

Fernando Lang da Silveira
Instituto de Física – UFRGS
Porto Alegre – RS

Resumo

Uma substância pode se apresentar no estado líquido em temperaturas superiores à do seu ponto de ebulição ou inferiores à do seu ponto de fusão. Quando isto acontece, a substância encontra-se em um estado metaestável de superaquecimento ou de superfusão e se for perturbada, por exemplo agitada, ferve ou cristaliza de imediato. Neste trabalho são descritos alguns experimentos onde se observam tais metaestados.

Palavras-chave: *Ensino de Física, termodinâmica, superaquecimento no forno de microondas, superfusão.*

I. Introdução

Em livros-texto de física geral é comum encontrar-se a afirmação de que *a água líquida, na pressão de 1 atm, se solidifica a 0°C e ferve (entra em ebulição) a 100°C*. Poder-se-ia inferir daí que não pode existir água líquida, na pressão de 1 atm, com temperatura inferior a 0°C ou com temperatura superior a 100°C. Entretanto esta inferência seria incorreta. O estado líquido pode existir a temperaturas superiores à do ponto de ebulição e a temperaturas inferiores à do ponto de solidificação da substância¹ (tais possibilidades ocorrem para outras substâncias, além da água).

O objetivo deste trabalho é apresentar alguns experimentos em que se pode observar a existência do *estado líquido* acima do *ponto de ebulição* e abaixo do *ponto de fusão* da substância.

II. Superaquecimento no forno de microondas

Uma substância encontra-se *superaquecida* quando estiver no *estado líquido* a uma temperatura superior à do seu *ponto de ebulição*. O *superaquecimento* é um *estado metaestável*, isto é, um “estado que possui precária estabilidade, podendo facilmente ser perturbado (...) uma pequena perturbação determinará que um sistema em estado metaestável cairá para um nível de energia mais baixo” (Isaacs, 1991; p. 172).

Para se obter água *superaquecida* há que se elevar a sua temperatura, na pressão de 1 atm, acima de 100°C, sem que ocorra a *ebulição*. O aquecimento da água em um recipiente em contato com uma chama não permite que ocorra o *superaquecimento*; neste processo de aquecer formam-se *correntes de convecção*, perturbando suficientemente a água para que ela entre em *ebulição* ao atingir 100°C.

¹ – É importante destacar que não estamos nos referindo aqui a efeitos da pressão sobre as temperaturas de *fusão* e de *ebulição*. Por exemplo, em uma panela de pressão o *ponto de ebulição* da água se eleva para 105°C quando a pressão é 1,2 atm e para 110°C quando a pressão é 1,4 atm. Quando se aumenta a pressão, o *ponto de fusão* da água cai abaixo de 0°C e este fato (diminuição do *ponto de fusão*) é um comportamento padrão para todas as substâncias que, ao *cristalizarem*, aumentam de volume.

Entretanto, quando a água é aquecida em um forno de microondas pode ocorrer o *superaquecimento*, isto é, a temperatura da água pode ir acima da temperatura de *ebulição* sem que a água ferva. Nas próximas três seções serão apresentados alguns experimentos simples realizados com água e com leite *superaquecidos* em um forno de microondas.

III. Detectando com um termômetro temperaturas superiores à do ponto de ebulição da água

Na figura 1 foram agrupadas duas fotos realizadas em um forno de microondas, onde “*água da torneira*” apresenta-se *superaquecida*. Para conseguirmos esse efeito retiramos o prato rotativo do forno e apoiamos o recipiente contendo água em uma tigela de sobremesa invertida, ou seja, sobre uma base estática. A retirada do prato rotativo do interior do forno de microondas permitiu que registrássemos temperaturas mais elevadas do que as atingidas quando o aquecimento era realizado sobre esse prato². Na figura 1a o termômetro digital registra a temperatura de 106°C (chegamos a medir 107°C, entretanto não conseguimos uma foto desse estado); a introdução cuidadosa da ponteira do termômetro não alterou o estado de *superaquecimento*.



Figura 1 – Detectando temperaturas superiores a do ponto de ebulição da água.

Algumas vezes a perturbação causada pela introdução da ponteira na água deflagrou a *ebulição*. Na figura 1b pode-se observar *bolhas de vapor* que se originam na ponteira e o termômetro já registra uma temperatura de 104°C, que é inferior à da figura 1a.

² – A trepidação do prato parece diminuir os efeitos de *superaquecimento*, não sendo suficiente para anulá-los. Mesmo sobre o prato que trepida ao girar, ocorrem efeitos de *superaquecimento*, e isto se constitui, como demonstraremos adiante, em riscos de queimaduras para os incautos usuários do forno microondas.

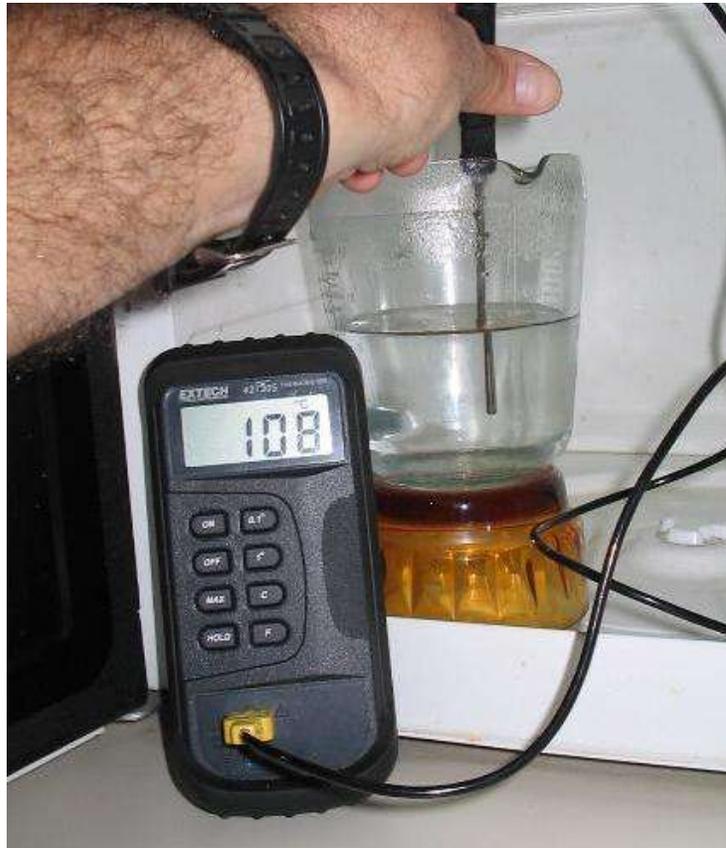


Figura 2 – Superaquecimento de água destilada no forno de microondas.

Segundo a opinião de colegas físicos teóricos, a presença de íons na água impediria o estado *superaquecido*. Entretanto como observamos anteriormente, esse estado ocorreu com “*água da torneira*”. Utilizando *água destilada* (*água deionizada* para baterias) foi alcançada a temperatura registrada na figura 2. O termômetro indica 108°C (chegamos a observar 109°C, entretanto não conseguimos uma foto desse estado). Mais uma vez percebe-se que a introdução da ponteira não perturbou suficientemente o sistema a ponto de destruir a *metaestabilidade*. Os experimentos mostram que o estado *superaquecido* possui uma estabilidade maior do que aquela sugerida pela citação feita anteriormente neste trabalho: “*estado que possui precária estabilidade, podendo facilmente ser perturbado*” (Isaacs, 1991; p. 172; grifo nosso).

IV. Explosão da água superaquecida

Na figura 3a vê-se o recipiente com água *superaquecida*, imediatamente após a abertura da porta do forno de microondas. A seguir, na figura 3b uma colher foi introduzida na água, produzindo uma perturbação que levou o líquido a irromper em intensa *ebulição*. Devido à transformação súbita de uma parte do líquido em vapor, e conseqüentemente, de um repentino aumento de volume do sistema, a água é lançada para fora do recipiente. Ao se medir a temperatura após a explosão, constata-se que ela já é levemente inferior a 100°C. A transição de líquido para vapor requereu uma quantidade de energia considerável; lembremos que cada grama de água que passa do *estado líquido* para o *estado de vapor* necessita receber cerca de 2300 J de energia. A conseqüência da absorção desta quantidade de calor pela água que vaporizou foi uma rápida diminuição da temperatura da massa líquida restante.



Figura 3 – Explosão da água superaquecida quando uma colher é introduzida no líquido.

Um evento como o registrado na figura 3 pode facilmente acontecer com um usuário do forno de microondas. Se sua mão estiver próxima ao recipiente, será atingida por água fervente. Na fotografia percebem-se grandes gotas de líquido sendo lançadas para fora do forno e, portanto, com alcance suficiente para atingir a mão de alguém, eventualmente até seu rosto.

V. Superaquecimento do leite

A figura 4a mostra um recipiente com leite *superaquecido*, imediatamente após a abertura do forno. A introdução de uma colher no leite produziu intensa *ebulição* com formação de muita espuma, conforme mostra a figura 4b. Por duas vezes o experimentador teve que fazer uma limpeza no forno, devido à violenta ejeção do leite para fora do recipiente.

A temperatura de *ebulição* do leite é um pouco superior à da água. Quando fervemos o leite sobre uma chama de gás, o termômetro registrou 101°C. O estado *superaquecido* do leite é mais facilmente destruído do que o da água. Nunca conseguimos introduzir a ponteira do termômetro no leite sem deflagrar a *ebulição*. A figura 5 apresenta o leite *superaquecido* já em *ebulição* e o termômetro registra 103°C (chegamos a medir 105°C, não conseguindo registrar a medida em uma foto).



Figura 4 – Leite superaquecido.



Figura 5 – Temperatura do leite superaquecido.

VI. A superfusão de um líquido

Uma substância encontra-se *superfundida* quando estiver no estado líquido a uma temperatura inferior à do seu ponto de fusão. Para se conseguir água neste estado deve-se baixar lentamente a temperatura da massa líquida que se encontra em repouso dentro de um recipiente. Na verdade a *superfusão* da água é muito comum nos congeladores de nossos refrigeradores domésticos, apesar de raramente ser notada. Se o líquido *superfundido* é perturbado, ocorre rapidamente a *cristalização*, razão pela qual se torna difícil para as pessoas notarem tal efeito. Entretanto, dado o hábito brasileiro de gelar bem a cerveja, muitos de nós já observamos a cerveja *superfundida*. A cerveja líquida que se encontrava bem abaixo do seu *ponto de fusão*, ao ser retirada do “freezer”, fica *parcialmente cristalizada* devido à movimentação da garrafa.

Descrevemos a seguir um experimento que permite observar a *superfusão*. Utilizamos neste experimento o *tiosulfato de sódio* ou *hipossulfito de sódio*, substância usada em laboratórios fotográficos e facilmente encontrada no comércio de produtos químicos, cujo manuseio não oferece riscos à saúde³. O *tiosulfato de sódio* é um *crystal* branco na temperatura ambiente, sendo o seu *ponto de fusão* em torno de 47°C. No *estado líquido* apresenta-se transparente e inodoro como a água.

Colocamos os cristais de *tiosulfato* em um tubo de ensaio, juntamente com um termômetro. Esse tubo foi imerso em *banho-maria* e um segundo termômetro dentro da água do banho, juntamente com um aquecedor elétrico, fazia o controle da temperatura do *banho-maria*. Iniciamos as medidas de temperatura do *tiosulfato* a 19°C e, a cada meio-minuto, registramos a temperatura dos cristais dentro do tubo, que estava sendo lentamente aquecido pela água do banho. O aquecedor era ligado sempre que a temperatura do banho deixava de ser 10°C superior à temperatura registrada no interior do tubo de ensaio. A variação da temperatura, em °C, do *tiosulfato* com o passar do tempo, em min, é apresentada no gráfico da figura 6.

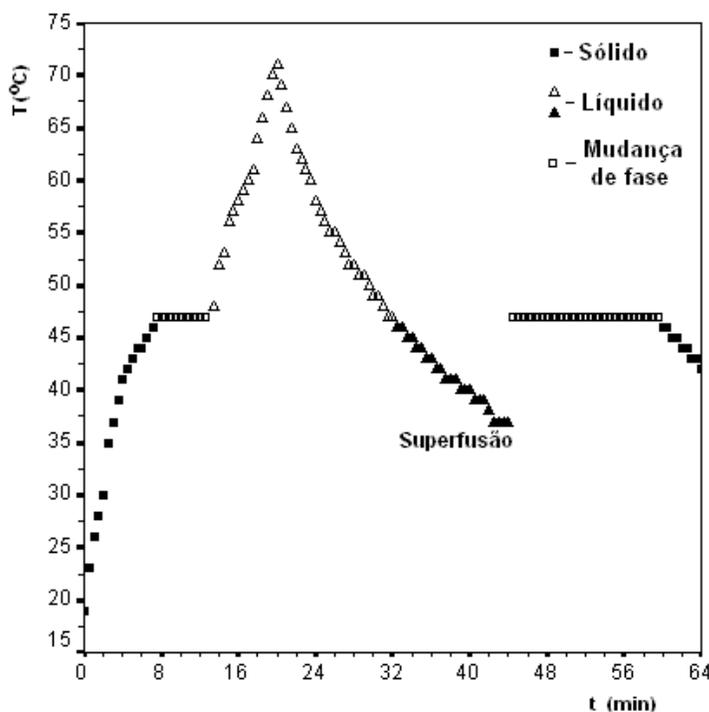


Figura 6 – Temperatura do tiosulfato de sódio em função do tempo.

³ – Na medicina esta substância é utilizada com dessensibilizador alérgico.

Neste gráfico percebe-se que, durante os sete e meio minutos iniciais, a temperatura estava crescendo, até atingir cerca de 47°C (em $t = 7,5$ min). A seguir, a temperatura permaneceu estável, durante cinco minutos (entre $t = 7,5$ min e $t = 12,5$ min), devido à fusão do tiosulfato. Daí para diante, com o tiosulfato já no *estado líquido*, a temperatura cresceu, durante mais sete minutos e meio (entre $t = 12,5$ min e $t = 20$ min), atingindo a temperatura de 71°C.

Retiramos então o tubo do banho, para que esfriasse, perdendo calor para o meio ambiente e, cerca de 11,5 min depois (em $t = 31,5$ min), a temperatura era novamente a temperatura de *fusão*. Apesar de estar na temperatura de fusão, o tiosulfato não cristalizou, continuando a sua temperatura a baixar por mais treze minutos e meio (entre $t = 31,5$ min e $t = 44$ min), até atingir 37°C. Portanto, durante treze minutos e meio, o tiosulfato encontrava-se líquido em temperaturas inferiores à do seu ponto de fusão, isto é, apresentava-se em estado de superfusão.

No ponto em que a temperatura era de 37°C, jogamos um *crystal* de tiosulfato para dentro do líquido *superfundido* e o agitamos⁴. Isso desencadeou a *cristalização parcial* do líquido e, em menos de meio minuto a temperatura cresceu de 37°C para 47°C (observa-se no gráfico uma descontinuidade em $t = 44$ min). A foto da figura 7a registra o tiosulfato em estado de *superfusão* a 37°C e cerca de meio minuto depois, a foto da figura 7b registra a substância *parcialmente cristalizada*, sendo a temperatura 47°C.

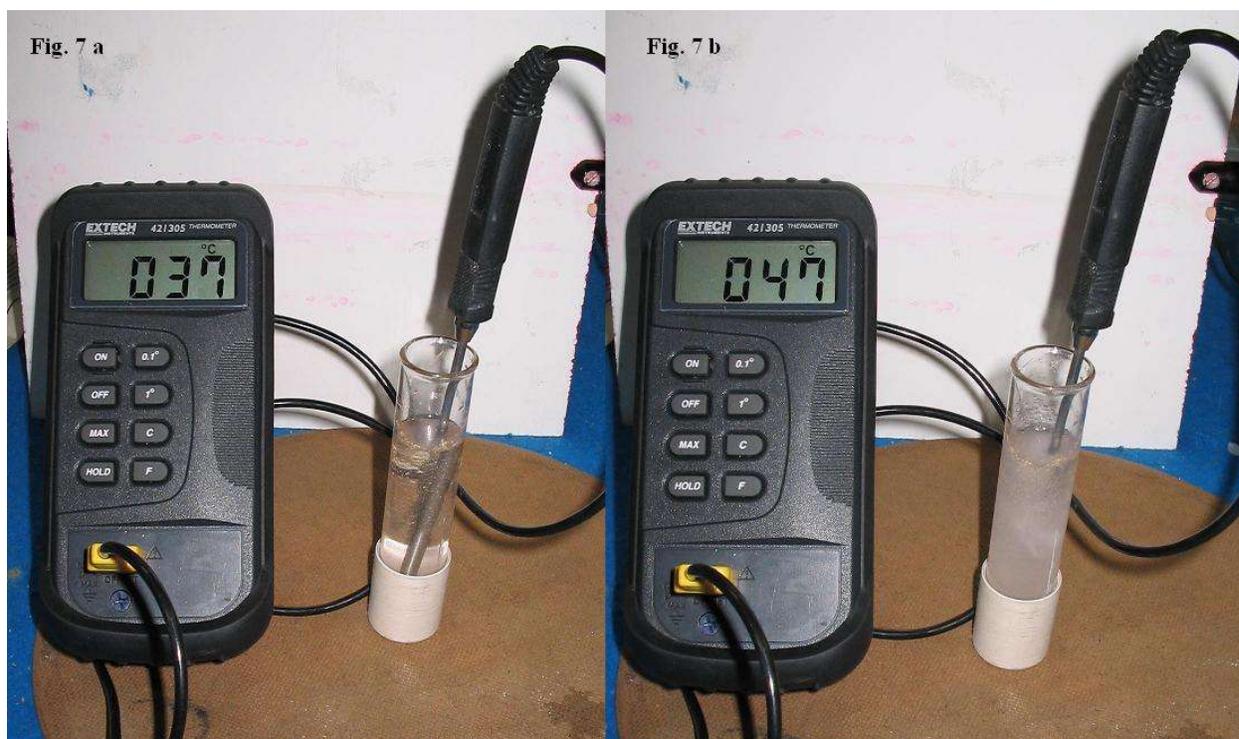


Figura 7 – Tiosulfato de sódio em estado de superfusão a 37°C e cerca de meio minuto depois, parcialmente cristalizado a 47°C.

A explicação para a rápida ascensão da temperatura de 37°C para 47°C encontra-se no fato de que a parcela da substância que *cristalizou*, teve que liberar energia, aquecendo toda a massa dentro do tubo. Em outras palavras, em nível microscópico, molecular, a *solidificação* implica uma diminuição da energia potencial das moléculas do sistema. Como este processo é rápido, não há tempo para que o sistema ceda calor para o meio ambiente; assim, esta perda de energia potencial determina um aumento

⁴ – Em outro experimento, sem jogar um *crystal* para dentro do tubo, observamos que o líquido *superfundido* iniciou espontaneamente a *cristalização* em torno de 33°C, portanto 14°C abaixo do *ponto de fusão* do tiosulfato.

da energia cinética molecular, refletindo-se macroscopicamente como um aumento da temperatura de todo o sistema.

Depois da rápida ascensão da temperatura de 37°C para 47°C, durante quinze minutos e meio (entre $t = 44$ min e $t = 59,5$ min) a temperatura ficou estável em 47°C, enquanto o restante do líquido se solidificava. Finalmente, após o tempo de 59,5 min, a temperatura voltou a decrescer, pois o *tiosulfato* completamente solidificado continuou cedendo calor para o ambiente.

VII. Conclusão

Nas disciplinas de física geral para o ensino superior (e também para o ensino médio) não é comum tratar-se dos *estados metaestáveis* que podem ocorrer próximos às *transições de fase*. Notamos inclusive que doutorandos em física diziam não ter conhecimento desse assunto! Entretanto, o *superaquecimento* de um líquido, assim como a *supersaturação* de vapor⁵, são previstos teoricamente a partir da equação de van der Waals. O *superaquecimento* não se concretiza em processos de aquecer alimentos sobre a chama de um fogão mas, como demonstramos experimentalmente, ele facilmente acontece no forno de microondas. Os professores de física que sempre estão atentos para novas idéias, poderiam explorar esta possibilidade, utilizando a natural motivação que um “*fato estranho*” desperta, para ensinar um pouco mais de termodinâmica e concomitantemente alertariam os alunos sobre os riscos do uso do forno de microondas.

O experimento de *superfusão* com *tiosulfato de sódio* pode ser facilmente realizado em sala de aula⁶ e, pela riqueza dos processos que ali se observa, é muito adequado para aprofundar conceitos importantes de termodinâmica e de teoria cinética da matéria.

Agradecimentos

Agradeço à Prof^a Maria Cristina Varriale, do IM-UFRGS, e ao Prof. Rolando Axt, do DEFEM/UNIJUI, pela leitura crítica deste artigo e pelas sugestões apresentadas.

Referências

Isaacs, A. *A concise dictionary of physics*. Oxford: Oxford University Press, 1991.

⁵ – O *superaquecimento* se dá quando a água deveria passar do *estado líquido* para o *estado gasoso*; na transição inversa, ou seja, quando vapor se condensaria, pode acontecer a *supersaturação*: um excedente de vapor no ar além daquele que ocorre na situação de *equilíbrio estável líquido-vapor*. Ou seja, a atmosfera contém mais vapor do que “deveria”. Ocorrendo então alguma perturbação, desencadeia-se a *liquefação*, rapidamente reduzindo em muito a quantidade de vapor no ar, aparecendo líquido. A *supersaturação* é utilizada na *câmara de Wilson* (detector de radiação): uma atmosfera de vapor *supersaturado* (usualmente de álcool etílico) ao ser atravessada por uma *radiação ionizante* (por exemplo, um raio cósmico ou raio gama), produz íons nesta atmosfera; a presença dos íons perturba este sistema e ocorre a *liquefação*. Ou seja, aparece um rastro visível de gotículas de líquido na atmosfera, permitindo “ver” a radiação que por ali passou.

⁶ – Tive a oportunidade de realizar pela primeira vez o experimento de *superfusão* em 1967, quando cursava o *científico* (antiga denominação do curso de ensino médio) no Colégio Sinodal de São Leopoldo. O *excelente e inesquecível* Prof. Ernest Sporket propiciava semanalmente aos seus alunos aulas práticas de laboratório, além das incontáveis demonstrações de física em classe. A minha vivência com o experimento de *superfusão* foi tão marcante – principalmente a constatação de que o *estado líquido* pode acontecer em temperaturas inferiores à *ponto de fusão* e a súbita e “*misteriosa*” elevação da temperatura quando *cristaliza* – que determinou que eu refizesse depois de quase 40 anos o antigo experimento.