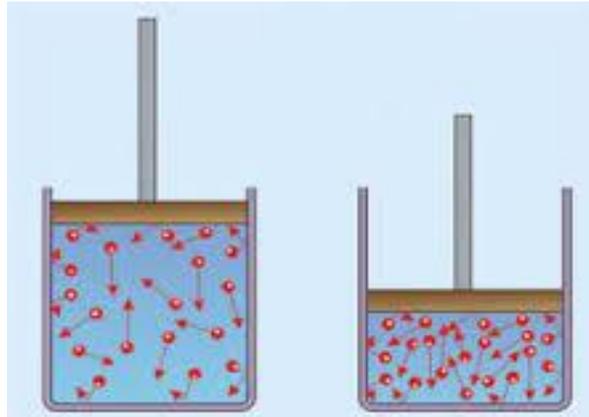


# Aspectos Fenomenológicos de Gases, Líquidos e Sólidos

a) GASES



**Variáveis de Estado** – Pressão , Volume , Temperatura  
**Equação de Estado** - Relação entre as variáveis de Estado  
definindo o comportamento do gás

## GÁS IDEAL – GÁS DE PONTOS

Equação de Estado

$$PV = nRT$$

$$n = m / M$$

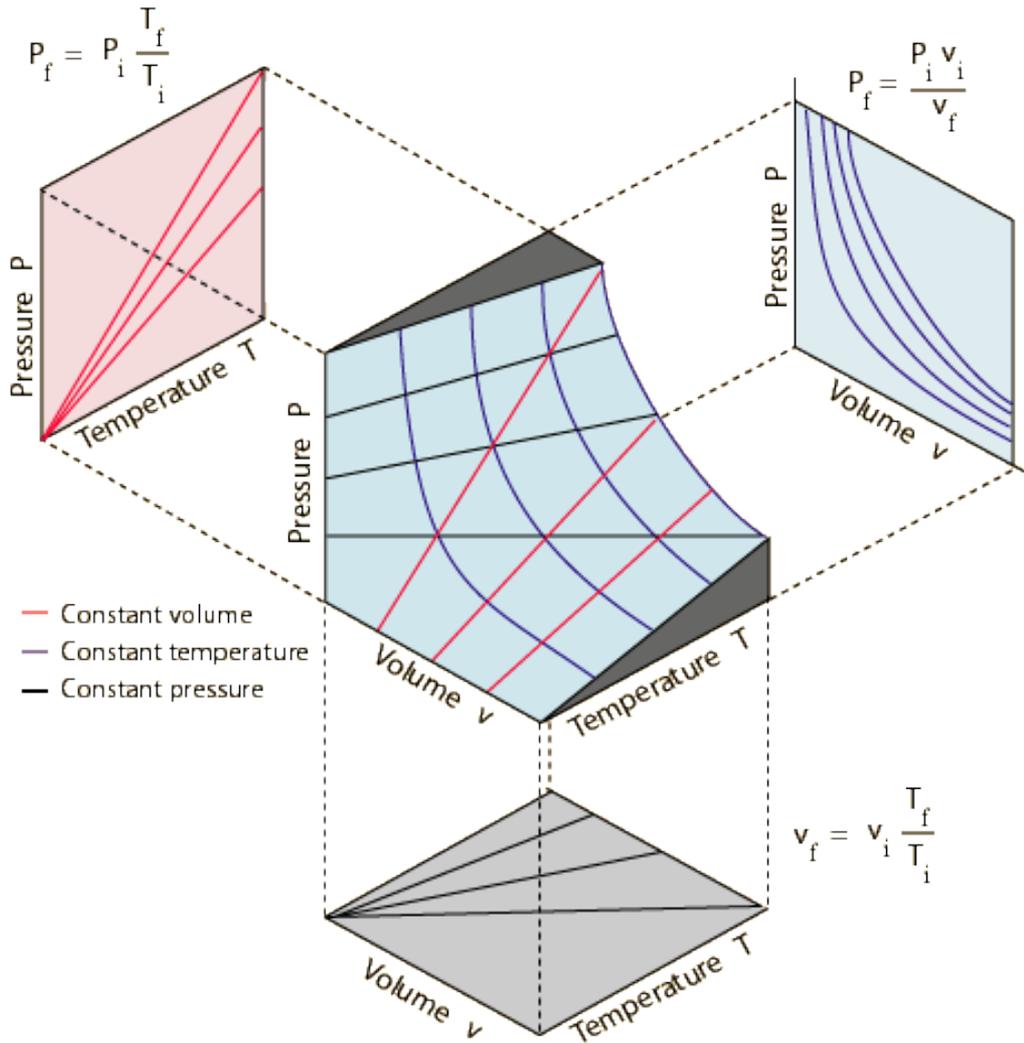
R = Constante dos Gases

$$8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$0,082 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

Validade – Em baixas pressões e a altas temperaturas praticamente todos os gases se aproximam da idealidade

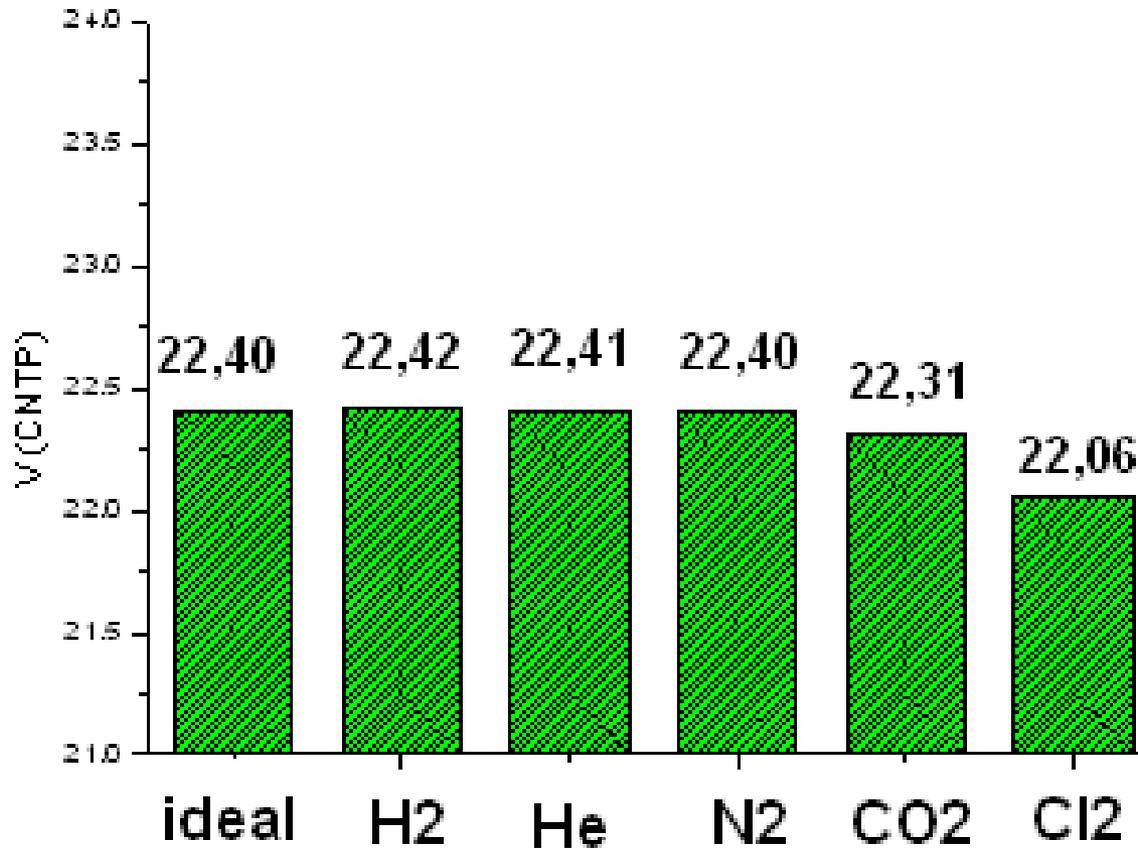
# SUPERFÍCIE DE ESTADO – GÁS IDEAL



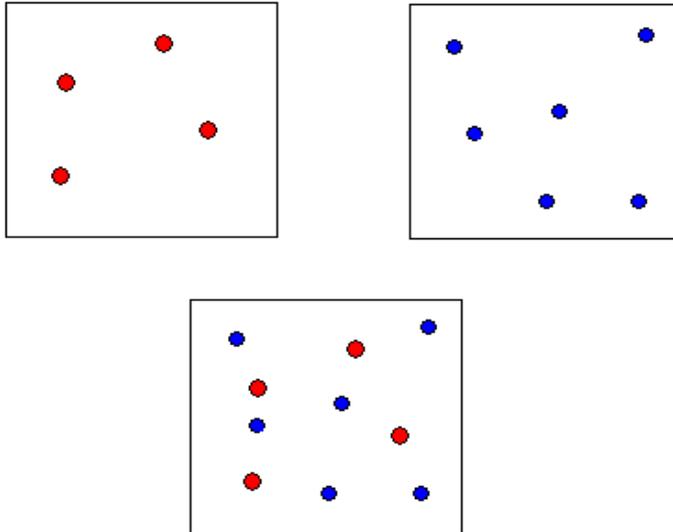
Relação entre estados 1,2

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

VOLUME MOLAR (L) NA CNTP (1 atm e 273,15 K)



# MISTURA DE GASES IDEAIS SOLUÇÃO GASOSA IDEAL



1) Conservação de massa

2) Pressão total é a soma das pressões parciais de cada componente

Lei de Dalton: A pressão parcial exercida por um componente de uma solução gasosa ideal é a mesma que o componente exerceria se ocupasse sozinho o volume total da mistura na mesma temperatura

Pressão Parcial (i) = Fração molar (i) x Pressão total

$$P_i = x_i P_t$$

## Problemas!

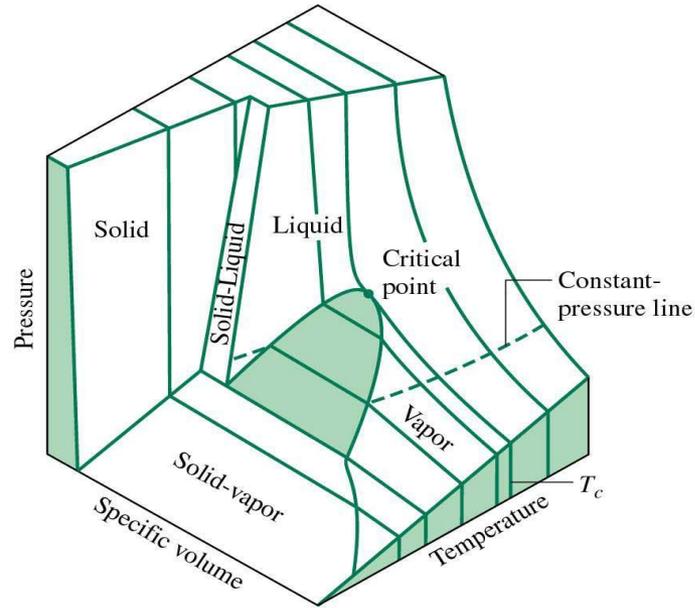
Em altas pressões e baixas temperaturas a equação de gás ideal falha.

Gás Ideal não tem transição de fase de gás para líquido!!!

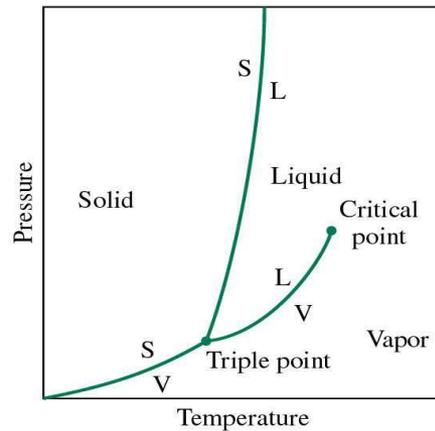
Gases reais podem ser liquefeitos!!!

O que está sendo esquecido ?  
Como resolver o problema ?

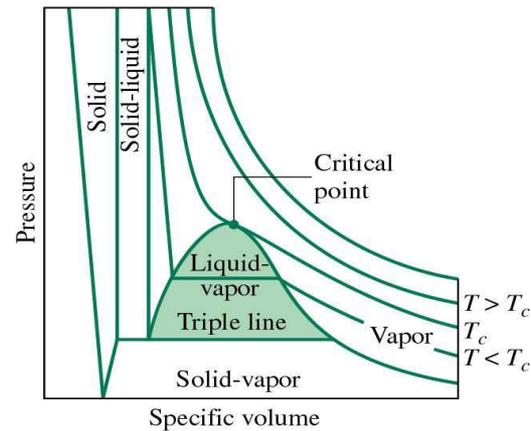
INTERAÇÕES MOLECULARES SÃO RESPONSÁVEIS PELA PRESENÇA DOS ESTADOS CONDENSADOS LÍQUIDO E SÓLIDO E TAMBÉM EM DESVIOS DE IDEALIDADE EM GASES



(a)



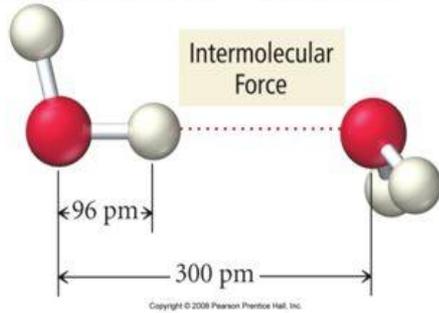
(b)



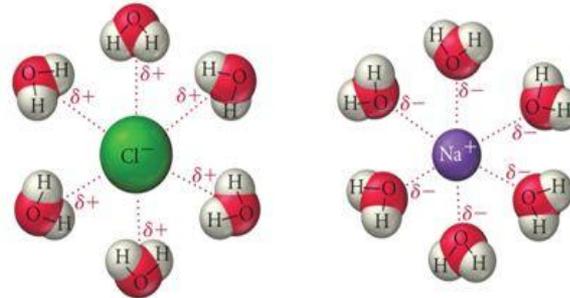
(c)

# REPRESENTAÇÃO DE INTERAÇÕES

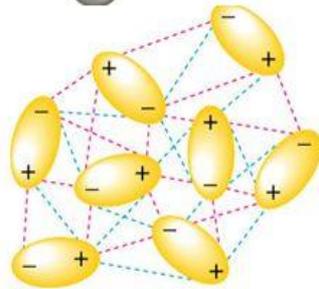
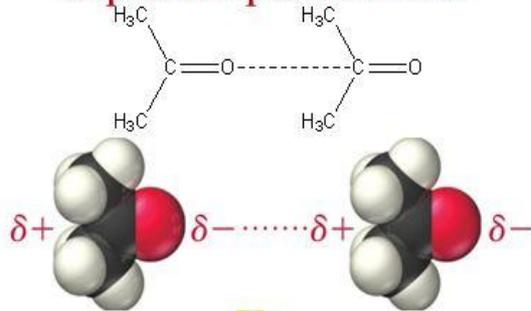
## Intermolecular Forces



## Ion-Dipole Forces

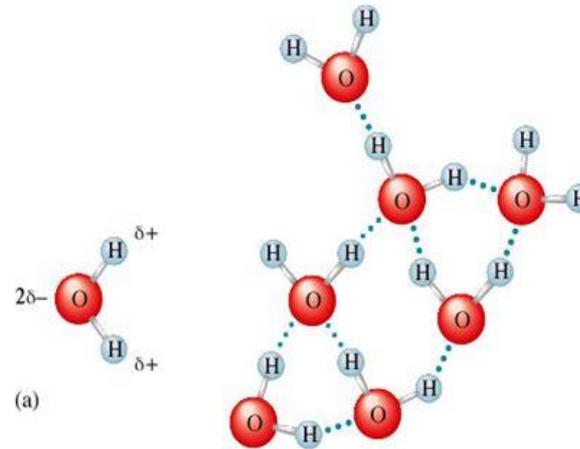
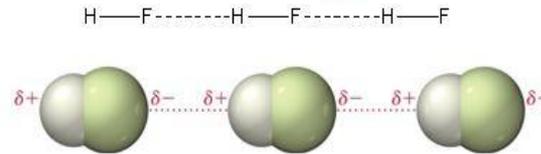


## Dipole-Dipole Forces

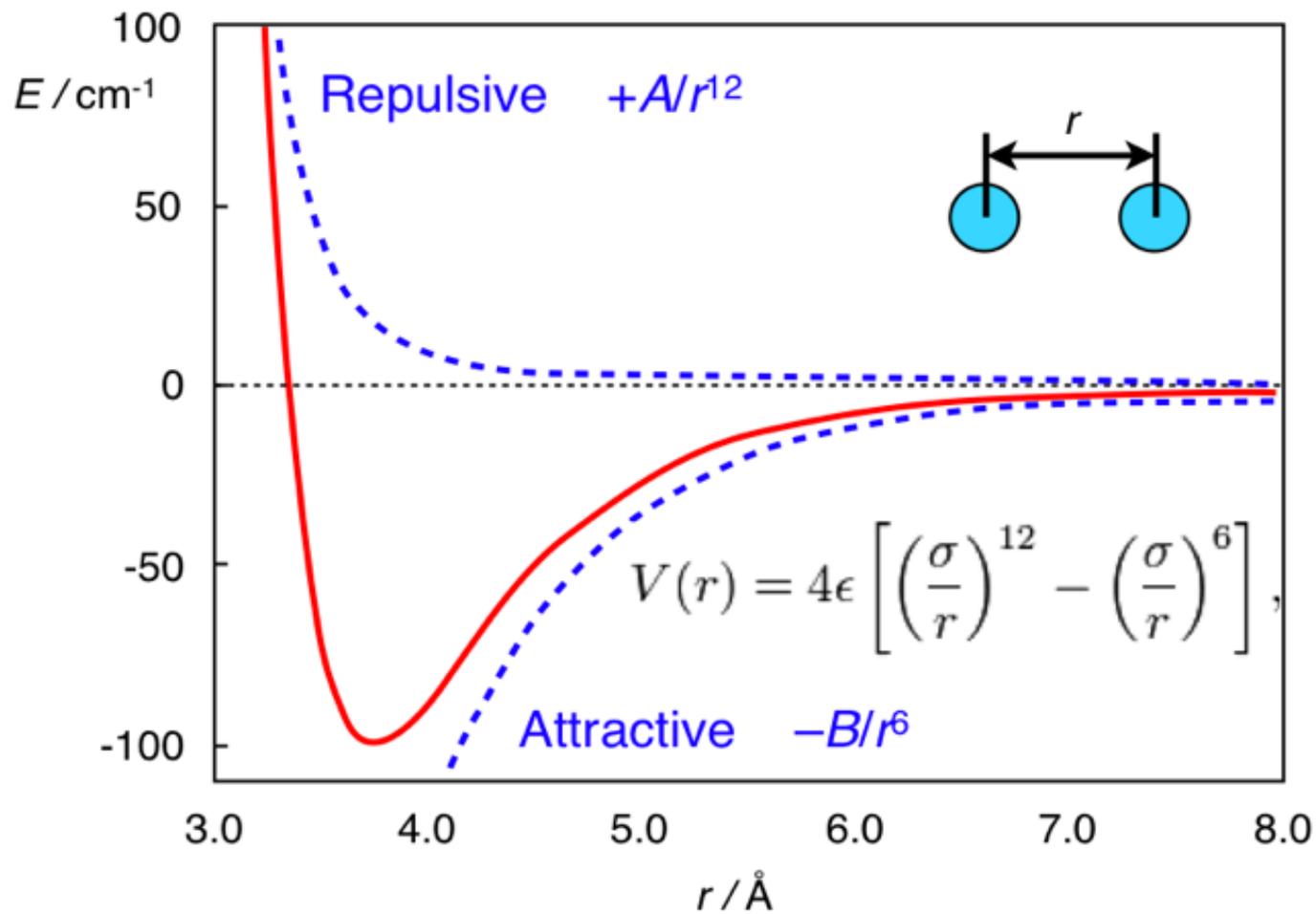


Attraction - - - - -  
Repulsion - - - - -

## H-Bonding

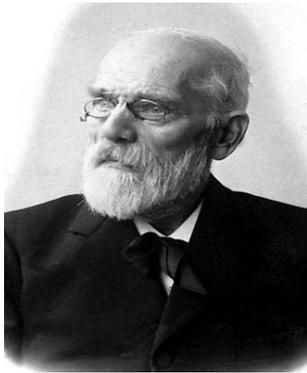


# Função Potencial 6-12 de Lennard - Jones



Lennard-Jones parameters,  $\epsilon$  and  $\sigma$ , for various substances.

Species	$(\epsilon/k_B)/K$	$\sigma/\text{pm}$	$(2\pi\sigma^3 N_A/3)/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	10.22	256	21.2
Ne	35.6	275	26.2
Ar	120	341	50.0
Kr	164	383	70.9
Xe	229	406	86.9
H <sub>2</sub>	37.0	293	31.7
N <sub>2</sub>	95.1	370	63.9
O <sub>2</sub>	118	358	57.9
CO	100	376	67.0
CO <sub>2</sub>	189	449	114.2
CF <sub>4</sub>	152	470	131.0
CH <sub>4</sub>	149	378	68.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	199	452	116.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	243	395	77.7
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	242	564	226.3
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	232	744	519.4



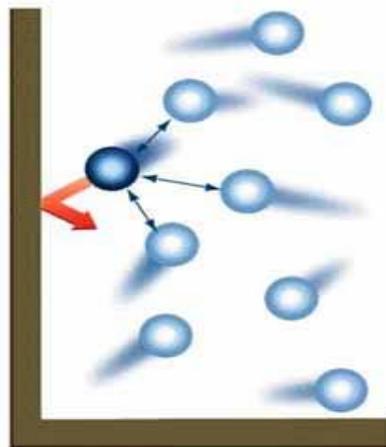
## CORREÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE GÁS IDEAL MODELO DE GÁS DE VAN DER WAALS

Correção em volume: Volume = Volume ideal +  
volume excluído (devido a repulsão molecular)

$$V = V_i + nb$$

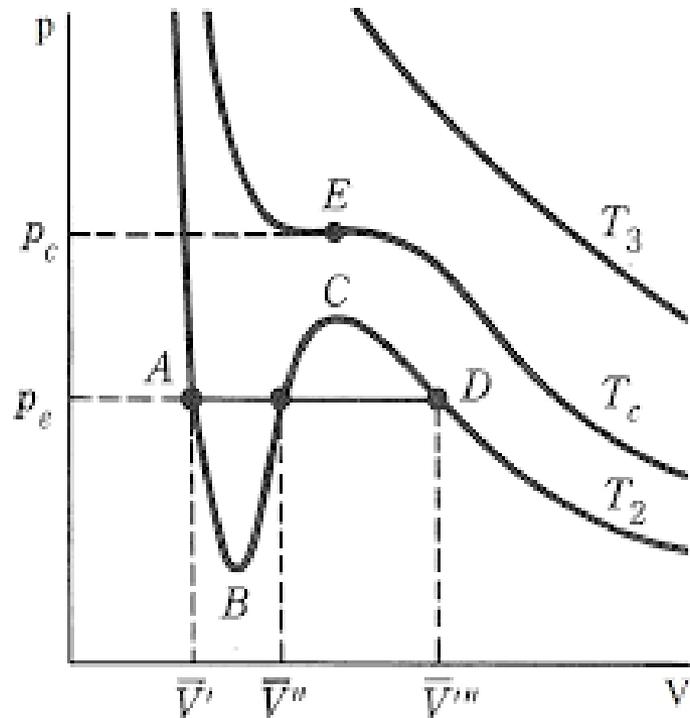
Correção em pressão: Pressão = Pressão ideal – termo de  
pressão associado as forças atrativas

$$P = P_i - a(n/V)^2$$



**a** e **b** são parâmetros do  
gás de van de Waals

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$



Parâmetro **a** (ligado as forças atrativas)

Parâmetro **b** (ligado as forças repulsivas)

- 1) Previsão de ponto crítico ( $T_c$ ,  $P_c$ ,  $V_c$ )
- 2) Estados correspondentes

$$\left[ P + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

Values of van der Waals Constants  
for Some Common Gases

Gas	$a \left( \frac{\text{atm L}^2}{\text{mol}^2} \right)$	$b \left( \frac{\text{L}}{\text{mol}} \right)$
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.32	0.0398
Xe	4.19	0.0511
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318
Cl <sub>2</sub>	6.49	0.0562
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428
NH <sub>3</sub>	4.17	0.0371
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305

Pergunta: Como são determinadas estas constantes a e b

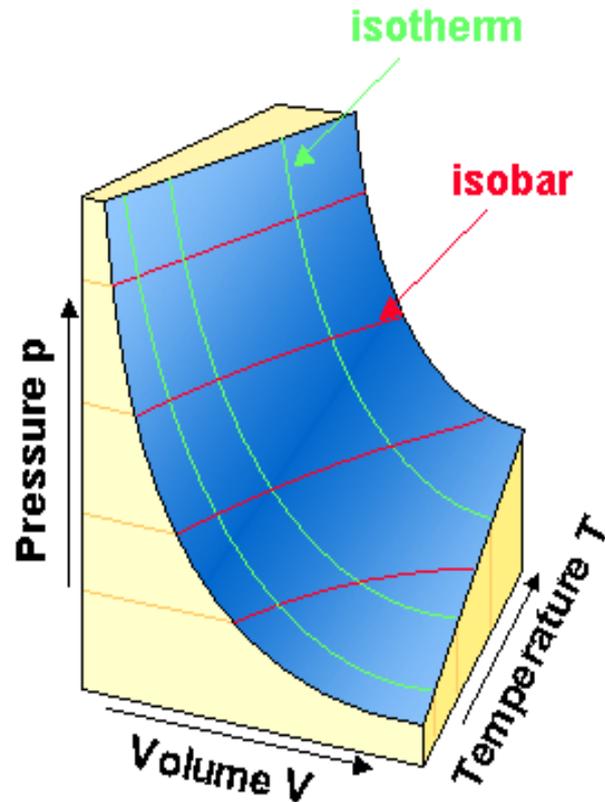
## Coordenadas CRÍTICAS

**TABLE 7.2 Critical Constants of Selected Substances**

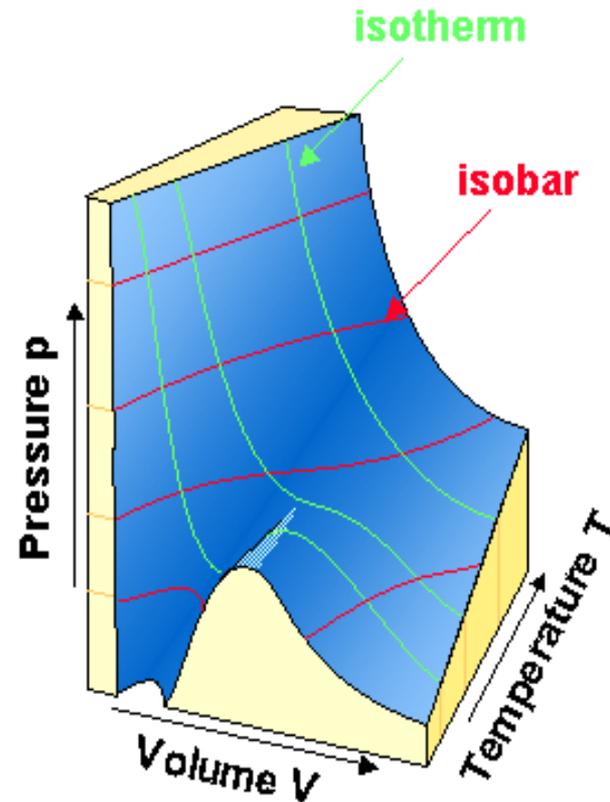
Substance	Formula	$T_c$ (K)	$P_c$ (bar)	$10^3 V_c$ (L)	$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$
Ammonia	NH <sub>3</sub>	405.40	113.53	72.47	0.244
Argon	Ar	150.86	48.98	74.57	0.291
Benzene	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	562.05	48.95	256.00	0.268
Bromine	Br <sub>2</sub>	588.00	103.40	127.00	0.268
Carbon dioxide	CO <sub>2</sub>	304.13	73.75	94.07	0.274
Carbon monoxide	CO	132.91	34.99	93.10	0.295
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	305.32	48.72	145.50	0.279
Ethanol	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	513.92	61.37	168.00	0.241
Ethene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	282.34	50.41	131.1	0.281
Ethyne	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	308.30	61.38	112.20	0.269
Fluorine	F <sub>2</sub>	144.30	51.72	66.20	0.285
Hydrogen	H <sub>2</sub>	32.98	12.93	64.20	0.303
Methane	CH <sub>4</sub>	190.56	45.99	98.60	0.286
Methanol	CH <sub>3</sub> OH	512.50	80.84	117.00	0.221
Nitrogen	N <sub>2</sub>	126.20	33.98	90.10	0.292
Oxygen	O <sub>2</sub>	154.58	50.43	73.37	0.288
Pentane	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	469.70	33.70	311.00	0.268
Propane	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	369.83	42.48	200.00	0.276
Pyridine	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	620.00	56.70	243.00	0.267
Tetrachloromethane	CCl <sub>4</sub>	556.60	45.16	276.00	0.269
Water	H <sub>2</sub> O	647.14	220.64	55.95	0.229
Xenon	Xe	289.74	58.40	118.00	0.286

Comparação das superfícies de estado de gás ideal e gás de van der Waals

Ideal gas



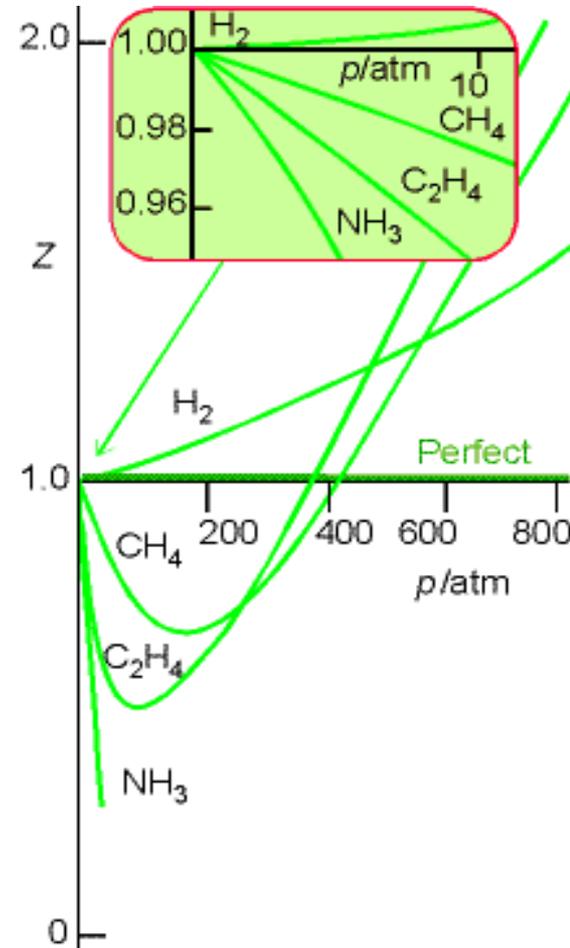
van der Waals gas



## FATOR DE COMPRESSIBILIDADE (Z)

Definição: É a relação entre o volume molar medido de um gás real dividido pelo volume molar de um gás ideal

$$Z = \frac{\bar{V}}{\bar{V}(\text{ideal})} = \frac{P\bar{V}}{RT}$$



O cálculo de  $Z$  para um gás de van der Waals, leva à seguinte expressão:

$$Z = 1 + \frac{1}{RT} \left( b - \frac{a}{RT} \right) p + \frac{a}{(RT)^3} \left( 2b - \frac{a}{RT} \right) p^2 + \dots$$

Esta expressão mostra que os termos responsáveis pelo comportamento não ideal desaparecem não só para **pressões** que **tendem a zero**, mas também para **temperaturas** que **tendem ao infinito**.

Assim, como regra geral, os gases reais estão mais **próximos da idealidade** a **baixas pressões** e a **altas temperaturas**.

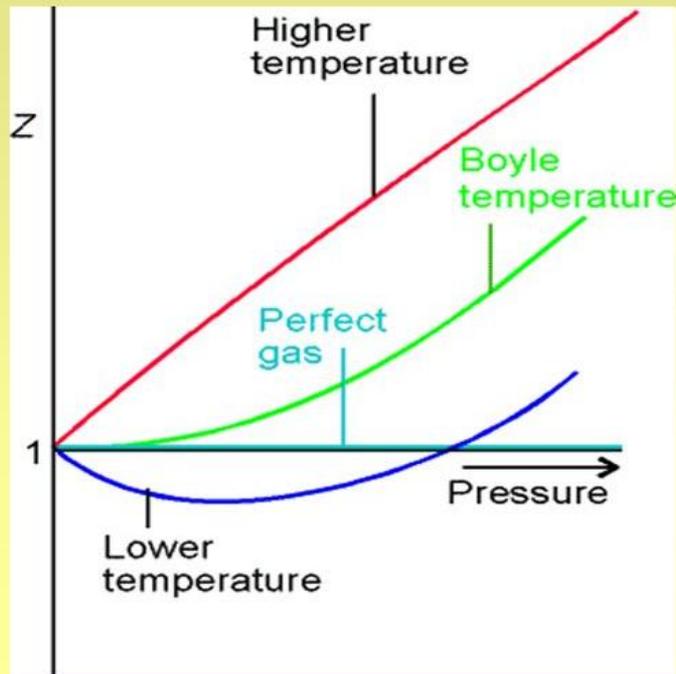
## TEMPERATURA DE BOYLE PARA UM GÁS DE VAN DER WAALS

Um gás real na temperatura de Boyle ( $T_B$ ) comporta-se como um gás ideal pois  $Z = 1$   
Na  $T_B$  as forças de atração e repulsão intermoleculares se compensam

$$Z \rightarrow 1 \text{ quando } (b - a/RT_B) = 0$$

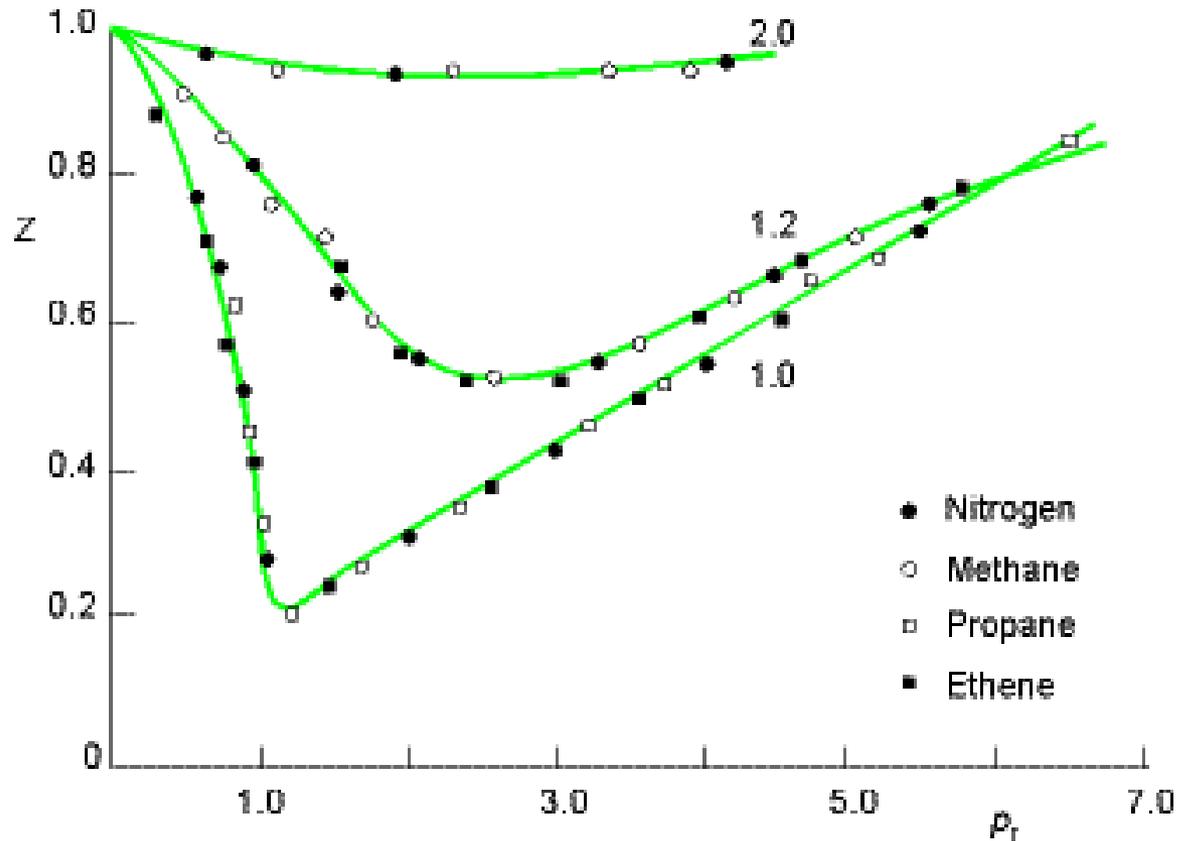
$$T_B = a/Rb$$

Note que  $a$  e  $b$  são os parâmetros da Eq. Van der Waals  
para um certo gás real



*Para a temperatura de Boyle, o gás tem um comportamento ideal num intervalo maior*

ESTADOS CORRESPONDENTES  
Fator Z em termos de variáveis reduzidas



**Conclusão:** Gases representados em termos de variáveis reduzidas tomando os valores críticos tem comportamento similar ou universal !!!