

Fenômenos críticos: 150 anos desde Cagniard de la Tour*

(Critical phenomena: 150 years since Cagniard de la Tour)

Bertrand Berche¹, Malte Henkel¹ e Ralph Kenna²

¹*Département de Physique de la Matière et des Matériaux, Institut Jean Lamour, Nancy Université, Vandœuvre lès Nancy Cedex, France*

²*Applied Mathematics Research Centre, Coventry University, Coventry, England*

Recebido em 12/5/2009; Aceito em 31/5/2009; Publicado em 4/7/2009

Em 1822 o cientista francês Cagniard de la Tour descobriu os fenômenos críticos. Com o intuito de comemorar os 150 anos do aniversário de sua morte, revisamos neste artigo o contexto e a história inicial de sua descoberta. Em seguida descrevemos brevemente a história dos fenômenos críticos, indicando as principais linhas de desenvolvimento até a presente data.

Palavras-chave: fenômenos críticos, termodinâmica e mecânica estatística, história da física.

Critical phenomena were discovered by Cagniard de la Tour in 1822, who died 150 years ago. In order to mark this anniversary, the context and the early history of his discovery is reviewed. We then follow with a brief sketch of the history of critical phenomena, indicating the main lines of development until the present date.

Keywords: critical phenomena, .

1. Introdução

O barão Charles Cagniard de la Tour (1777-1859), mostrado na Fig. 1 e morto há 150 anos, foi o descobridor dos fenômenos críticos. O que se iniciara como uma curiosidade exótica tornou-se uma área que hoje vive sua plena maturidade, formando um dos pilares da física de sistemas complexos e muitos corpos. Descrevemos aqui as circunstâncias deste descobrimento e a evolução da área até os dias atuais.



Figura 1 - Retrato de Cagniard de la Tour, cortesia da Universidade do Minho, Portugal.

Nascido em Paris em 1777, Charles Cagniard educou-se na École Polytechnique, a partir de onde seguiu carreira para se tornar um cientista e inventor prolífico. Além da descoberta dos fenômenos críticos,

Cagniard de la Tour investigou a natureza do fermento e seu papel na fermentação do álcool, tendo se interessado também pela física do voz humana e o vôo dos pássaros. Seu interesse pela acústica o levou a inventar a sirene (vide Fig. 2), cujo nome ele tirou das criaturas marítimas da mitologia grega que, com seu canto, atraíam os marinheiros para sua perdição.

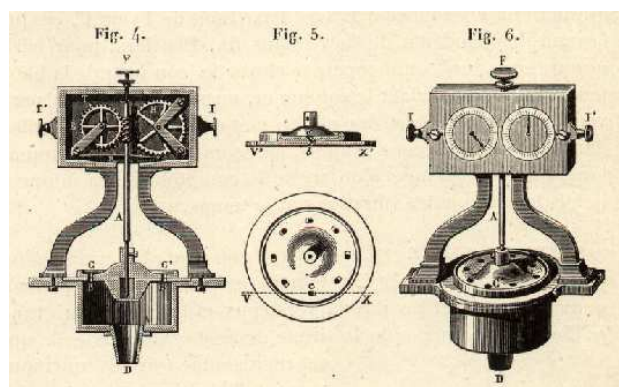


Figura 2 - A sirene melhorada, inventada e assim denominada por Charles Cagniard de la Tour. Foto cortesia da École Polytechnique Paris, França.

Experimentos realizados com máquinas a vapor no final do século XVII e início do XVIII chamaram sua

*Tradução de S.R. Dahmen, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

atenção para o comportamento de fluidos a altas temperaturas e pressões. Denis Papin (1647-1712), inventor do “digestor a vapor” – um precursor da máquina a vapor – observou que a água, quando aquecida sob pressão, permanecia líquida a temperaturas muito além do temperatura usual de ebulição de 100 °C: a temperatura de ebulição aumentava com o aumento de pressão.

O termo “calor latente” dada a energia necessária para se completar a transição sólido-líquido ou líquido-vapor havia sido introduzida em torno de 1750 por Joseph Black (1728-1799). James Watt (1736-1819), em 1783, analisara a dependência desta com a pressão, descobrindo que o calor latente de vaporização diminuía a medida que a temperatura aumentava. Nesta época, gases eram considerados distintos de vapores (produzidos pela evaporação de um líquido): “fluidos elásticos” era o nome que se davam aos gases que não podiam ser liquefeitos. Foi apenas na segunda metade do século XVIII que Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) que gases e vapores eram uma e a mesma coisa, o terceiro estado da matéria ao lado dos sólidos e líquidos. Foi dele também a sugestão que gases poderiam ser liquefeitos a temperaturas baixas e pressões altas o suficiente [1].

Os primeiros experimentos bem sucedidos de liquefação de gases ocorreram em 1784 quando Jean-François Clouet (1751 -1801) e Gaspard Monge (1746-1818) obtiveram a liquefação de dióxido de enxofre gasoso por meio de resfriamento e compressão. Estes foram seguidos por uma série de experimentos bem sucedidos, incluindo os do químico e físico Michael Faraday (1791-1867), removendo para sempre a distinção entre vapores e gases [2, 3]. Hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e monóxido de carbono, que eram anteriormente tidos por gases não condensáveis, razão pela qual eram conhecidos por “gases permanentes”, foram eventualmente liquefeitos em 1877.

A descoberta do que hoje chamamos de ponto crítico surgiu com os experimentos que Cagniard de la Tour fez usando o digestor de Papin. Em 1822, no contexto de seus experimentos em acústica, ele colocou uma bola de sílex¹ em um digestor cheio de líquido. Ao girar o equipamento, um barulho era produzido sempre que a bola penetrava na interface líquido-vapor. Cagniard de la Tour notou que ao aquecer o sistema a uma temperatura muito além do ponto de ebulição do líquido, o barulho da pedra caindo no líquido desaparecia acima de uma certa temperatura. Esta observação marca a descoberta da fase fluida supercrítica: nesta fase não há tensão superficial uma vez que não há uma fronteira de separação entre as fases líquida e gasosa. O fluido supercrítico pode dissolver a matéria como um líquido o faz e pode difundir-se por um sólido como fazem os gases.

Em dois artigos nos *Annales de Chimie et de*

¹No original em inglês *flintstone*. Trata-se de uma variedade de sílex conhecida em português como pederneira ou pedra-de-fogo [N. do T.].

Physique [4], Cagniard de la Tour descreveu como, ao aquecer um tubo selado com álcool sob pressão (vide Fig. 3), o líquido expandiu-se até aproximadamente o dobro de seu volume original e então desapareceu, tendo se convertido em um vapor tão transparente que o tubo parecia estar completamente vazio. Ao resfriar o sistema, uma densa nuvem surgiu. Hoje reconhecemos isto como sendo a opalescência crítica e a descoberta do ponto crítico. Ele também observou que a partir de uma certa temperatura, o aumento da pressão não impedia a evaporação do líquido.

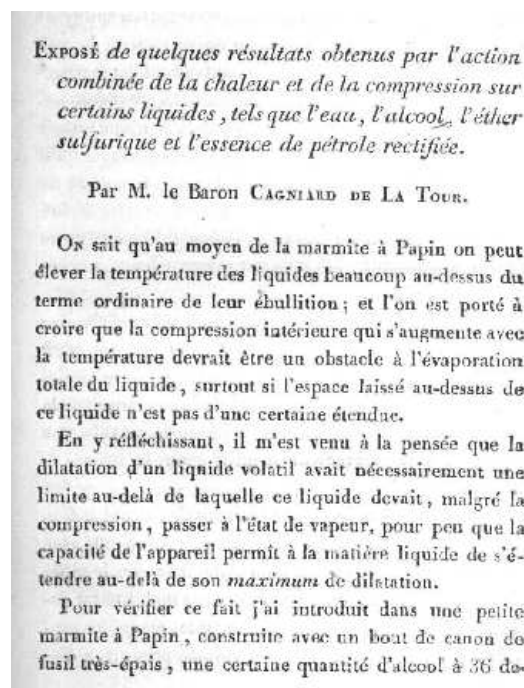


Figura 3 - A página inicial do artigo de Cagniard de la Tour no qual a descoberta dos fenômenos críticos é anunciada.

Em um trabalho subsequente, Cagniard de la Tour descreveu uma série de experimentos relacionados onde utilizou uma variedade de substâncias [5]. Com o intuito de demonstrar que a existência de uma temperatura limite acima da qual um líquido se vaporiza independente da pressão aplicada era um fenômeno geral, ele conduziu experimentos com água, álcool, éter e bissulfeto de carbono. Ele determinou a temperatura crítica na qual a tensão da interface ia a zero pelo desaparecimento do menisco, descobrindo que para cada substância há uma certa temperatura além da qual a evaporação completa do líquido ocorre e o gás pode ser liquefeito, não importando quão grande o aumento de pressão exercida. Para o caso da água, a temperatura estimada foi de 362 °C, um resultado surpreendentemente preciso (medidas modernas dão 374 °C). Seus experimentos demonstraram que este *état particulier* requeria altas temperaturas, quase que independentes do volume do tubo: *...cet état particulier exige toujours une*

température très-élevée, presque indépendante de la capacité du tube [5]. Hoje sabemos que o *état particulier* marca o ponto crítico final de uma linha de transição de primeira ordem, onde as transições se tornam contínuas.

Enquanto muitos dos contemporâneos de Cagniard de la Tour consideravam seus resultados como sendo particulares às substâncias envolvidas e não um fenômeno geral [6], Faraday reconheceu a importância de seu trabalho [3]. Em uma carta a William Whewell em 1844, Faraday escreveu [7] “Cagniard de la Tour fez um experimento alguns anos atrás que fez me sentir a necessidade de uma nova palavra”. Referindo-se ao que hoje chamamos de ponto crítico, ele continuou “como devo chamar este ponto onde o fluido & e seu vapor se tornam um de acordo com a lei da continuidade. Cagniard de la Tour não deu a ele um nome: como devo eu chamá-lo?”. Whewell sugeriu chamá-lo de ponto de *vaporisciência* ou o ponto onde o fluido é *disliquefeito* ou ainda o *estado Touriano*². Em uma publicação posterior Faraday refere-se ao “estado de Cagniard de la Tour” e ao “ponto de Cagniard de la Tour” [8]. Em 1861 Dmitri Mendeleev (1834-1907), referiu-se a este ponto como a *absolute Siedetemperatur*, ou “ponto de ebulição absoluto” [9].

Em 1869 o termo que hoje usamos – o “ponto crítico” – foi eventualmente cunhado por Thomas Andrews (1813-1885), que elucidou mais aprofundadamente o significado do *état particulier* de Cagniard de la Tour [10]. Andrews estudou a curva pressão-volume da linha de coexistência líquido-vapor do ácido carbônico, mostrando que um gás pode se condensar e um líquido evaporar apenas abaixo de certos valores de temperatura e pressão – o *état particulier*. Além deste ponto se encontra a fase supercrítica, onde a distinção entre líquido e vapor desaparece.

Nos anos seguintes, os experimentos de Cagniard de la Tour desabrocharam em uma aventura intelectual em larga escala. Em 1873 van der Waals (1837-1923) mostrou em sua tese doutoral [11] que a equação de estado de Andrews, baseada em experimentos, podia ser explicada qualitativamente por meio de uma extensão da lei do gás ideal que modelava a atração molecular e a repulsão por esferas rígidas de uma maneira simples. Este resultado, por sua vez, serviu de guia a Heike Kamerlingh Onnes (1853-1926) sobre como estimar os pontos críticos dos “gases permanentes”, provendo as bases conceituais para a eventual liquefação de hélio, seguida logo após pela descoberta da supercondutividade. Por outro lado, valores simples *a la* campo-médio dos “expoentes críticos” obtidos a partir de suas equações não eram adequados para uma explicação quantitativa de sistemas reais, como verificados experimentalmente em 1896 por Jules-Émile Verschaffelt (1870-1955). Tratamentos tipo campo-médio foram sistematizados na teoria fenomenológica de Lev Davidovich Landau (1908-1968), na qual transições de fase

em todas as dimensões espaciais foram previstas [12].

Por outro lado, o importante conceito de “universalidade” dos fenômenos críticos foi introduzido por Pierre Curie (1859-1906), que descobriu que materiais ferromagnéticos se tornam desmagnetizados acima de uma certa temperatura crítica [13], comumente chamada de “temperatura de Curie”. Analogias formais entre sistemas físicos *a priori* não relacionados tem sido de grande utilidade na tentativa de se entender fenômenos críticos e foi também um dos motivos que levou Wilhelm Lenz (1888-1957) a introduzir um sistema simples de muitos corpos usualmente chamado de “modelo de Ising” [14]. Ernst Ising (1900-1998) resolveu o caso unidimensional em sua tese de doutorado (1924) e a ausência de uma transição ali era um indicativo claro que uma explicação conceitual da transição de fase que estivesse aquém das teorias de campo médio deveria ser encontrada. Esta conclusão foi posteriormente reforçada pelos resultados de Lars Onsager (1903–1976), que em 1944 calculou exatamente o calor específico do modelo de Ising bidimensional na ausência de um campo magnético externo e em 1949 anunciou a forma correta para a magnetização espontânea, resultado este deduzido rigorosamente por C.N. Yang (1922-) em 1952. Através de uma verdadeira *tour de force* e combinando técnicas da teoria de campos conformes com sistemas integráveis, Alexander Zamolodchikov (1952-) mostrou, em 1989, que o modelo de Ising bidimensional em um campo magnético externo mas a temperatura fixa no ponto crítico é também integrável[15].

Dado a inexistência de uma solução exata para o modelo de Ising tridimensional, técnicas numéricas ganharam relevância. Elas se baseiam ou na expansão sistemática no entorno de casos extremos de temperaturas muito altas ou baixas, como sugeridas por Cyril Domb (1920-) em sua tese de doutorado em 1949 [16], ou elas são baseadas em simulações de larga escala que atendem pelo nome de “método de Monte Carlo”, sugeridas em 1949 por Nicholas Metropolis (1915-1999) e Stanislaw Ulam (1909-1986) [17].

Nos anos 60 Leo Kadanoff (1937-) e Michael Fisher (1931-) notaram que um arcabouço teórico geral para as transições de fase poderia ser formulado em termo de uma “teoria de escala” (*scaling theory*) que levava, em particular, à “relações de escala” entre os expoentes críticos que descreviam o comportamento das grandezas mensuráveis na proximidade do ponto crítico. Esta observação abriu o caminho para uma descrição teórica completa de fenômenos críticos por meio do “grupo de renormalização” de Kenneth Wilson (1936-) em 1971. Esta teoria tem sido a base para previsões precisas dos valores de expoentes críticos em duas e três dimensões.

As técnicas experimentais, por sua vez, tem sido constantemente refinadas desde os dias de Cagniard de la Tour. Medidas muito precisas de valores de ex-

²No inglês original: *vaporiscience, disliquefied, Tourian state* [N. do T.].

poentes críticos podem ser obtidas hoje em dia. Porém, durante muito tempo, enquanto físicos experimentais se mantinham ocupados medindo o comportamento crítico de sistemas tridimensionais, os seus colegas teóricos conseguiram apenas calcular exatamente o comportamento crítico de sistemas bidimensionais, que encontram sua realização prática apenas na *superfície* de algum substrato. Demorou um tempo surpreendentemente longo até que as transições confinadas a superfícies pudessem ser experimentalmente observadas. O primeiro exemplo confirmado de uma transição deste tipo parece ter sido aquele observado por André Thomy em sua *thèse 3ème cycle* (1959) pra criptônio absorvido em grafite [19]. É interessante notar que coincidentemente esta descoberta se deu um século após a morte de Cagniard de la Tour.

Atualmente as medidas mais precisas são realizadas a bordo do ônibus espacial, da estação espacial MIR e da estação espacial internacional ISS. Como exemplo podemos citar o resultado obtido para o expoente do calor específico $\alpha = 0.11 \pm 0.03$, obtido para o ponto crítico de um fluido simples SF₆ durante a missão D2 do Spacelab (1999), muito próxima a estimativa teórica mais recente de $\alpha = 0.109 \pm 0.002$ [18] (teorias de campo-médio resultariam num valor de expoente $\alpha = 0$.)

Neste 150 anos desde sua criação, a teoria de fenômenos críticos desenvolveu-se a tal ponto de se tornar, nos dias atuais, uma dos fundamentos da física moderna, tanto do ponto de vista teórico quanto experimental. Ela ilustra de modo exemplar a maneira pela qual um tópico de pesquisa puramente básica pode se diversificar, passado tempo suficiente, em direções inicialmente não previstas.

Cagniard de la Tour, seu fundador, faleceu em Paris no dia 5 de julho de 1859.

Referências

- [1] A.-L. Lavoisier, *De quelques substances qui sont constamment dans l'état de fluides aériformes, au degré de chaleur et de pression habituel de l'atmosphère*, Recueil des Mémoires de Chemie p. 348 (1792); republished in *Œuvres de Lavoisier*, Publiées par les Soins de Son Excellence le Ministre de L'instruction Publique et des Cultes (Impr. Impériale, Paris, 1862), t. II, p. 783-803.
- [2] M. Faraday and H. Davy, Phil. Trans. R. Soc. Lond. **113**, 160 (1823); M. Faraday, *ibid*, 189.
- [3] M. Faraday, The Quarterly Journal of Science **xvi**, 229 (1824); reprinted in *The Liquefaction of Gases. Papers by Michael Faraday, F.R.S. (1823-1845) with an Appendix consisting of Papers by Thomas Northmore in the Compression of Gases (1805-1806)*, Alembic Club Reprint n. 12, p. 19-33, Pub. by William F. Clay, Edinburgh and Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent & Co., London (1896).
- [4] C. Cagniard de la Tour, Ann. Chim. Phys. **21**, 127 (1822); *Supplément, ibid.*, 178.
- [5] C. Cagniard de la Tour, Ann. Chim. Phys. **22**, 410 (1823).
- [6] Y. Goudaroulis, Revue d'Histoire des Sciences **47**, 353 (1994).
- [7] M. Faraday, letter to W. Whewell, 9th November 1844. See Ref. [6] and references therein.
- [8] M. Faraday, Philosophical Transactions for 1845, v. 135, pp 155-177; reprinted in *The Liquefaction of Gases. Papers by Michael Faraday, F.R.S. (1823-1845) with an Appendix consisting of Papers by Thomas Northmore in the Compression of Gases (1805-1806)*, Alembic Club Reprint n. 12, p. 19-33, Pub. by William F. Clay, Edinburgh and Simpkin, Marshall, Hamilton, Kent & Co., London (1896).
- [9] D.I. Mendeleev, Annalen der Chemie und Pharmazie **119**, 1 (1861).
- [10] T. Andrews, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. **159**, 575 (1869).
- [11] J.D. van der Waals, *Over de continuïteit van den gas - en vloeïstoofstand*. Doctoral thesis, Leiden, 1873; reprinted in *On the continuity of gaseous and liquid states*, ed. with an introductory essay by J.S. Rowlinson, North-Holland, Amsterdam, 1988.
- [12] L.D. Landau, Nature **137**, 840 (1936).
- [13] P. Curie, *Quelques remarques relatives à l'équation réduite de Van der Waals*, Archives des Sciences physiques et naturelles, 3e période, tome XXVI (1891) p. 13; reprinted in *Œuvres de Pierre Curie* (Gauthier-Villars, Paris, 1908), p. 214-219.
- [14] W. Lenz, Physik. Z. **21**, 613 (1920); E. Ising, Z. Physik **31**, 253 (1925).
- [15] A.B. Zamolodchikov, Adv. Stud. Pure Math. **19**, 641 (1989).
- [16] C. Domb, *The Critical Point: A Historical Introduction to the Modern Theory of Critical Phenomena* (Taylor & Francis, London, 1996).
- [17] N.C. Metropolis, Los Alamos Science **15**, 125 (1987).
- [18] M. Barmatz, I. Hahn, J.A. Lipa and R.V. Duncan, Rev. Mod. Phys. **79**, 1 (2007). The experimental estimate for α quoted in the text is from A. Haupt and J. Straub, Phys. Rev. **E59**, 1795 (1999).
- [19] A. Thomy and X. Duval, J. de Chimie Physique **67**, 1101 (1970).