

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Depto. de Química, ICEX, Setor de Físico-Química



FÍSICO-QUÍMICA I

Termodinâmica do Equilíbrio

Prof. Wellington Ferreira de MAGALHÃES,
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: welmag@ufmg.br

Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,
Depto. de Química, sala 239 D.Q, tel.: 3409-5769, e-mail: ngfernandes@ufmg.br

Prof. Amary Cesar Ferreira,
Depto. de Química, sala 121 D.Q, tel.: 3409-5718, e-mail: yrra@qui.ufmg.br

Conteúdo

Aula 6	3
Gases Reais.....	3
1. Limitações do Modelo do Gás Ideal e o desvio da idealidade	3
2. Resfriamento Isobárico de um Gás Real.....	8
3. Compressão Isotérmica de um Gás Real	9
4. As Isotermas de um Gás Real.....	10
5. A Equação do Virial.....	14
6. O Gás de van der Waals	16
6.1 A correção do covolume devido às interações intermoleculares repulsivas	16
6.2 A correção da pressão interna devido às interações intermoleculares atrativas	18
6.3 A qualidade de ajuste da equação de van der Waals aos dados experimentais de isotermas de gases reais	24
7. Outras Equações de Estado Para os Gases Reais	30
Bibliografia	32
Índice Remissivo.....	32
Apêndice 6A	33
Método numérico da bissetão:	33

Aula 6

Gases Reais

Propósito:

Nessa aula apresentaremos as limitações do modelo do gás ideal para representar os gases reais. Apresentaremos o modelo do gás de van der Waals e a equação do virial como alternativas para melhor representar o comportamento dos gases reais.

Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

- 1 Compreender o porquê o modelo do gás ideal não é adequado para representar o comportamento dos gases em qualquer temperatura e pressão.
- 2 Compreender a o procedimento de desenvolvimento de um novo modelo a partir de alterações *ad hoc* de um outro modelo mais simples ou limitado.
- 3 Interpretar corretamente os textos e os enunciados de exercícios e problemas que utilizam os vocábulos e conceitos de gases reais .

1. Limitações do Modelo do Gás Ideal e o desvio da idealidade

Vimos na aula passada que as leis dos gases ideais devem ser entendidas como leis limites, pois os gases reais não as obedecem exatamente para qualquer valor de pressão e temperatura. Tão somente elas são exatamente válidas para gases submetidos à baixas pressões, e/ou para gases contidos em um grande volume, e/ou gases mantidos à altas temperaturas. Medidas com uma maior precisão para a variação do volume de um gás com o aumento da pressão, em especial em temperaturas mais baixas, mostram que o real volume ocupado por uma certa massa fixa de este gás não é exatamente aquela prevista pela lei dos gases ideais, a equação de Clapeyron, eq. 5.2, para um dado valor de temperatura e quantidade de matéria. Em uma dada temperatura fixa, o volume acuradamente (exato e preciso) medido de um gás real, V , é diferente do volume previsto pela equação do gás ideal, V_{id} . Esta diferença torna-se mais acentuada para maiores valores da pressão ou menores valores da temperatura. Dessa forma, o desvio da idealidade de uma massa fixa de um gás real pode ser medido pelo afastamento de seu volume verdadeiro, V , relativamente ao volume

previsto para o seu comportamento como um gás ideal, V_{id} , nas mesmas condições de temperatura e pressão. Esse desvio (afastamento) da idealidade é avaliado através do chamado **fator de compressibilidade**, Z , cuja equação de definição é :

$$Z \equiv \frac{V}{V_{id}} = \frac{V_m}{V_{m,id}} = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT} \quad [6.1]$$

Na equação 6.1 acima, V é o volume real ocupado por uma massa m ou quantidade de matéria n de um gás real, V_{id} é o volume (previsto) ocupado pela mesma quantidade de matéria do gás supondo um comportamento de um gás ideal, nas mesmas condições medidas de temperatura e pressão. V_m e $V_{m,id}$ são, respectivamente os volumes molares do gás real e do gás ideal, para as mesmas condições de temperatura e pressão.

De acordo a definição da eq. 6.1a, o fator de compressibilidade Z de um gás ideal é sempre igual a um para qualquer temperatura e pressão. Conforme mostrado na Figura 6.1, para gases reais diferentes cujas medidas de volume são feitas para uma mesma temperatura, e na Figura 6.1b para medidas feitas para um mesmo gás real mas para temperaturas diferentes, os valores de Z podem ser menores ou maiores do que a unidade. Nas curvas representadas nas Figuras 6.1, vemos que as curvas de Z vs. p podem ter uma inclinação inicial (para pressões tendendo a zero) negativa, nulas ou positivas. Vamos tentar interpretar esses comportamentos em termos de um modelo microscópico da matéria, um modelo baseado em conceitos de átomos e moléculas, e de suas interações interatômicas ou intermoleculares.

Na Figura 6.1a vemos que as substâncias apolares como o hidrogênio, H_2 , o metano, CH_4 , e o eteno, C_2H_4 , mostram um desvio da idealidade tanto maior quanto maior são suas massas molares. Isso se deve a fato que para substâncias apolares, cujas interações intermoleculares são de do tipo dipolo induzido-dipolo induzido, as chamadas forças de van der Waals, a força dessa interação é tanto maior quanto maior for o número de elétrons nas suas camadas eletrônicas de valência que definem suas densidades eletrônicas na camada de valência. Esse número de elétrons é tanto maior quanto maior for a molécula, *i.e.*, quanto maior for o número de átomos que compõe uma molécula de interesse e quanto maior for o número atômico de seus átomos.

Na Figura 6.1b, vemos que, se compararmos substâncias de massas molares iguais ou aproximadamente iguais, como o metano ($M=16 \text{ g mol}^{-1}$) e a amônia, NH_3 ($M=17 \text{ g mol}^{-1}$), percebemos que o desvio da idealidade é maior para as substâncias apresentando as interações intermoleculares mais fortes. A amônia que é uma molécula polar, e apresenta interações

intermoleculares do tipo dipolo permanente-dipolo permanente, e, assim, mostra um desvio mais pronunciado da idealidade que o metano que possui uma molécula apolar, e mostra interações do tipo de Van der Waals.

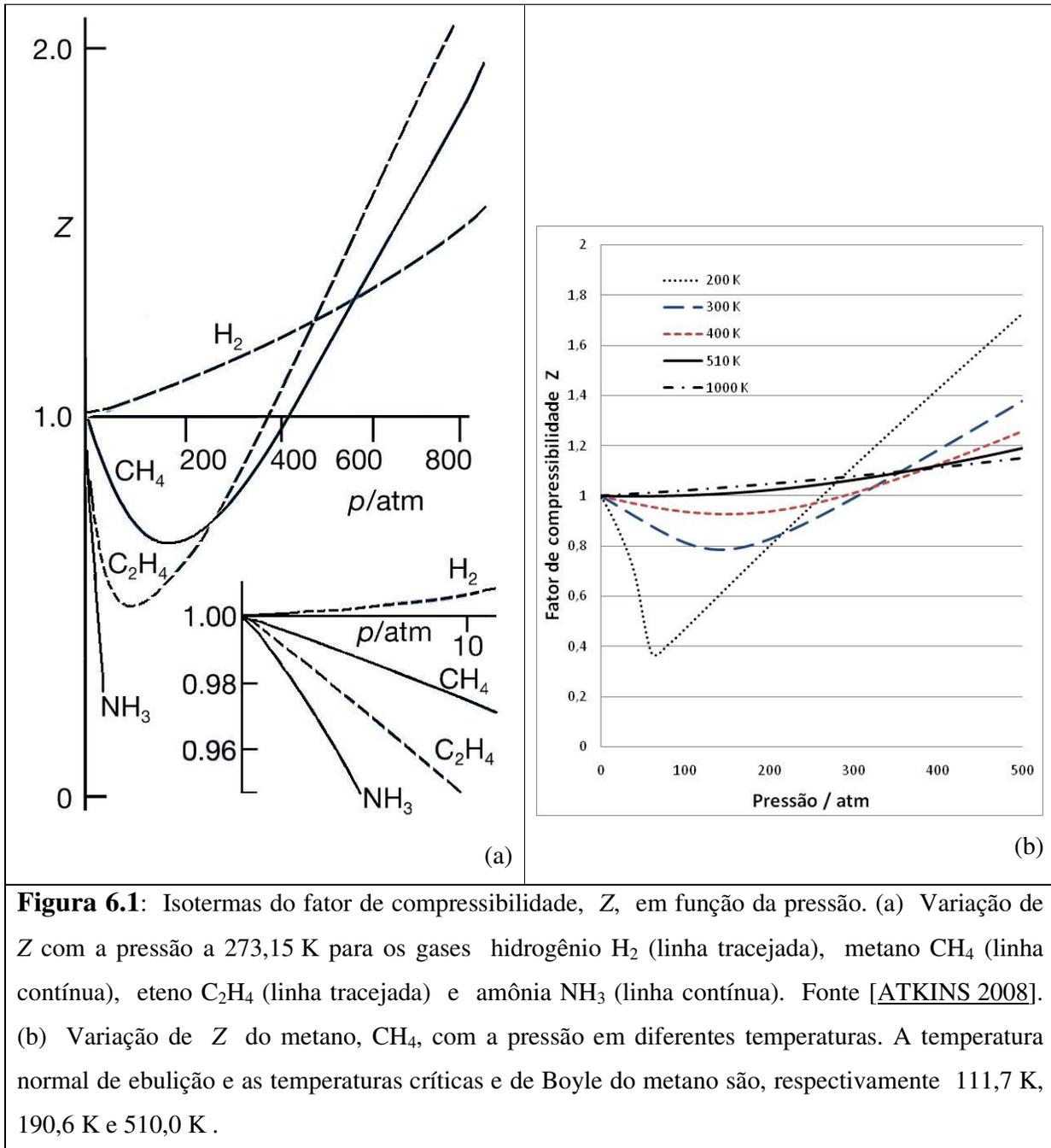


Figura 6.1: Isotermas do fator de compressibilidade, Z , em função da pressão. (a) Variação de Z com a pressão a $273,15\text{ K}$ para os gases hidrogênio H_2 (linha tracejada), metano CH_4 (linha contínua), eteno C_2H_4 (linha tracejada) e amônia NH_3 (linha contínua). Fonte [ATKINS 2008]. (b) Variação de Z do metano, CH_4 , com a pressão em diferentes temperaturas. A temperatura normal de ebulição e as temperaturas críticas e de Boyle do metano são, respectivamente $111,7\text{ K}$, $190,6\text{ K}$ e $510,0\text{ K}$.

Outra característica importante que podemos verificar nas Figuras 6.1a-b, é que, independentemente do tipo de molécula ou de interação intermolecular, todas as substâncias

gasosas tendem a se comportar como gás ideal à baixa pressão, *i.e.*, o fator de compressibilidade Z de todos os gases reais tende a unidade (1) em pressões próximas de zero. Podemos representar esse resultado matematicamente através de um limite, que pode ser enunciado da seguinte forma:

O limite do fator de compressibilidade de qualquer gás tende para a unidade quando a sua pressão tende a zero,

e expresso através da equação:

$$\lim_{p \rightarrow 0} Z = 1 \quad [6.2]$$

Tanto a eq. 6.2 quanto o seu enunciado textual são formas equivalentes para se mostrar que a lei dos gases ideais é uma lei limite. Isso porque com base na definição do fator de compressibilidade, uma equação de estado geral para qualquer gás real pode ser escrita como:

$$pV = nRTZ \quad [6.3]$$

Nessa equação vemos que o fator de compressibilidade é, como definido na linguagem da metrologia, um fator de correção para a equação dos gases ideais.

Valores de Z inferiores a unidade indicam que uma massa do gás, confinado em um recipiente a uma dada temperatura e pressão, ocupa um volume menor que aquele que seria ocupado se o seu comportamento fosse o de um gás ideal submetido às na mesma condições de temperatura e pressão. Isso se deve ao fato de que nessas condições, das forças intermoleculares de atração e repulsão existentes entre as moléculas que formam o sistema, são predominantemente as forças atrativas. Por outro lado, quando o valor de Z é superior à unidade então as forças repulsivas entre as moléculas são dominantes. Esses fatos decorrem da grande proximidade entre as moléculas do sistema que faz com que suas densidades eletrônicas (cargas negativas) ajam, simultaneamente, de forma repulsiva umas às outras. Vemos assim que as forças repulsivas são dominantes quando a distância média entre as moléculas são muito pequenas, da ordem de 1-3 diâmetros moleculares, e elas estão quase se tocando. Por outro lado as forças atrativas são dominantes quando a distância média entre as moléculas é intermediária, da ordem de algumas vezes o diâmetro das moléculas. No entanto, a medida que a distância entre as moléculas gradativamente aumenta, tornando-se muito grande, a força atrativa fica cada vez menor e, no limite, tende a zero. Outra evidência experimental do desvio da idealidade dos gases reais é ilustrado na Figura 5.9 da aula 5. De acordo

com a eq. 5.29, obtida para um gás ideal, o gráfico do produto da densidade de um gás por sua temperatura dividida pela pressão, $\rho T/p$, em função da pressão, p , deveria ser constante e igual à massa molar, M , do gás. A linha curva e contínua na Figura 5.9a mostra esse gráfico para os dados experimentais do etano. Nitidamente a linha contínua não representa uma constante. No entanto à medida que a pressão tende a zero esta linha tende para o valor 30 g/mol que é a massa molar do etano. O comportamento ideal corresponde à linha tracejada com valor constante igual a trinta. Outras evidências da fuga da idealidade do gás carbônico e da amônia são mostradas nas Figuras 5.9a e 5.9b, para as quais a eq. 5.29 prevê linhas retas que passam pela origem e com inclinações iguais a $M/R=(44 \text{ g/mol})/(0,08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) = 536,21 \text{ g atm L K}^{-1}$ para o gás carbônico (Figura 5.9b) e $M = 14 \text{ g/mol}$ para a amônia (Figura 5.9c). Novamente, as linhas contínuas das Figuras 5.9b e 5.9c não são retas, mas tendem para as retas tracejadas previstas pela eq. 5.29 com a redução da pressão para zero. Esses gráficos comprovam que todo gás tende a ser ideal à medida que a pressão tende a zero, *i.e.*, à medida que o gás se torna rarefeito (baixa concentração).

Para se obter mais informações sobre o real comportamento dos gases vamos descrever e analisar o experimento de resfriamento à pressão constante e o experimento de compressão à temperatura constante de um gás

Exercício 6.1

- Usando a Figura 6.1b e, com o auxílio de uma régua milimetrada e um esquadro, FAÇA a leitura gráfica, com a maior precisão possível, dos valores de Z do metano a 200 K de 20 em 20 atm até a pressão de 400 atm. Com esses números, COMPLETE a segunda e sexta linhas da Tabela 6.1 apresentadas a seguir. No procedimento para essas leituras gráficas através da medição de distâncias com a régua, você deverá fazer uso de regras de três com a escala do gráfico. Por isso as distâncias entre duas marcas sucessivas (**comprimento de uma divisão** [VIM 2007, VIM JCGM 2008]) das escalas de Z e de p deverão ser medidas. Alguns valores já foram colocados na tabela para permitir que você possa verificar o procedimento de leitura gráfica que está fazendo
- CALCULE os valores do volume molar do metano nas pressões indicadas na Tabela 6.1, e COMPLETE a terceira e sétima linhas dessa tabela.
- CALCULE os valores do produto da pressão pelo volume molar do metano nas pressões indicadas na Tabela 6.1, e COMPLETE a quarta e oitava linhas da tabela.
- FAÇA um gráfico do produto pV vs. p , que é a isoterma a 200 K para o metano.

- (e) DISCUTA qual deveria ser a forma da isoterma traçada no item (d) se o metano fosse um gás ideal.
- (f) REPITA as instruções dos itens (a), (b) e (c) para as temperaturas de 300 K e 510 K e no mesmo gráfico feito no item (d) TRACE essas isotermas do metano.
- (g) QUAIS devem ser os valores dos três interceptos das isotermas traçadas no gráfico feito no item (f). JUSTIFIQUE conceitualmente os cálculos que você fez para encontrar esses valores.

Tabela 6.1: Valores do fator de compressibilidade de Z a 200 K para o metano, obtidos graficamente da Figura 6.1b.

p	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200
Z			0,37		0,47					0,80
V_m										
pV_m										
p	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400
Z					1,12					1,43
V_m										
pV_m										

2. Resfriamento Isobárico de um Gás Real

Se partimos de um sistema monofásico constituído de uma certa massa de um gás mantido a uma pressão constante e o resfriamos continuamente, retirando calor do sistema e diminuindo sua temperatura, alcançaremos uma temperatura suficientemente baixa na qual o gás se liquefaz. O processo de liquefação do gás também é chamado de condensação. Durante a liquefação do gás, *i.e.*, enquanto coexistirem as fases gasosa e líquida, a temperatura do sistema permanece constante, embora continuemos retirando calor do sistema. Uma vez terminada a condensação, toda fase gasosa desaparece e o sistema se torna novamente monofásico, mas agora completamente líquido. Esse processo é o oposto do processo de evaporação ou ebulição que ocorre quando, cedendo calor a um sistema líquido monofásico, aumentamos sua temperatura até que o líquido entre em ebulição. Durante a ebulição o sistema produz o vapor do líquido, se torna bifásico e sua temperatura permanece constante, até que a fase líquida desapareça e o sistema se torne novamente monofásico

e completamente gasoso. A lei dos gases ideais não prevê a liquefação de um gás através de seu resfriamento. Ao contrário, conforme mostrado na Figura 5.6 (aula 5) o resfriamento isobárico contínuo de um gás reduziria seu volume à zero na temperatura de 0 K.

3. Compressão Isotérmica de um Gás Real

A experiência mostra que quando comprimimos um gás a uma temperatura constante, aumentando continuamente a pressão sobre ele através de um êmbolo móvel, sua pressão também aumenta e dois comportamentos bem diferentes podem ocorrer dependendo da temperatura em que o gás se encontra. Abaixo de uma dada temperatura, característica de cada gás, conseguimos liquefazê-lo ao comprimi-lo, porém, acima dessa temperatura o gás não se liquefaz por mais que aumentemos a pressão sobre ele. Após a sua liquefação, o aumento da pressão praticamente não altera mais o volume do líquido formado e o volume do sistema fica praticamente constante. De acordo com a equação dos gases ideais a compressão contínua de um sistema formado por um gás ideal levaria o seu volume tender a zero. Dessa forma um gás ideal nunca se liquefaria. Durante muitos anos acreditou-se que não se poderia liquefazer o gás hélio por simples compressão, pois todas as tentativas haviam falhado. Posteriormente verificou-se que isso somente seria possível após resfriar o hélio à temperaturas muito baixas, abaixo de sua temperatura crítica de 5,19 K. Porém para a grande maioria dos gases a **temperatura crítica**, aquela temperatura abaixo da qual é possível liquefazer um gás apenas por compressão, não é tão baixa quanto a do hélio.

Conforme vimos na Figura 6.1 acima, que mostra a variação do fator de compressibilidade Z com a pressão, as isotermas de compressão de vários gases à mesma temperatura ou de um mesmo gás em diferentes temperaturas diferem nitidamente daquela esperada para um gás ideal: uma reta horizontal de valor 1. Essas isotermas apresentam pontos de mínimo abaixo da temperatura de Boyle e são monotonicamente crescente acima dessa temperatura. Na **temperatura de Boyle** a inclinação inicial da curva de Z vs p é nula e o valor de Z é muito próximo da unidade até pressões relativamente altas. Dessa forma na temperatura de Boyle um gás real se comporta como um gás ideal em uma grande faixa de pressões. Vale ressaltar, que as temperaturas crítica e de Boyle são características intrínsecas de cada gás. Discutiremos a seguir as isotermas do dióxido de carbono no diagrama de pressão versus volume, ou diagrama p - V .

4. As Isotermas de um Gás Real

Consideremos um experimento em que o gás mantido à temperatura constante no interior de um cilindro munido de um êmbolo móvel, tem seu volume reduzido pelo contínuo aumento da pressão externa exercida sobre o gás, através da adição de pesos sobre o êmbolo. Esse experimento é exatamente igual a aquele executado por Boyle e Mariotte e é representado nas Figura 6.2. Se o gás obedecesse exatamente a lei dos gases ideais, e portanto também a lei de Boyle-Mariotte, o gráfico dos resultados de pressão e volume desse experimento seriam hipérboles iguais aquelas da Figura 5.3e (aula 5), ou da Figura A1b (Apêndice A da aula 5), *i.e.*, a isoterma de um gás ideal. No entanto quando fazemos esse experimento cobrindo uma grande faixa de pressões observamos que o gráfico da isoterma (pressão *versus* volume) não tem exatamente a forma de hipérbole e, dependendo da temperatura, tem uma forma muito mais sinuosa, apresentando múltiplas concavidades.

4.1 Isoterma do Gás Carbônico

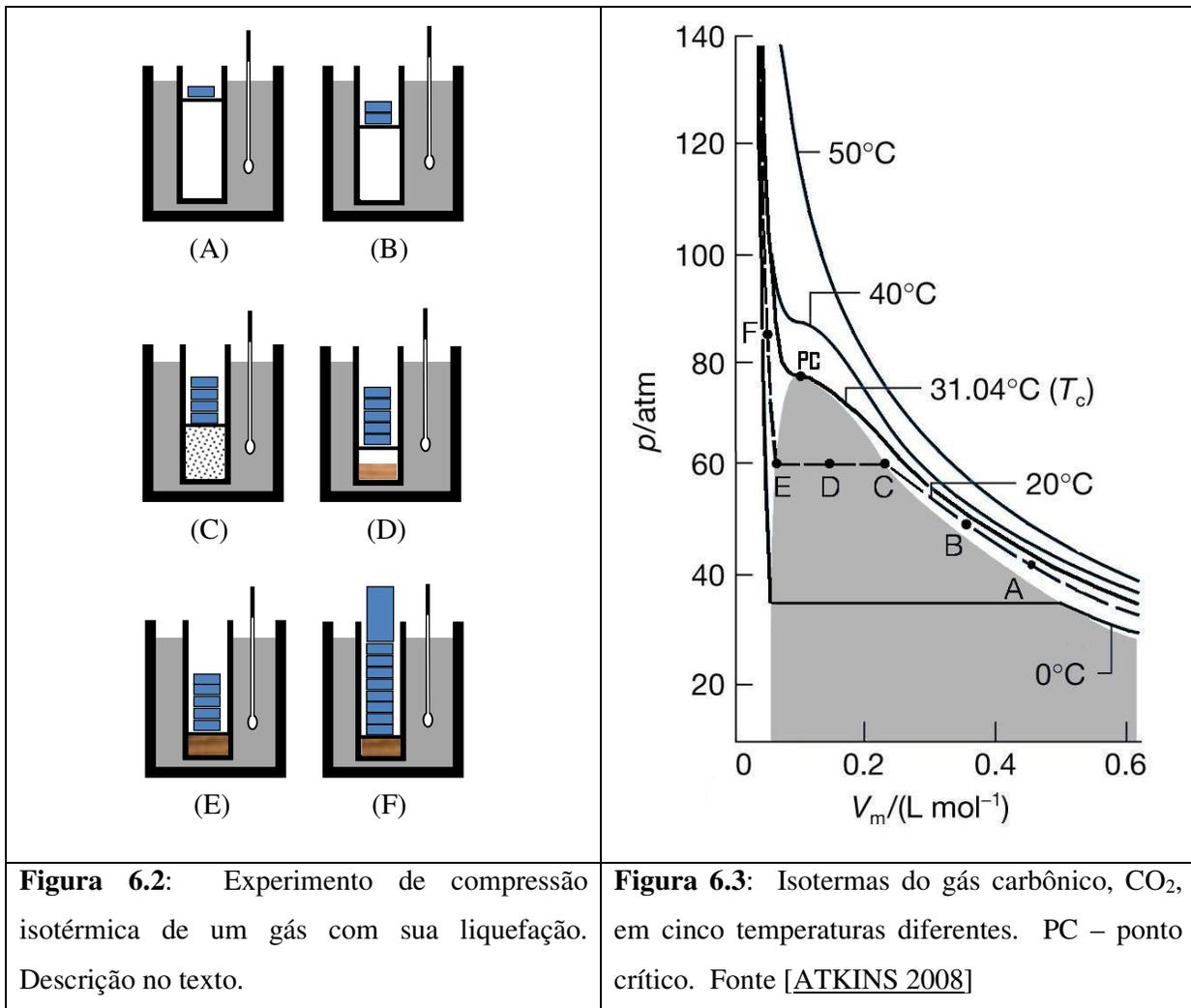
Os resultados para o experimento de compressão isotérmica do gás carbônico, CO₂, em diversas temperaturas são mostrados na Figura 6.3. Particularmente se realizamos o experimento de compressão isotérmica do gás carbônico em uma temperatura abaixo de 31,04°C observamos que a uma dada pressão o gás se liquefaz. Descreveremos detalhadamente o comportamento que observaríamos se comprimíssemos o CO₂ a 20°C em um cilindro transparente. A Figura 6.2 representa as várias fases desse experimento.

Em pressões muito baixas, quando o gás ocupa grandes volumes (ponto A na Figura 6.3), a isoterma tem a forma muito semelhante a de hipérboles, tal como os gases ideais, qualquer que seja a sua temperatura. Isso é bem visto na extremidade direita das isotermas apresentadas na Figura 6.3. Olhando para o interior do cilindro ele se apresenta completamente transparente e homogêneo, como se estivesse vazio. Figura 6.2A, o sistema é monofásico.

Adicionando mais alguma massa sobre o êmbolo notamos que ele desce, reduzindo o volume do gás. Um manômetro acoplado ao êmbolo (não mostrado nas Figura 6.2) indica um aumento da pressão do gás no interior do cilindro (ponto B na Figura 6.3). Nossa observação visual do interior do cilindro não identifica nenhuma alteração no aspecto completamente transparente do mesmo, Figura 6.2B,.

A posterior adição de novas massas sobre o êmbolo nos leva ao ponto C na Figura 6.3. Nesse instante notamos que as paredes internas do cilindro se tornam leitosas (Figura 6.2C), tal como o vidro embaçado de um carro em dia de chuva. Uma observação minuciosa nos mostra que sobre as paredes internas do cilindro encontram-se minúsculas gotículas de um líquido. O sistema

se tornou nesse instante bifásico, sendo constituído de uma fase gasosa e outra líquida, embora essa última tenha uma pequena quantidade relativa da matéria do sistema.



A adição de qualquer outra massa, mesmo sendo muito pequena, sobre o êmbolo a partir do instante que notamos o embaçamento, faz o êmbolo descer rapidamente passando pelo ponto D até atingir o ponto E na Figura 6.3. Durante essa queda do êmbolo verificamos que a pressão se mantém constante, notamos que as gotículas crescem de tamanho e escorrem para o fundo do cilindro, formando uma camada líquida sobre a qual ainda existe gás. Dizemos que o sistema é bifásico e que as fases líquidas e gasosa coexistem em equilíbrio. No entanto, à medida que o êmbolo desce, a quantidade de líquido aumenta e a de gás diminui, e no ponto D na Figura 6.3 (Figura 6.2D) as duas fases têm quantidades aproximadamente iguais de volume (ou de matéria). Quando o sistema atinge o ponto E na Figura 6.3, o êmbolo toca a superfície do líquido (Figura

6.2E) e toda a fase gasosa desaparece. O valor constante da pressão observada nessa fase do experimento na qual o gás se liquefaz, é chamada de **pressão de vapor de equilíbrio** do líquido, e seu valor depende da temperatura de equilíbrio entre as duas fases.

Uma vez que o êmbolo toca o líquido no interior do cilindro, verificamos que para se provocar uma mínima redução do volume do sistema, precisamos de adicionar grandes massas sobre o êmbolo (Figura 6.2F), aumentando enormemente a pressão para atingirmos o ponto F na Figura 6.3. Isto ocorre por causa da baixa compressibilidade dos líquidos, *i.e.*, o pequeno valor do coeficiente de compressibilidade κ_T dos líquidos e sólidos (vide Aula 3 eq. 3.6).

Pela descrição dos fenômenos observados quando vamos do ponto A ao ponto F, passando pelos pontos ABCDEF sobre a isoterma do gás na Figura 6.3, vemos nitidamente a transição de fase ocorrendo quando dentro do sistema notamos a interface de separação entre a fase líquida e a fase gasosa. Assim ao chegarmos ao ponto F sabemos que estamos na fase líquida porque vimos a condensação ocorrer ao passarmos pelos estados dos pontos C, D e E, quando o sistema é bifásico. É sempre possível distinguir a fase gasosa da fase líquida quando ambas coexistem em equilíbrio no sistema. Agora suponha que saíamos do ponto A, no qual o gás está a 20°C e a 42 atm aproximadamente (leitura gráfica na Figura 6.3), fazendo um aquecimento isovolumétrico, até atingirmos um ponto G (não marcado na Figura 6.3) sobre uma vertical acima do ponto A com uma temperatura acima da temperatura crítica e com a pressão igual a pressão do ponto F de 85 atm aproximadamente. Durante esse aquecimento não passamos pela região cinza marcada na Figura 6.3, onde está os estados termodinâmicos bifásicos associados aos processos de liquefação ou evaporação. Assim, ao atingirmos o ponto G acreditamos ainda estar na fase gasosa de onde saímos no ponto A, pois não vimos nenhuma condensação ocorrer. Partindo agora do ponto G, vamos diretamente sobre uma linha horizontal até o ponto F, através de um resfriamento isobárico, o que faz o volume do sistema reduzir. Durante esse resfriamento, novamente não passamos pela região onde ocorrem as liquefações, assim continuamos a acreditar que estamos em uma fase gasosa ao chegarmos ao ponto F!

Através dos dois caminhos acima discutidos para sair do ponto A e chegar ao ponto F, chegamos a conclusões diferentes e contraditórias sobre o estado físico do sistema no ponto F. Pelo caminho ABCDEF concluímos que em F o sistema está no estado líquido, e pelo caminho AGF concluímos que ele é gasoso. Essa aparente discordância e contradição nos mostram que “não existe uma distinção nítida é indiscutível do que é o estado líquido e o estado gasoso” e isso é o **princípio da continuidade dos estados** líquido e gasoso da matéria, ambos esses estados físicos são fluidos.

4.2 Temperatura, pressão e Volume Críticos

O comportamento observado na compressão isotérmica do gás carbônico em qualquer temperatura abaixo de 31,04°C é semelhante a aquele observado a 20°C e descrito acima. A diferença é que se a isoterma for abaixo de 20°C, a variação de volume com pressão constante durante a liquefação do gás é maior, enquanto a pressão de vapor de equilíbrio é menor. Se a isoterma for acima de 20°C, a variação de volume com pressão constante durante a liquefação do gás é menor, enquanto a pressão de vapor de equilíbrio é maior. Na temperatura de 31,04°C a reta horizontal de pressão constante desaparece, tornando-se apenas um ponto de inflexão na curva da isoterma. Isso é equivalente em dizer que os dois pontos extremos dessas retas se encontram entre si, ou que o comprimento dessas retas se iguala a zero. Essa temperatura é chamada de **temperatura crítica** (T_c) e o ponto de inflexão de **ponto crítico** da substância. O volume e a pressão do ponto críticos são chamados de **pressão crítica** (p_c) e **volume crítico** (V_c) da substância. Cada substância pura tem um ponto crítico (p_c, V_c, T_c) específico. A Tabela 6.2 apresenta alguns valores para as coordenadas críticas ou propriedades críticas (pressão, volume e temperatura críticos) para algumas substâncias.

Tabela 6.2: Propriedades críticas de alguns gases. Fonte [ATKINS 2008]

Gás	p_c / atm	$V_c / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	T_c / K	T_B / K	Z_c
He	2,26	57,76	5,21	22,64	0,305
Ar	48,00	75,25	150,72	411,5	0,292
H ₂	12,8	64,99	33,23	110,0	0,305
N ₂	33,54	90,10	126,3	327,2	0,292
O ₂	50,14	78,0	154,8	405,9	0,308
NH ₃	111,3	72,5	405,5	995**	0,242
H ₂ O	218,3	55,3	647,4	647**	0,227
CO ₂	72,85	94,0	304,2	714,8	0,274
CH ₄	45,6	98,7	190,6	510,0	0,288
C ₂ H ₆	48,20	148	305,4	–	0,285

** valor obtido da ref.: [CASTELLAN 1995]

5. A Equação do Virial

Os resultados apresentados dos experimentos de resfriamento isobárico e de compressão isotérmica de um gás mostram claramente que um gás real não obedece exatamente a lei dos gases ideais. As isotermas de qualquer gás real são muito semelhantes a aquelas apresentadas para o gás carbônico na Figura 6.3. Particularmente, qualquer gás quando comprimido isotermicamente apresentará isotermas que não podem ser representadas por uma única função suave em toda faixa de pressão, por causa do processo de liquefação que leva a uma redução do volume a pressão constante, formando as retas horizontais presentes nessas isotermas. Essas isotermas, portanto, apresentam quinas nos extremos das retas de pressão constante, e nenhuma função suave possui quinas.

No entanto, é possível criar uma função suave que, se não reproduz exatamente essas isotermas, pelo menos se aproximam muito, em particular serpenteando (oscilando) ao redor da reta de pressão constante do processo de liquefação. Essas funções são na realidade polinômios de grau suficientemente grandes para se aproximar de forma adequada e com erro tolerável da real isoterma (Figura 6.4). O desenvolvimento desses polinômios é feito levando em conta que a equação dos gases ideais deve constituir um limite desses polinômios quando a pressão tende para zero ou o volume para infinito. Assim esses polinômios são como as expansões em série de Taylor. Duas formas desses polinômios foram propostas por Kammerlingh Onnes (Heike Kammerling Onnes, 1853-1926, físico Holandês, primeiro a obter o hélio líquido em 1908 e a descoberta do fenômeno da supercondutividade, trabalhos que o levaram ao prêmio Nobel de Física em 1913. Pioneiro em trabalhos que envolvem baixas temperaturas) em 1901 e são chamadas de equações de estado do virial. A **equação de estado do virial de pressão** é dada pela equação:

$$pV_m = RT(1 + Bp + Cp^2 + Dp^3 + L) \quad [6.4]$$

Enquanto a **equação de estado do virial do volume** é dada pela equação :

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + L \right) \quad [6.5]$$

Nessas equações as constantes B e B' são chamadas de **segundos coeficientes do virial**, enquanto C e C' são chamados de **terceiros coeficientes do virial**, e assim por diante. O **primeiro**

coeficiente do virial é o produto RT . Assim como o primeiro coeficiente os demais coeficientes do virial são funções da temperatura e dependem da natureza do gás. Assim, embora mais exata a equação do virial não é geral como a do gás ideal, sendo que cada gás tem a sua equação do virial.

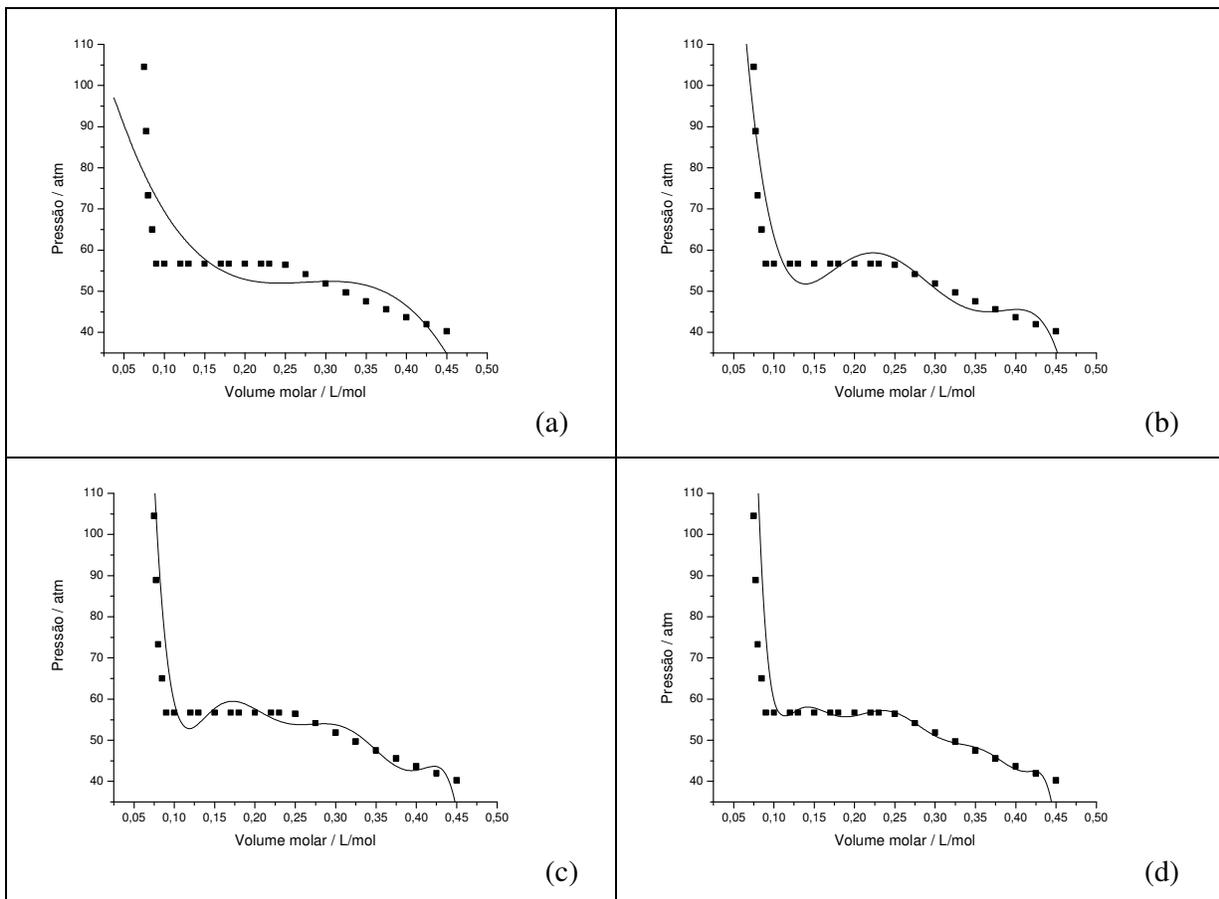


Figura 6.4: Pontos experimentais (quadrados cheios) da isoterma do gás carbônico a 15°C aos quais foram ajustados polinômios de ordem ímpar, ao estilo de uma equação do virial:

(a) Polinômio de terceiro grau; (b) Polinômio de quinto grau; (c) Polinômio de sétimo grau;

(d) Polinômio de nono grau. Notar que com o aumento do grau do polinômio mais a curva suave se aproxima dos dados experimentais. Isso mostra que a equação do virial fica tanto mais exata quanto maior o seu número de termos, e assim de constantes viriais B, C, D, E, \dots

6. O Gás de van der Waals

Em 1873 van der Waals (Johannes Diederik van der Waals, Leiden, 23 de novembro de 1837 — Amsterdam, 8 de março de 1923, físico e químico Holandês) explicou que os desvios da idealidade dos gases eram causados pelas interações intermoleculares e pelo volume intrínseco ocupado pelas moléculas. Em 1910 van der Waals foi laureado com o prêmio Nobel de física justamente pelos seus trabalhos para estabelecer as equações de estado de gases e líquidos.

6.1A correção do covolume devido às interações intermoleculares repulsivas

Van der Waals iniciou a construção de sua equação através de um raciocínio lógico muito comum nas ciências exatas: modificar um modelo matemático já existente inserindo nele correções para contemplar as características particulares não levadas em conta no modelo original. Nesse sentido van der Waals iniciou escrevendo a equação do gás ideal explicitando o seu volume molar, $V_{m,id}$:

$$V_{m,id} = \frac{RT}{p} \quad [6.5]$$

Então ele considerou que se aumentamos continuamente a pressão sobre o gás real seu volume molar, V_m , não vai para zero como prevê a equação do gás ideal acima. O aumento da pressão sobre o gás real levaria seu volume para um valor mínimo b quando as moléculas se tocassem entre si. Nessa situação de altas pressões e grande proximidade entre as moléculas, a forte repulsão entre as nuvens eletrônicas das moléculas impediria uma maior aproximação das mesmas. Assim, o parâmetro empírico de correção b corresponde aproximadamente ao volume de um mol das moléculas e, portanto, é proporcional ao volume de uma molécula. É importante lembrar que as moléculas do gás ideal são modeladas por pontos materiais (partículas possuindo uma massa mas não tendo um volume ou uma forma espacial), logo não possuem volume, por isso a compressão absoluta de um gás ideal poderia levar seu volume a zero. O volume molar do gás real, V_m , é dado, entretanto, pelo volume do gás ideal nas mesmas condições de pressão adicionado da correção de volume b . Essa é a chamada **correção do covolume**. Corrigida dessa forma, o volume molar do gás real torna-se:

$$V_m = V_{m,\text{id}} + b \quad [6.6]$$

Explicitando o volume molar do gás ideal na equação acima e o inserindo na eq. 6.5, obtemos a equação chamada de **equação do covolume** [PILA 2006] :

$$p_{\text{covol}} = \frac{RT}{V_m - b} \quad \text{ou} \quad p_{\text{covol}} = \frac{nRT}{V - nb} \quad [6.7]$$

Acima, p_{covol} é a pressão exercida por um gás que obedece a equação do covolume. Observe que nessa equação a diferença que aparece no denominador é o volume vazio entre as moléculas do gás, que é chamado de **volume molar livre** ou simplesmente de **volume livre**. Assim percebemos que na realidade é o volume livre de um gás real que tem o comportamento de um gás ideal, e que, portanto, pode ser comprimido a volume nulo: $V_{m,\text{livre}} = V_{m,\text{id}}$. Note, também, que se reduzirmos isobaricamente a temperatura de um gás que obedece a equação do covolume até o zero absoluto, seu volume molar reduz-se a b , e não a zero como previa a equação do gás ideal (lei de Charles e Gay Lussac). Com a correção do covolume, van der Waals levou em consideração as forças repulsivas entre as moléculas, significantes à pequenas distâncias entre elas. Faltava então levar em consideração a forças atrativas entre as moléculas, quando elas estão afastadas entre si de distâncias intermediárias.

Exercício 6.2

Compare a equação do covolume com a equação análoga para um gás ideal. Considere um gás ideal e um gás real que obedeça a equação do covolume, ambos ocupando o mesmo volume molar e na mesma temperatura.

- INDIQUE se o gás real exercerá uma pressão p_{covol} menor, igual ou maior que a pressão p_{id} exercida pelo gás ideal. JUSTIFIQUE matematicamente sua resposta.
- Considerando o efeito da correção do covolume sobre a frequência de choques das moléculas do gás real relativamente ao gás ideal com as paredes do recipiente, JUSTIFIQUE através de um modelo mecânico clássico sua indicação do item (a).

Exercício 6.3

- a) MOSTRE que, de acordo com a equação do covolume, o fator de compressibilidade de um gás de van der Waals real é dado pela expressão :

$$Z = 1 + \frac{b}{RT} p \quad [6.8]$$

- b) RESPONDA: a equação do covolume prevê adequadamente o comportamento ideal de todo gás real quando a pressão tende a zero? JUSTIFIQUE sua resposta.
- c) De acordo com a equação do covolume, QUAL deve ser o único sinal da inclinação das curvas do fator de compressibilidade em função da pressão?
- d) De acordo com a equação do covolume, INDIQUE se a inclinação das curvas do fator de compressibilidade em função da pressão poderiam ter inclinações negativas, nulas e positivas conforme mostrado na Figura 6.1b?
- e) Analisando as isotermas do fator de compressibilidade mostradas na Figura 6.1b e as discussões já feitas sobre essa figura, INDIQUE qual é a temperatura acima da qual a equação do covolume prevê adequadamente a inclinação inicial das isotermas de Z vs p dos gases reais.

6.2 A correção da pressão interna devido às interações intermoleculares atrativas

Quando as moléculas de um gás real estão separadas entre si por distâncias intermediárias, da ordem de algumas vezes o seu raio ou diâmetro molecular, a interação intermolecular é predominantemente atrativa. Se considerarmos uma molécula no interior do gás, ela interage com moléculas em todas as direções ao seu redor em uma distribuição esféricamente simétrica a ela. A resultante das forças dessas interações é uma força nula, uma vez que qualquer força que a atraia em uma dada direção é contrabalançada por outra na direção diametralmente oposta e contrária. Uma molécula, no entanto, próxima das paredes do recipiente, de tal modo que todas as demais moléculas estão mais para o interior do recipiente, e, portanto, mais longe das paredes do recipiente, só é atraída por moléculas semelhantes a ela para o interior do recipiente, produzindo uma força resultante para o interior do recipiente. Essa força resultante leva a uma relativa redução da velocidade dessa molécula, se ela se movia na direção de se chocar com as paredes do recipiente.

Relativamente às moléculas de um gás ideal que não apresentam interações moleculares, isso tem um duplo efeito: Primeiro o de aumentar o tempo que as moléculas gastam para alcançar as paredes do recipiente, reduzindo a frequência de choques das moléculas do gás com as paredes do recipiente; e em segundo lugar reduzindo a força (o impulso) do choque dessas moléculas com as paredes. Esse duplo efeito leva a uma redução da pressão p exercida pelas moléculas do gás real relativamente à pressão p_{id} exercida pelas moléculas do gás ideal ou do gás do covolume, uma vez que em ambos não existe interações intermoleculares repulsivas. Assim escrevemos:

$$p = p_{id} - \pi \quad \text{ou} \quad p = p_{covol} - \pi \quad [6.9]$$

onde, π a chamada **pressão interna** ou **pressão de coesão**, é a correção relativamente à pressão exercida por um gás ideal ou um gás que obedeça a equação do covolume, eq. [6.7]. Então, combinando a segunda forma da eq. [6.9] com a eq. [6.7] obtemos:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \pi \quad [6.10]$$

Para encontrar a expressão matemática para a pressão interna, van der Waals considerou que ela seria proporcional à frequência de choques entre as moléculas e dessas com as paredes. A frequência de choques é por sua vez proporcional à concentração c das moléculas no recipiente que as contém. A força resultante para o interior do recipiente que reduz o impulso das moléculas quando de seus choques com as paredes do recipiente também é proporcional à concentração das moléculas que as puxa para o interior do recipiente. Assim, a pressão interna que é simultaneamente proporcional à frequência e à força dos choques será proporcional ao quadrado da concentração das moléculas do gás:

$$\pi \propto c^2 \quad [6.11]$$

A concentração das moléculas de gás é por sua vez dada pela expressão:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{1}{V/n} = \frac{1}{V_m} \quad [6.12]$$

Se simbolizamos a constante de proporcionalidade entre a pressão interna e o quadrado da concentração por a , e inserimos a eq. [6.12] na eq. [6.11] obtemos :

$$\pi = \frac{a}{V_m^2} \quad [6.13]$$

Finalmente, inserindo a 6.13 na eq. 6.10, obtemos a chamada **equação do gás de van der Waals** ou simplesmente **equação de van der Waals**:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad \text{ou} \quad \left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT \quad \text{ou} \quad p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \quad [6.14]$$

As constantes a e b dessa equação são chamadas de **constantes de van der Waals**. Cada gás tem suas constantes de van der Waals específicas, a Tabela 6.3 apresenta os valores dessas constantes para alguns gases.

Tabela 6.3: Constantes de van der Waals para alguns gases. Fonte [ATKINS 2008]

Gás	$a / \text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}$	$b / 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$	$M / \text{g/mol}$
He	0,0341	2,38	4,003
Ar	1,337	3,20	39,95
H ₂	0,2420	2,65	2,016
N ₂	1,352	3,87	28,013
O ₂	1,364	3,19	31,999
NH ₃	4,169	3,71	17,03
CO ₂	3,610	4,29	44,010
CH ₄	2,273	4,31	16,04
C ₂ H ₆	5,507	6,51	30,07

A Figura 6.5 mostra as isotermas e a superfície pVT de um gás de van der Waals, usando as constantes de van der Waals do dióxido de carbono.

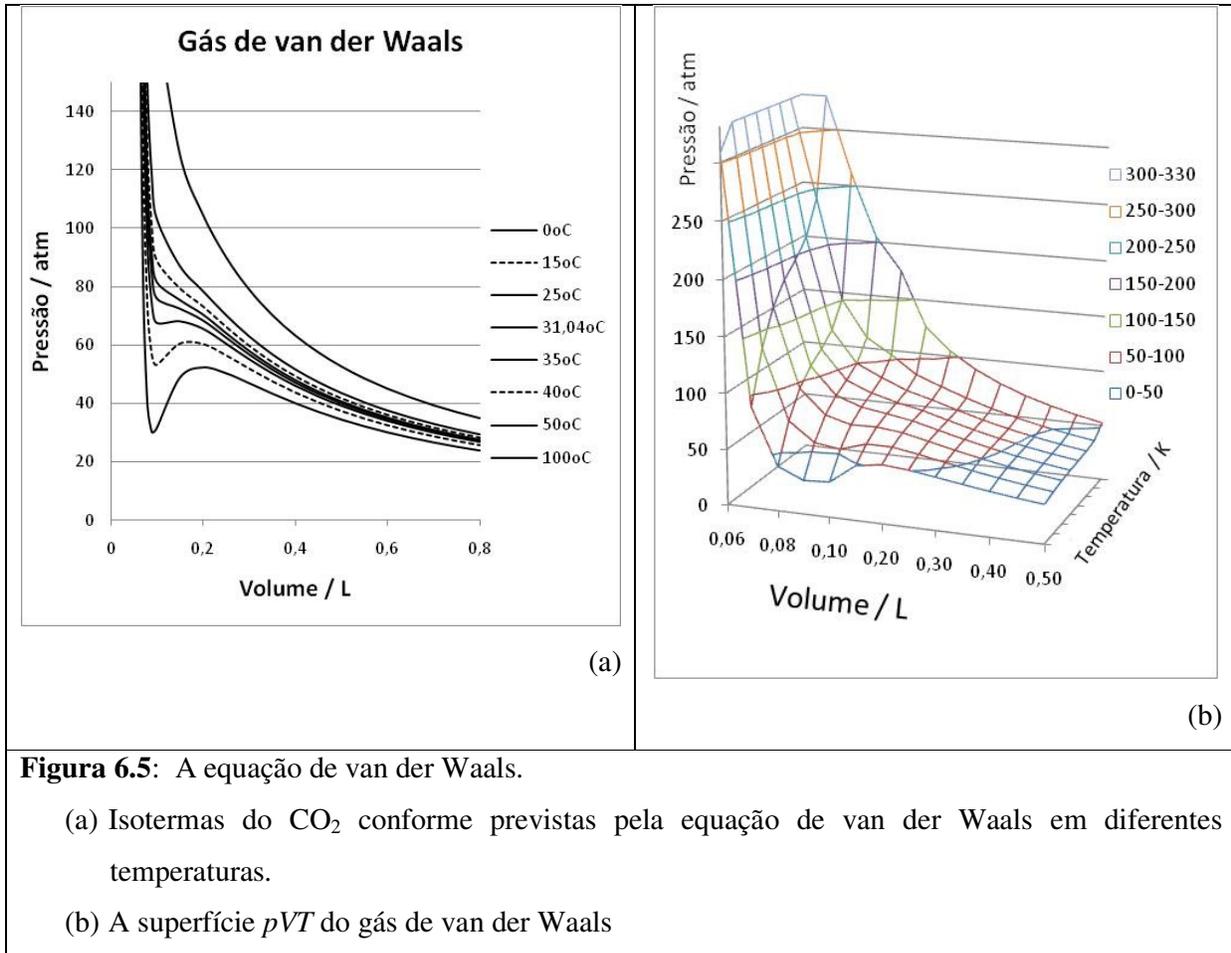


Figura 6.5: A equação de van der Waals.

- (a) Isothermas do CO_2 conforme previstas pela equação de van der Waals em diferentes temperaturas.
- (b) A superfície pVT do gás de van der Waals

Exercício 6.4

- FAÇA um gráfico da constante b de Van der Waals em função da massa Molar dos gases usando os valores da Tabela 6.3.
- INDIQUE qual a tendência observada no gráfico construído no item (a). JUSTIFIQUE a tendência observada em termos das estruturas atômico-molecular da matéria.
- COMPARE os valores das constantes a de Van der Waals da amônia e do metano que são duas substâncias de massa molar muito semelhantes entre si. JUSTIFIQUE a diferença observada em termos das estrutura atômico-molecular da matéria e das interações intermoleculares.
- FAÇA um gráfico da constante a de Van der Waals em função da massa Molar dos gases usando os valores da Tabela 6.3 e aqueles encontrados em outras bibliografias.

- e) **INDIQUE** qual a tendência observada no gráfico construído no item (c). **JUSTIFIQUE** a tendência observada em termos das estruturas atômico-molecular da matéria e das interações intermoleculares.

Exercício 6.5

Utilizando os dados da Tabela 6.3, faça o que se pede.

- (a) **CALCULE** usando a equação de van der Waals o volume ocupado por 1 mol de gás carbônico na sua temperatura e pressão crítica.
- (b) **CALCULE** usando a equação de van der Waals o volume ocupado por 1 mol de amônia na sua temperatura e pressão crítica.
- (c) **COMPARE** os valores obtidos nos itens (a) e (b) com os valores dos volumes críticos dos respectivos gases. **EXPLIQUE** a que você atribui as diferenças observadas nessa comparação.

Para a equação dos gases ideais é muito fácil explicitar de um só lado da equação o volume ocupado pelo gás, resultando na expressão: $V_m = RT/p$. O mesmo não ocorre com a equação de van der Waals. Se tentamos explicitar o volume de um gás que obedece a equação de van der Waals, i.e., um gás de van der Waals, obtemos uma equação de terceiro grau completa no volume:

$$pV_m^3 - (bp + RT)V_m^2 + aV_m - ab = 0 \quad [6.15a]$$

ou

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p} = 0 \quad [6.15b]$$

Esse resultado gera alguns pequenos problemas quando desejamos encontrar o volume ocupado por uma certa quantidade de um gás de van der Waals em uma dada temperatura e pressão, pois nesse caso temos de achar as raízes de uma equação do terceiro grau. Esse tipo de equação tem três raízes. Essas raízes podem ser todas iguais, duas iguais ou as três diferentes entre si. No entanto, para o último caso, em uma dada temperatura e pressão, uma quantidade fixa de gás não pode ocupar três volumes diferentes. Esse tipo de situação é muito comum quando resolvemos

problemas físicos e químicos reais. Evidentemente, nesses casos, as três raízes não podem ter simultaneamente significado físico. No presente caso, raízes negativas não podem representar volumes ocupados pela matéria, e devem ser descartadas. Mas pode ocorrer que a solução do problema conduza a duas ou mais raízes positivas. Nesse caso, o conhecimento da realidade física é imprescindível para se escolher a boa raiz solução do problema. Por exemplo, valores exageradamente grandes de volumes, quando comparados com o volume ocupado pela mesma quantidade de gás ideal nas mesmas condições experimentais, são pouco prováveis; o mesmo podemos dizer para valores positivos muito próximos de zero, que seriam incompatíveis mesmo para igual quantidade de matéria no estado líquido ou sólido.

Embora, como a exemplo das equações de segundo grau, exista a solução analítica para as raízes de um polinômio de terceiro grau, essa solução envolve funções complicadas tais como as funções hiperbólicas. Em geral, quando precisamos encontrar as raízes de um polinômio de ordem superior a dois e de equações transcendentais, usamos métodos numéricos iterativos para obtê-las.

Exercício resolvido 6.1

O método de Harber-Bosch para a produção de amônia reage uma mistura de nitrogênio e hidrogênio a 20 MPa (mega pascal) e 500°C usando o ferro como catalisador. CALCULE o volume ocupado por 1 ton de nitrogênio nessas condições supondo:

- (a) Comportamento de gás ideal
- (b) Comportamento de gás de van der Waals
- (c) CALCULE o fator de compressibilidade do nitrogênio nas condições produção da amônia.

DISCUTA esse resultado em termos das interações intermoleculares.

Solução:

Inicialmente calculamos a quantidade de nitrogênio a parti de sua massa:

$$n = m/M = 1,0 \times 10^6 \text{ g} / 28 \text{ g/mol} = 35714,3 \text{ mol}$$

(a) $V_{id} = 35714,3 \text{ mol} \cdot 8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 773,15 \text{ K} / 20 \times 10^6 \text{ Pa} = 11,4792 \text{ m}^3 = 11.479,2 \text{ L}$

- (b) Para resolver esse item temos de achar a raiz da eq. 6.15a ou da eq. 6.15b que tem significado físico utilizando um método numérico. Usando o método numérico da bissetão mostrado no Apêndice 6A encontramos o volume molar do nitrogênio nas condições pedida como sendo $= 3,423475 \times 10^{-4} \text{ m}^3$, ou $V_m = 0,3423475 \text{ L/mol}$. Desta forma, o volume ocupado pelo nitrogênio vale:

$$V = 0,3423475 \text{ L/mol} \times 35714,3 \text{ mol} = 12.226,7 \text{ L}$$

$$(c) Z = V/V_{id} = 12.226,7 \text{ L} / 11.479,2 \text{ L} = 1,07.$$

Como o valor de Z é superior à unidade podemos concluir que as forças repulsivas entre as moléculas são predominantes nas condições experimentais consideradas.

6.3 A qualidade de ajuste da equação de van der Waals aos dados experimentais de isotermas de gases reais

Vamos agora analisar o quão bem a equação de van der Waals se ajusta aos dados experimentais de uma isoterma de um gás real e compará-la à equação do gás ideal. Uma forma simples, mas bastante eficaz de se fazer essa comparação é através de uma comparação gráfica, puramente visual, entre as isotermas de um gás real, a exemplo daquelas para o gás carbônico mostradas na Figura 6.3 e as isotermas de um gás de Vander Waals mostradas na Figura 6.5a.

Para temperaturas altas, bem acima da temperatura crítica do gás, as isotermas de van der Waals são praticamente iguais as isotermas hiperbólicas de um gás ideal, mesmo para pressões algumas dezenas de vezes a pressão atmosférica. Isso, no entanto é particularmente mais verdade para pressões mais baixas quando o volume molar ocupado pelo gás é muito grande, conforme pode ser observado comparando as isotermas reais no canto inferior direito da Figura 6.3 com a mesma posição na Figura 6.5a.

Para temperaturas logo acima da temperatura crítica do gás, $31,01^\circ\text{C}$ para o CO_2 , o erro da equação de van de Waals aumenta. A título de exemplo, uma leitura gráfica da Figura 6.5a para um volume molar de $0,2 \text{ L/mol}$ para a isoterma de 50°C do CO_2 calculada pela sua equação de van der Waals, mostra uma pressão da ordem de $78,5 \text{ atm}$. O mesmo volume molar sobre a mesma isoterma na Figura 6.3 corresponde a uma pressão de 82 atm , isso indica um erro da equação de van der Waals de $-3,5 \text{ atm}$, que corresponde a um erro relativo de $-4,3\%$. A pressão prevista pela equação do gás ideal para as mesmas condições de volume molar ($0,2 \text{ L}$) e temperatura (50°C) é de $132,6 \text{ atm}$, o que implica em um erro de 61% acima da real pressão do gás.

Para o ponto crítico, sobre a isoterma da temperatura crítica, a Tabela 6.2 indica para o CO_2 uma pressão crítica de $72,85 \text{ atm}$ e um volume crítico igual a $0,094 \text{ L}$. A leitura gráfica da Figura 6.5a para um volume molar de $0,1 \text{ L/mol}$, aproximadamente o volume crítico do CO_2 , indica uma pressão crítica de 76 atm . Isto é, um erro de apenas $4,3\%$ acima do dado experimental. A pressão

prevista pela equação do gás ideal para as mesmas condições de volume molar (0,1 L) e temperatura (31,04°C) é de 249,61,6 atm, o que implica em um erro de 243% acima da real pressão do gás. Isso mostra o grande ganho em exatidão da equação de Vander Waals para essas temperaturas acima e próximas da temperatura crítica relativamente à equação do gás ideal. A equação do gás ideal não prevê a existência da temperatura crítica, enquanto a equação de van der Waals prevê essa temperatura através de uma isoterma monotonicamente decrescente que apresenta ponto de inflexão sem apresentar máximos e mínimos.

Para temperaturas abaixo da temperatura crítica a diferença entre a previsão da equação de van der Waals e a isoterma experimental dos gases reais é muito pequena para pressões baixas, i.e. volumes molares maiores. A título de exemplo a isoterma de van der Waals para o CO₂ a 15°C mostrada na Figura 6.6 para volumes molares maiores que 0,5 L/mol e pressões abaixo de 37 atm coincidem muito bem com as previsões da equação de van der Waals. À medida que a pressão aumenta acima de 37 atm, as previsões da equação de van der Waals se tornam ligeiramente diferentes do resultado experimental, como mostrado para as pressões de 37 atm a 57 atm e volumes entre 0,5 L/mol e 0,25 L/mol. Particularmente, os desvios entre a equação de van der Waals e as isotermas experimentais se tornam maiores na região da condensação do gás, na qual sua pressão fica constante em aproximadamente 57 atm (Figura 6.6). Nessa faixa de pressão de equilíbrio líquido-vapor a equação de van der Waals prevê uma oscilação em torno da pressão de equilíbrio chamadas de **oscilações** ou **ondulações de van der Waals**, conforme mostrado na Figura 6.6 entre os pontos A e E da isoterma de van der Waals. Apesar desse desvio vale ressaltar, no entanto, que em condições especiais de compressão muito lenta, é possível que tendo atingido o volume no qual o gás deveria iniciar sua liquefação, na Figura 6.6 o volume de 0,25 L, o mesmo ainda permaneça gasoso com pressões acima da pressão de equilíbrio de vapor de 57 atm. Esses estados termodinâmicos entre o ponto A e B da isoterma de van der Waals são estados metaestáveis chamados de **vapor super saturado** ou **vapor super resfriado**. Para a isoterma de 15°C do CO₂

Ainda com referência a temperaturas abaixo da temperatura crítica, mas na região da isoterma para pressões acima da pressão de equilíbrio líquido vapor, e portanto quando o sistema é monofásico e está no estado líquido, a equação de van der Waals prevê um rápido crescimento da pressão com a redução do volume (compressão). No entanto, os valores previstos pela equação de van der Waals são bastante inferiores aos valores da isoterma experimental. No sentido inverso da compressão isotérmica, se expandíssemos isotermicamente o líquido CO₂ a partir de altas pressões, digamos 90 atm, na temperatura de 15°C, deveríamos observar o início do processo de ebulição quando a pressão atingisse 57 atm no volume molar de aproximadamente 0,1 l/mol, o ponto E na

Figura 6.6. No entanto, pode ocorrer em condições especiais, que ao aumentarmos o volume para além da 0,1 L/mol a pressão continue caindo abaixo da pressão de equilíbrio de vapor, conforme mostrado pela isoterma de van der Waals entre os pontos E e D na Figura 6.6, e o sistema permaneça monofásico e líquido, quando já deveria estar se evaporando. Nessa situação temos novamente estados metaestáveis chamados de **líquido super aquecido**. Os **estados metaestáveis** dos seguimentos AB e DE da isoterma de van der Waals são estados termodinamicamente instáveis, mas podem existir de forma temporária a condição que seu equilíbrio metaestável não seja perturbado, por exemplo por vibrações, aquecimentos ou resfriamentos locais, o que levaria esses sistemas a espontaneamente sofrerem a mudança de estado de sistema monofásico para bifásico, estável naquela temperatura, pressão e volume. Assim os vapores super resfriados se condensariam, enquanto os líquidos super resfriados entrariam em ebulição. Um exemplo de estado metaestável corriqueiramente observado é aquele associado ao fenômeno da **sobrefusão** ou **superfusão** [SILVEIRA], quando encontramos uma cerveja ainda líquida dentro de um congelador abaixo de 0°C. Este estado metaestável é chamado de **líquido super resfriado**, ele rapidamente se congela quando a tocamos com a mão ou a agitamos para virar no copo.

Finalmente, devemos enfatizar que a região entre os pontos B e D da isoterma de van der Waals não existe experimentalmente, ou seja, são estados fisicamente irrealizáveis, por isso esses estados são ditos **estados mecanicamente instáveis**. Nesses estados a inclinação positiva da curva indica que um aumento isotérmico do volume do sistema (expansão) resultaria em um aumento de sua pressão! Isso implicaria em um coeficiente de compressibilidade (ver definição na aula 2) negativo!

Vale lembrar, que embora tenhamos discutido a qualidade da equação sobre um único gás, o CO₂, o comportamento descrito acima é semelhante para todos os gases, embora a intensidades dos desvios entre as isotermas experimentais de van der Waals sejam diferentes de gás para gás.

Outro resultado interessante da equação de van der Waals é que ela é capaz de prever a temperatura de Boyle. Abrindo os parênteses da segunda forma da eq. 6.14 e com alguns rearranjos ela pode ser reescrita na seguinte forma:

$$pV_m = RT + bp - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2} \quad [6.16]$$

Quando a pressão cai o volume cresce, assim o quadrado do volume cresce muito rapidamente com o decréscimo da pressão, e a última parcela dessa equação tende rapidamente a zero, podendo ser

desprezada. Além do mais com a queda da pressão o gás tende a se aproximar do comportamento ideal e podemos trocar o volume molar da terceira parcela da equação acima por RT/p , resultando na equação aproximada:

$$pV_m = RT + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p \quad [6.17a]$$

ou

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)p \quad [6.17b]$$

Essa equação mostra que para pressões reduzidas o gráfico do fator de compressibilidade versus a pressão é uma reta, que tem intercepto um e cuja inclinação pode ser positiva nula ou negativa, dependendo do valor da temperatura e das constantes de van der Waals. Para um dado gás de Vander Waals, a inclinação inicial (baixos valores de p) desse gráfico será nula quando o parêntese da eq. 6.17b for nulo. Isso ocorre na temperatura de Boyle, que então será dada por:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_{T_B} = \left(b - \frac{a}{RT_B}\right) = 0$$

logo,

$$T_B \cong \frac{a}{Rb} \quad [6.18]$$

Usando os valores das constantes de van der Waals para o nitrogênio da Tabel 6.3 calculamos o seguinte valor para a temperatura de Boyle desse gás :

$$T_B(N_2) = \frac{1,352 \text{ atm L}^2 \text{ mol}^{-1}}{3,87 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \times 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} = 425,7 \text{ K}$$

O valor da temperatura de Boyle do nitrogênio dado na Tabela 6.2 é 327,2 K. Cálculo semelhante para o metano, para o dióxido de carbono e para a amônia resultam nos valores 642,7 K, 1025,5 K e 1369,4 K enquanto as temperaturas de Boyle desses gases mostradas na Tabela 6.2 são 510,0 K, 714,5 K e 995 K, respectivamente. Os valores calculados não são exatos, mas apresentam o comportamento esperado de crescimento quando passamos por esses gases na ordem nitrogênio,

metano, dióxido de carbono e amônia. O erro entre o valor previsto pela equação de van der Waals através da eq. 6.18 é maior para moléculas de estrutura menos esféricas e para as polares. De qualquer forma isso é ainda um grande trunfo da equação de van der Waals frente à equação do gás ideal que não prevê a existência da temperatura de Boyle.

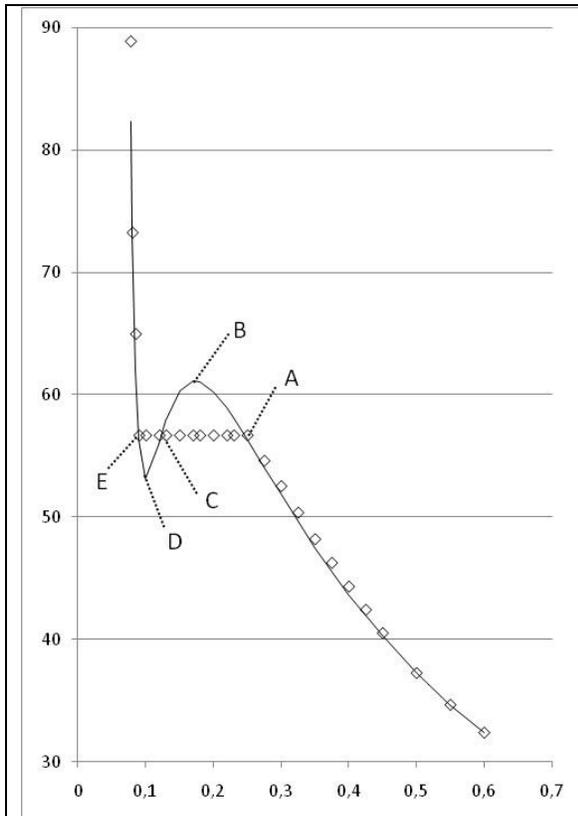


Figura 6.6: Isoterma de van der Waals (linha contínua) superposta à isoterma experimental (losângulos vazios) para o CO₂ à temperatura de 15°C.

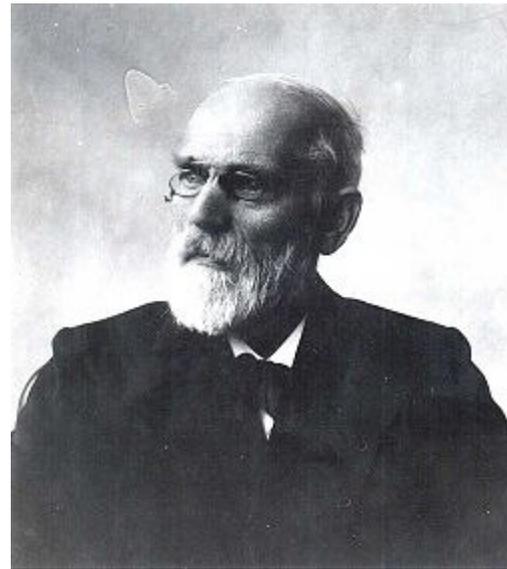


Figura 6.7: Johannes Diederik van der Waals, Leiden, 23 de novembro de 1837 – Amsterdam, 8 de março de 1923. Físico e químico Holandês laureado em 1910 com o prêmio Nobel de física justamente pelos seus trabalhos para estabelecer as equações de estado de gases e líquidos

Exercício 6.6:

- (a) OBTENHA a expressão matemática da primeira derivada parcial da pressão relativamente ao volume, $(\partial p / \partial V_m)_T$ para um gás de van der Waals.

- (b) OBTENHA a expressão matemática da segunda derivada parcial da pressão relativamente ao volume, $[\partial^2 p / \partial (V_m)^2]_T$ para um gás de van der Waals.
- (c) IGUALANDO as duas derivadas obtidas nos itens (a) e (b) a zero e usando também a equação de van der Waals, FORME um sistema de três equações com três incógnitas. A partir desse sistema de equações OBTENHA as equações do volume molar crítico $V_{m,c}$, da temperatura crítica T_c e da pressão crítica p_c de um gás de van der Waals em termos das constantes de van der Waals e da constante universal dos gases ideais, conforme mostrado pelas eqs. 6.18a, 6.18b e 6.18c abaixo.

$$V_{m,c} = 3b \quad [6.18a]$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad [6.18b]$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad [6.18c]$$

- (d) Com o resultado do item (c) CALCULE ao fator de compressibilidade crítico, $Z_c = p_c V_{m,c} / (RT_c)$, de um gás de van der Waals.
- (e) OBTENHA a expressão matemática do coeficiente de compressibilidade do gás de van der Waals, usando o resultado do item (a).
- (f) Partindo das três equações eq. 6.18a-c obtidas no item (c), OBTENHA as equações para as constantes de van der Waals e para a constante universal dos gases ideais em termos do volume molar crítico $V_{m,c}$, da temperatura crítica T_c e da pressão crítica p_c do gás de van der Waals, conforme mostrado pelas eqs. 6.19a, 6.19b e 6.19c abaixo.

$$b = \frac{V_{m,c}}{3} \quad [6.19a]$$

$$a = 3p_c V_{m,c}^2 \quad [6.19b]$$

$$R = \frac{8p_c V_{m,c}}{3T_c} \quad [6.19c]$$

- (g) Com o resultado do item (f) deduza a **equação reduzida do gás de van der Waals** dada pela eq. 6.20:

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2} \quad [6.20]$$

Onde,

$$p_r = p/p_c, \quad V_r = V/V_c \quad \text{e} \quad T_r = T/T_c \quad [6.21]$$

são, respectivamente, a **pressão reduzida**, o **volume molar reduzido**, e a **temperatura reduzida**.

Dica: inicie essa dedução substituindo p , V e T na equação de van der Waals pelas suas relações com o seu valores críticos e reduzidos obtidas das eqs. 6.21.

- (h) Finalmente, com o resultado do item (f) mostre que a temperatura de Boyle de um gás de van der Waals é proporcional à sua temperatura crítica.

Outra característica da equação de van der Waals que mostra que ela se ajusta melhor ao comportamento dos gases reais que a equação do gás ideal é o valor previsto para o fator de compressibilidade no ponto crítico Z_c . Valor esse que não pode ser estimado da equação do gás ideal. Para obter esse valor multiplicamos ambos os lados da equação de van der Waals, a primeira forma da eq. 6.14, por V_m e dividimos ambos os lados por RT , resultando em :

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{V_m - b} - \frac{a}{RTV_m}$$

Substituindo na equação acima V_m pelo seu valor $3b$ no ponto crítico dado pela eq. 6.18a e RT por seu valor $8a/(27b)$ no ponto crítico tirado da eq. 6.18c, obtemos :

$$Z_c = \frac{pV_m}{RT} = \frac{3b}{3b - b} - \frac{a}{\frac{8a}{27b} \times 3b} = \frac{3}{2} - \frac{27}{24} = \frac{3}{8} = 0,375$$

Esse valor não é muito longe dos valores experimentais para os vários gases mostrado na Tabela 6.2, e como veremos abaixo, tem um erro de apenas 25,6% em relação à média de Z_c para vários gases apolares.

7. Outras Equações de Estado Para os Gases Reais

Existem outras equações de estado para um gás além das equações do gás ideal e de van der Waals. Sem entrar nos detalhes de suas deduções, a Tabela 6.4 mostra algumas dessas equações que possuem apenas dois parâmetros (constantes) empíricas. Todas as equações de estado para os

gases que possuem apenas duas constantes empíricas podem ser escritas em sua forma reduzida, na qual as variáveis são as propriedades de estado reduzidas.

Tabela 6.4: Equações de estado para os gases com apenas duas constantes empíricas [CASTELLAN 1995].

Equações de estado	Forma reduzida da equação de estado	Valor de Z_c
Equação de van der Waals, 1873: $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (2.44)$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$Z_c = \frac{3}{8} = 0,375$
Equação de Dieterici, 1899: $p = \frac{RT e^{-\frac{a}{RTV_m}}}{V_m - b} \quad (2.52)$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$Z_c = \frac{2}{e^2} = 0,271$
Equação de Berthelot, 1898: $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{TV_m^2} \quad (2.53)$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$Z_c = \frac{3}{8} = 0,375$
Equação modificada de Berthelot $p = \frac{RT}{V_m - b} \left[1 + \frac{9p_r}{128T_r} \left(1 - \frac{6}{T_r^2} \right) \right] \quad (2.54)$	$p_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$	$Z_c = \frac{9}{32} = 0,28125$
Equação de Redlich-Kwong, 1949: $p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{T^{1/2} (V_m - b)V_m} \quad (2.55)$		

Verifica-se experimentalmente que o fator de compressibilidade crítico para vários gases apolares é aproximadamente $Z_c \cong 1/3,65 = 0,2985$, exceto para o hidrogênio e o hélio. Portanto podemos concluir da Tabela 6.4 que a equação modificada de Berthelot é a melhor delas para trabalhar próxima da temperatura crítica, mas para seu uso é necessário conhecer a pressão e a temperatura crítica.

Bibliografia

1. Peter W. Atkins, Julio de Paula, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8^aed., Rio de Janeiro.
2. VIM 2007, INMETRO, SENAI, “Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia, Portaria INMETRO 029 de 1995”, 5a. Edição, Rio de Janeiro, 2007, Editora SENAI (arquivo PDF disponível no site: www.inmetro.gov.br. Visitado em 25-01-2009).
3. VIM JCGM 200:2008, “Vocabulário Internacional de termos Fundamental e Gerais de Metrologia (VIM)” Documento produzido pelo Grupo de Trabalho do Comitê para Guias em Metrologia (JCGM/WG 2), 2008. Disponível em: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html>. Visitado em 25-01-2009.
4. [CASTELLAN 1995] CASTELLAN, G., “Fundamentos de Físico-Química”, 1^a ed., Livros Técnicos e Científicos, 1986, 5^a reimpressão 1995. ISBN: 8521604890, ISBN-13: 9788521604891
5. [PILLA 2006] PILLA, Luiz, (2006). “Físico-química I, Termodinâmica química e equilíbrio químico”, Segunda edição revisada e atualizada por José Schifino, série graduação, UFRGS Editora, Porto Alegre, 516 pag., 2006, ISBN 85-7025-876-3.
6. [SILVEIRA] Fernando Lang da Silveira, “Transições de Fase e Experimentos COM Estados Metaestáveis”, Instituto de Física – UFRGS, Porto Alegre – RS http://www.if.ufrgs.br/~lang/Superaquecimento_superfusao.pdf, visitada em 04/10/09.

Índice Remissivo

comprimento de uma divisão, 7
constantes de van der Waals, 20
correção do covolume, 16
equação de estado do virial de pressão, 14
equação de estado do virial do volume, 14
equação de van der Waals, 19
equação do covolume, 17
equação do gás de van der Waals, 19
equação reduzida do gás de van der Waals, 30
estados mecanicamente instáveis, 26
estados metaestáveis, 26
fator de compressibilidade, 4
líquido super aquecido, 26
líquido super resfriado, 26
oscilações ou ondulações de van der Waals, 25
ponto crítico, 13
pressão crítica, 13
pressão de coesão, 19

pressão de vapor de equilíbrio, 11
pressão interna, 19
pressão reduzida, 30
primeiro coeficiente do virial, 14
princípio da continuidade dos estados, 12
segundos coeficientes do virial, 14
sobrefusão, 26
superfusão, 26
temperatura crítica, 9, 13
temperatura de Boyle, 9
temperatura reduzida, 30
terceiros coeficientes do virial, 14
vapor super resfriado, 25
vapor super saturado, 25
volume crítico, 13
volume livre, 17
volume molar livre, 17
volume molar reduzido, 30

Apêndice 6A

Método numérico da bissetão:

O método numérico iterativo da bissetão para se encontrar as raízes de uma equação polinomial.

Um método iterativo é aquele no qual um certo conjunto de etapas (procedimentos) são repetidos um certo número de vezes, até que se alcance o objetivo procurado. As etapas para o método numérico da bissetão para obter as raízes de uma equação são:

- i-* Escrever a equação de tal forma que de um lado do sinal de igualdade somente haja o valor zero.
- ii-* Criar uma função y , substituindo o zero da equação no item *i* pela variável y .
- iii-* Escolher um primeiro valor qualquer x_1 para a variável x da qual se deseja saber a raiz e calcular um primeiro valor y_1 para a função y , essa é a primeira iteração. Verificar se o sinal de $y_1(x_1)$ é positivo ou negativo.
- iv-* Escolher um segundo valor qualquer x_2 para a variável x e calcular um segundo valor y_2 para a função y , essa é a segunda iteração. Verificar se o sinal de $y_2(x_2)$ é positivo ou negativo.
- v-* Se o sinal de $y_2(x_2)$ é o igual ao sinal de $y_1(x_1)$ repetir a etapa *iv* tantas vezes quantas forem necessárias para encontrar $y_2(x_2)$ com sinal oposto ao de $y_1(x_1)$.
- vi-* Tendo encontrado dois valores x_1 e x_2 tais que $y_1(x_1)$ e $y_2(x_2)$ tenham sinais opostos, criar um terceiro valor x_3 como sendo o valor médio de x_1 e x_2 : $x_3 = (x_1 + x_2)/2$. Calcular com x_3 o valor de $y_3(x_3)$.
- vii-* Dependendo do sinal de $y_3(x_3)$, substituir ou x_1 ou x_2 por x_3 de tal modo que o sinal da função y para o par x_1 e x_3 ou x_2 e x_3 sejam opostos.
- viii-* Repetir as etapas *vi* e *vii* com o par de valores escolhido na etapa *vii* tantas vezes quantas as necessárias para que o valor de $y_i(x_i)$ da i -ésima iteração seja tão próximo de zero quanto se deseja.

Vamos exemplificar esse método com a solução da equação de terceiro grau eq. 6.15b) para o nitrogênio a 773,15 K e 20 MPa para obtermos a solução do **Exercício resolvido 6.1**, item (b):

- i-* Usaremos aqui a eq. 6.15b, a qual só tem o valor zero de um dos lados do sinal de igualdade.

ii- Vamos fazer $y = V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \frac{a}{p}V_m - \frac{ab}{p}$. Substituindo os valores de R , T , a , b e p

para o problema em questão obtemos:

$$y = V_m^3 - \left(3,87 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} + \frac{0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 773,15 \text{ K}}{197,4 \text{ atm}}\right)V_m^2 + \frac{1,352 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2}}{197,4 \text{ atm}}V_m - \frac{1,352 \text{ atm dm}^6 \text{ mol}^{-2} \times 3,87 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}}{197,4 \text{ atm}}$$

$$= V_m^3 - (0,360091 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})V_m^2 + (6,849037 \times 10^{-3} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2})V_m - 2,650578 \times 10^{-4} \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3}$$

Note que a função y tem unidades de volume molar ao cubo.

iii- Para escolher o primeiro valor x_1 , ou seja de V_{m1} , vamos usar o volume molar calculado para o gás ideal nas mesmas condições. Essa escolha se baseia no fato de que a equação do gás ideal deve dar uma solução aproximada para o volume que procuramos. Assim temos:

$V_{m1} = 11.479,2 \text{ L} / 35714,3 \text{ mol} = 0,3214 \text{ L/mol}$. Usando esse valor na equação para y acima, obtemos o primeiro y como sendo: $y_1 = -0,00206048 \text{ L}^3$. Note que esse valor é negativo e já bem próximo de zero, mas ainda corresponde a $0,1273 \text{ L}$ em unidade de volume (raiz cúbica do valor anterior).

iv- Para escolher o segundo valor x_2 , ou seja de V_{m2} , vamos usar um volume menor que x_1 . Assim usaremos $V_{m2} = 0,2 \text{ L/mol}$. Usando esse valor na equação de y obtemos: $y_2 = -0,005299 \text{ L}^3$.

v- Puxa vida, que falta de sorte, y_2 também é negativo. Temos que refazer essa etapa escolhendo outro x_2 . A lógica nos manda ir para o outro lado de x_1 , escolhendo um valor maior que ele. Assim escolhemos $V_{m2} = 0,4 \text{ L/mol}$. Usando esse valor na equação de y obtemos: $y_2 = 0,008860 \text{ L}^3$. Ôba, esse tem sinal oposto ao de y_1 .

vi- Vamos então calcular x_3 usando $x_1 = 0,3214 \text{ L/mol}$ e $x_2 = 0,4 \text{ L/mol}$, pois esses valores resultaram em valores de y com sinais opostos. Assim temos: $x_3 = (0,3214 + 0,4) / 2 = 0,3607 \text{ L}$.

Usando esse valor na equação de y obtemos: $y_3 = 0,002284 \text{ L}^3$. Que é positivo.

vii- Para a próxima etapa substituímos x_1 por x_1 pois assim temos os correspondentes valores de y com sinais opostos

viii- Agora repetimos a etapa vi calculando x_4 como: $x_4 = (0,3214 + 0,3607) / 2 = 0,34105 \text{ L}$. Usando esse valor na equação de y obtemos: $y_4 = -0,00014395 \text{ L}^3$. Que é negativo.

Repetindo as etapas *vi* e *vii* mais algumas vezes conforme mostrado na Tabela A6.1, observamos que a partir da décima segunda iteração o valor da raiz x_{12} da equação já não se altera nem na quarta casa decimal, resultando no valor 0,3423 L/mol. Continuando por mais algumas iterações podemos alcançar a não variação da raiz na sétima casa decimal, o que resultaria no valor 0,3423475 L/mol, que usamos como resposta no item (b) do **Exercício resolvido 6.1**. Na verdade obtivemos esse valor utilizando o comando “atingir meta” em uma planilha do EXCEL.

Tabela A61: tabela com os valores intermediários de cada iteração do método da bissetão para resolver o **Exercício resolvido 6.1**, item (b).

Iteração número	x_i	y_i
1	$x_1 = 0,3214$	- 0,00206048
2a	$x_{2a} = 0,2$	- 0,005299
2b	$x_{2b} = 0,4$	0,008860
3	$x_3 = (x_1 + x_{2b})/2 = (0,3214 + 0,4) / 2 = 0,3607$	0,002284
4 $x_3 \rightarrow x_{2b}$	$x_4 = (x_1 + x_3)/2 = (0,3214 + 0,3607) / 2 = 0,34105$	-0,00014395
5 $x_4 \rightarrow x_1$	$x_5 = (x_4 + x_3)/2 = (0,34105 + 0,3607) / 2 = 0,350875$	0,00100349
6 $x_5 \rightarrow x_3$	$x_6 = (x_4 + x_5)/2 = (0,34105 + 0,350875) / 2 = 0,3459625$	0,00041341
7 $x_6 \rightarrow x_5$	$x_7 = (x_4 + x_6)/2 = (0,34105 + 0,3459625) / 2 = 0,34350625$	0,00013069
8 $x_7 \rightarrow x_6$	$x_8 = (x_4 + x_7)/2 = (0,34105 + 0,34350625) / 2 = 0,342278$	-0,00000765
9 $x_8 \rightarrow x_4$	$x_9 = (x_8 + x_7)/2 = (0,342278 + 0,34350625) / 2 = 0,342892$	0,00006125
10 $x_9 \rightarrow x_7$	$x_{10} = (x_8 + x_9)/2 = (0,342278 + 0,342892) / 2 = 0,342585$	0,00002674
11 $x_{10} \rightarrow x_9$	$x_{11} = (x_8 + x_{10})/2 = (0,342278 + 0,342585) / 2 = 0,342432$	0,00000958
12 $x_{11} \rightarrow x_{10}$	$x_{12} = (x_8 + x_{11})/2 = (0,342278 + 0,342432) / 2 = 0,342355$	0,00000096
13 $x_{12} \rightarrow x_{11}$	$x_{13} = (x_8 + x_{12})/2 = (0,342278 + 0,342355) / 2 = 0,3423165$	-0,00000335
14 $x \rightarrow x$	$x_{14} = (x + x) / 2 = (0,3423 + 0,3423) / 2 = 0,3423$	
15 $x \rightarrow x$	$x_{15} = (x + x) / 2 = (0,3423 + 0,3423) / 2 = 0,342$	
16 $x \rightarrow x$	$x_{16} = (x + x) / 2 = (0,3423 + 0,3423) / 2 = 0,342$	