- DEBYE, P. **Methods to Determine the Electrical and Geometrical Structure of Molecules**. 1936. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1936/debye/lecture/>. Acesso em: 30 out. 2023.
- FEYNMAN, R. P. Forces in molecules. **Physical review**, APS, v. 56, n. 4, p. 340, 1939.
- FILHO J.; PINHEIRO, T. F. P. A. **Instrumentação para o ensino de Física A**. [S.l.]: Editora da UFSC, 2010.
- FILHO, O. S. O congresso de karlsruhe-pressupostos e controvérsias. **História da Ciência e Ensino: construindo interfaces**, v. 27, p. 22–54, 2023.
- GILLESPIE, a. R.; NYHOLM, R. Inorganic stereochemistry. **Quarterly Reviews, Chemical Society**, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 4, p. 339–380, 1957.
- GILLESPIE, R. The valence-shell electron-pair repulsion (vsepr) theory of directed valency. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 40, n. 6, p. 295, 1963.
- HODSON, D. **Teaching and learning science: Towards a personalized approach**. [S.l.]: McGraw-Hill Education (UK), 1998.
- JENSEN, W. B. Abegg, lewis, langmuir, and the octet rule. **Journal of Chemical Education**, ACS Publications, v. 61, n. 3, p. 191–200, 1984.
- KLEIN, M. J. The historical origins of the van der waals equation. **Physica**, v. 73, p. 28–47, 1974.
- KOSSEL, W. Über molekülbildung als frage des atombaus. **Annalen der Physik**, v. 354, n. 3, p. 229–362, 1916.

- LANGMUIR, I. The arrangement of electrons in atoms and molecules. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 41, n. 6, p. 868–934, 1919.
- LEVINE, I. N. **Physical Chemistry**. New York: McGraw-Hill, 2009. ISBN 978-0-07-253862-5.
- LEWIS, G. N. The atom and the molecule. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 38, n. 4, p. 762–785, 1916.
- LIMA, L. S. Lei de charles. **Revista de Ciência Elementar**, v. 2, n. 2, p. 1, 2010. Disponível em: <http://doi.org/10.24927/rce2014.179>. Acesso em: 23 mar. 2023.
- LIMA, L. S. Lei de gay-lussac. **Revista de Ciência Elementar**, v. 2, 6 2014. ISSN 2183-1270. Disponível em: <http://rce.casadasciencias.org/art/2014/178>. Acesso em: 23 mar. 2023.
- LIMA, L. S. Lei dos gases ideais. **Revista de Ciência Elementar**, v. 3, 3 2015. ISSN 2183-1270. Disponível em: <http://rce.casadasciencias.org/art/2015/095>. Acesso em: 23 mar. 2023.
- MAXWELL, J. C. On the dynamical evidence of the molecular constitution of bodies. **Nature**, v. 11, n. 279, p. 357–359, 1875.
- OKI, M. d. C. M. Controvérsias sobre o atomismo no século xix. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 32, p. 1072–1082, 2009.
- ONNES, H. K. **Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium**. 1913. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1913/onnes/lecture/>. Acesso em: 30 out. 2023.
- PAULING, L. The nature of the chemical bond. iv. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 54, n. 9, p. 3570–3582, 1932.
- PERRIN, J. B. **Discontinuous Structure of Matter**. 1926. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1926/perrin/lecture/>. Acesso em: 29 out. 2023.
- ROBINSON, E.; GILLESPIE, R. Ligand close packing and the geometry of the fluorides of the nonmetals of periods 3, 4, and 5. **Inorganic chemistry**, ACS Publications, v. 42, n. 12, p. 3865–3872, 2003.
- RUSANOV, A. I. Excluded volume: A historical enigma of the van der waals equation of state. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 55, p. 4176–4182, 10 2010. ISSN 00219568.
- SILVA, J. F. de Martins de Azevedo e. A experiência de joule-thomson. **Gazeta de Física**, Sociedade Portuguesa de Física, n. 14, p. 121–127, 1991.
- THOMSON, J. **Carriers of Negative Electricity**. 1906. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1906/thomson/lecture/>. Acesso em: 29 out. 2023.
- THONHAUSER, T. *et al.* Van der waals density functional: Self-consistent potential and the nature of the van der waals bond. **Physical Review B**, APS, v. 76, n. 12, p. 125112, 2007.
- VENETIS, J. Joule–thomson inversion curves for van der waals gas from a mathematical point of view. **Indian Journal of Science and Technology**, v. 10, p. 15, 2017.
- WAALS, J. D. van der. **The equation of state for gases and liquids**. 1910. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1910/waals/lecture/>. Acesso em: 12 jan. 2023.

WAALS, J. D. van der. **Johannes Diderik van der Waals – Biographical**. 1910. Disponível em: <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1910/waals/biographical/>. Acesso em: 30 out. 2023.

WEST, J. B. Robert boyle's landmark book of 1660 with the first experiments on rarified air. **Journal of Applied Physiology**, American Physiological Society, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1152/jappphysiol.00759.2004>. Acesso em: 07 fev. 2023.