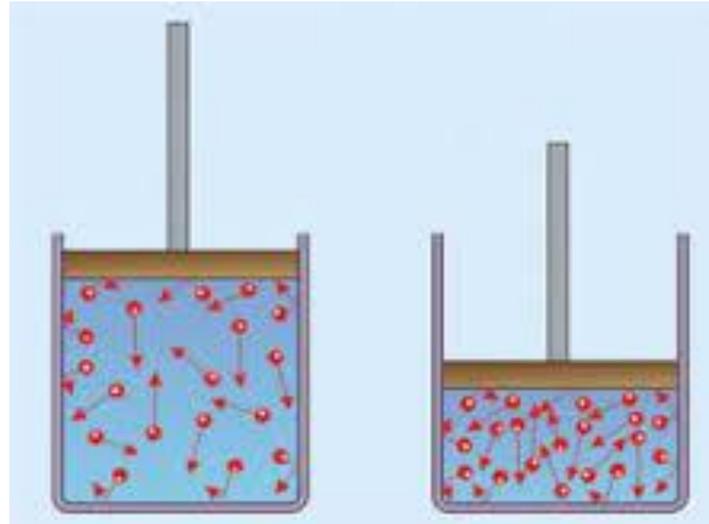


Aspectos Fenomenológicos de Gases: Modelo de Gás Ideal e Gás de van der Waals

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

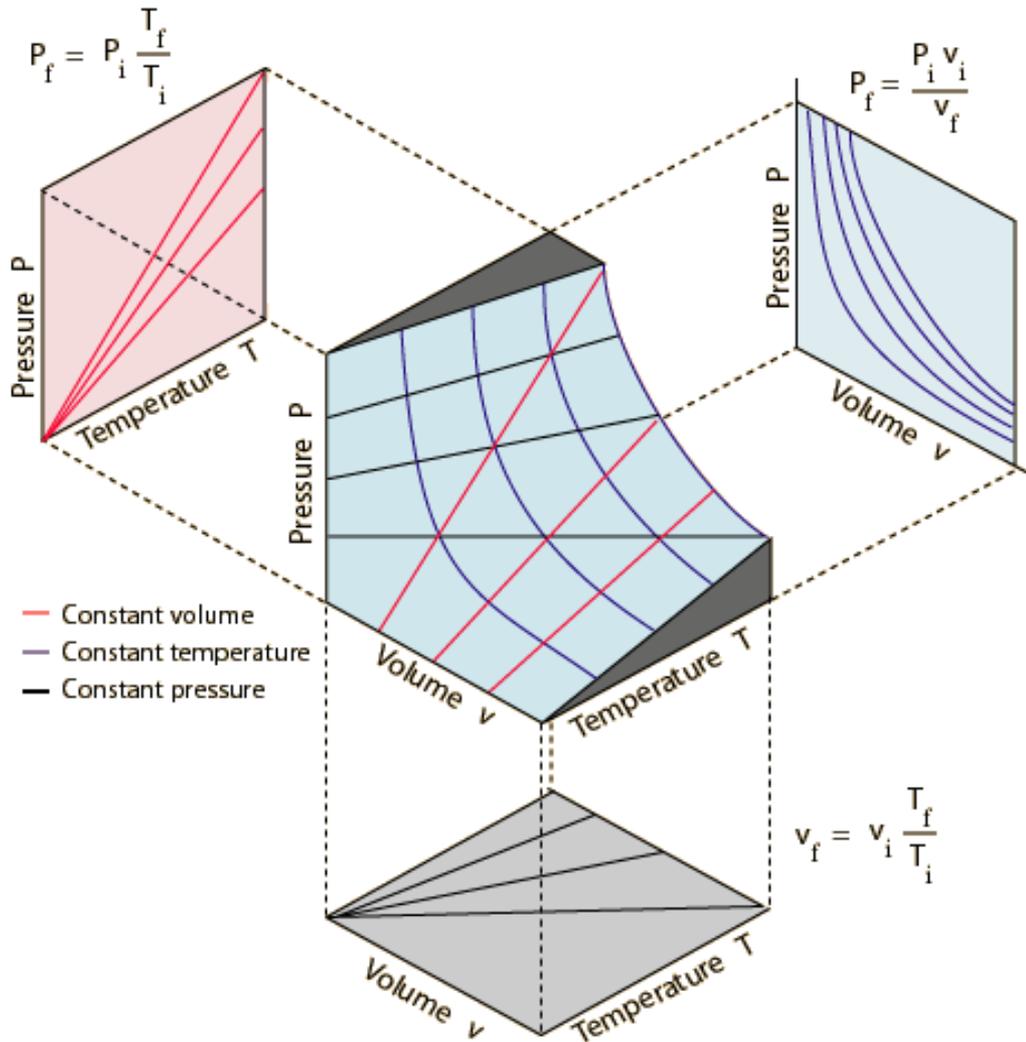
$$8,3143 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

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

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

* Baixa pressão o volume total da amostra (V) é muito maior que o volume real das moléculas do gás

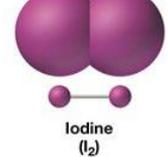
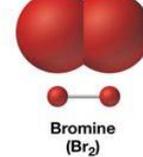
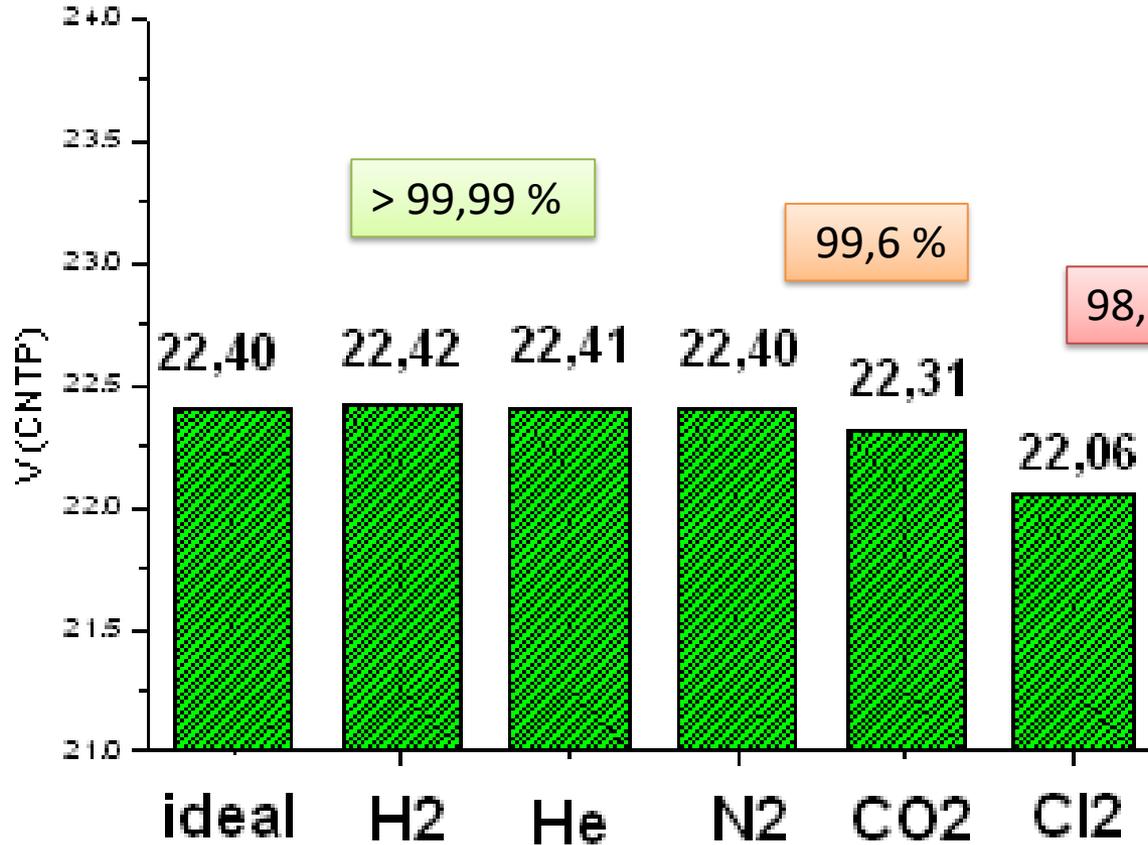
SUPERFÍCIE DE ESTADO – GÁS IDEAL



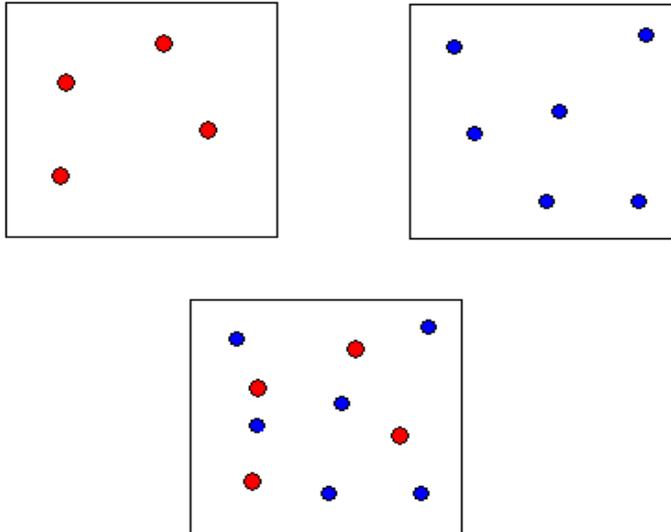
Relação entre estados 1,2

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

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!

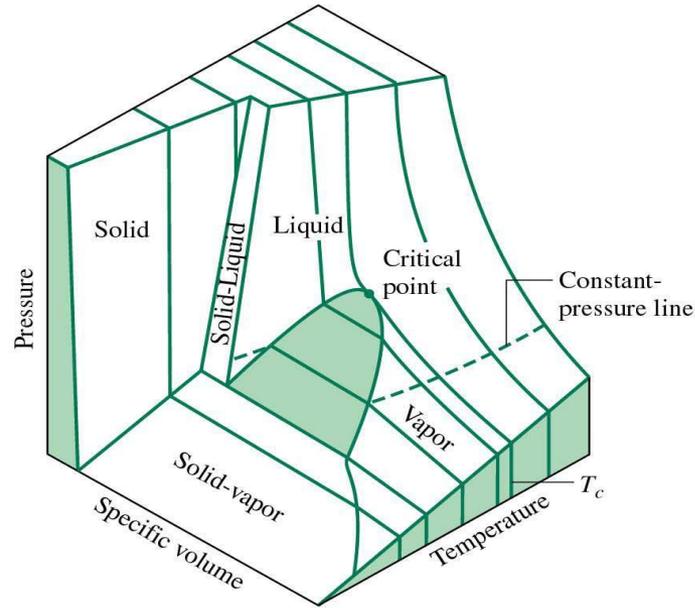
Em altas pressões e baixas temperaturas a equação de gás ideal falha.

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

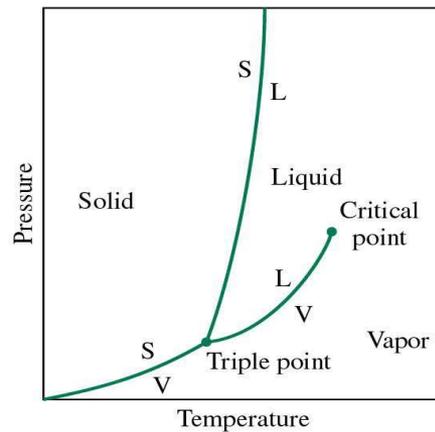
Gases reais podem ser liquefeitos!!!

O que está sendo esquecido ?
Como resolver o problema ?

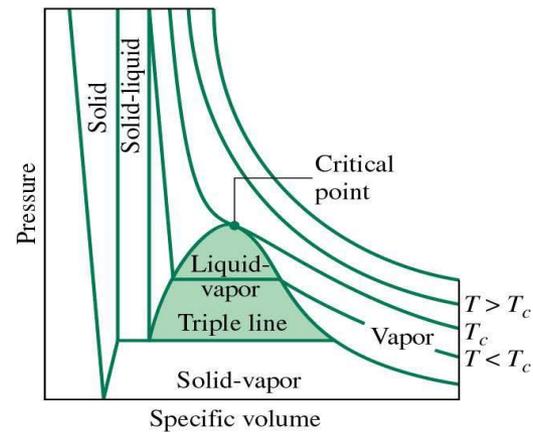
INTERAÇÕES MOLECULARES SÃO RESPONSÁVEIS PELA PRESENÇA DOS ESTADOS CONDENSADOS LÍQUIDO E SÓLIDO E TAMBÉM EM DESVIOS DE IDEALIDADE EM GASES



(a)



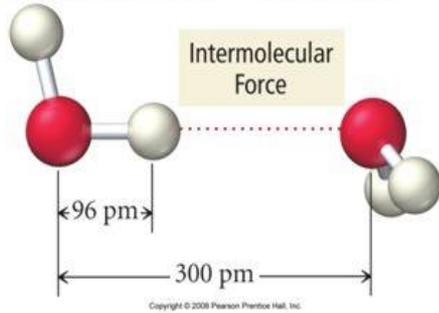
(b)



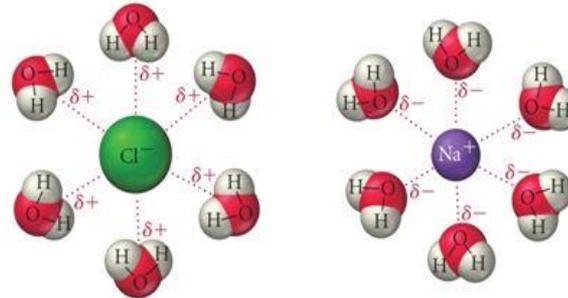
(c)

REPRESENTAÇÃO DE INTERAÇÕES

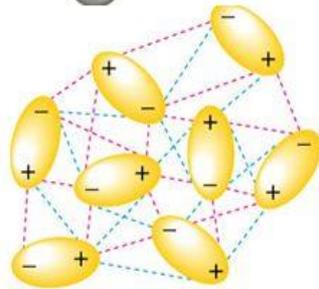
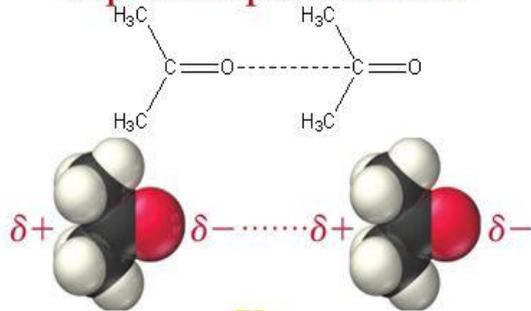
Intermolecular Forces



Ion-Dipole Forces

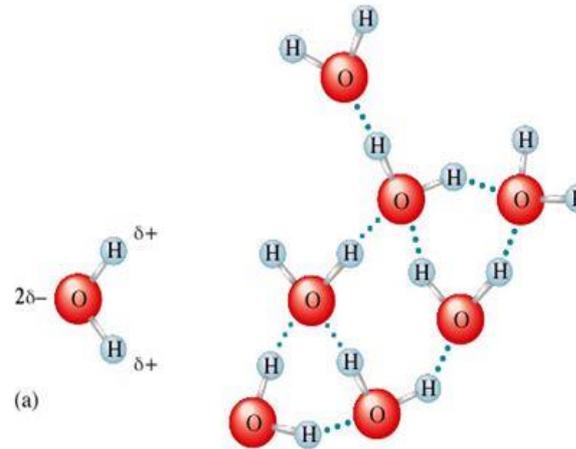
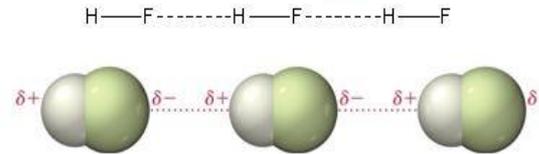


Dipole-Dipole Forces

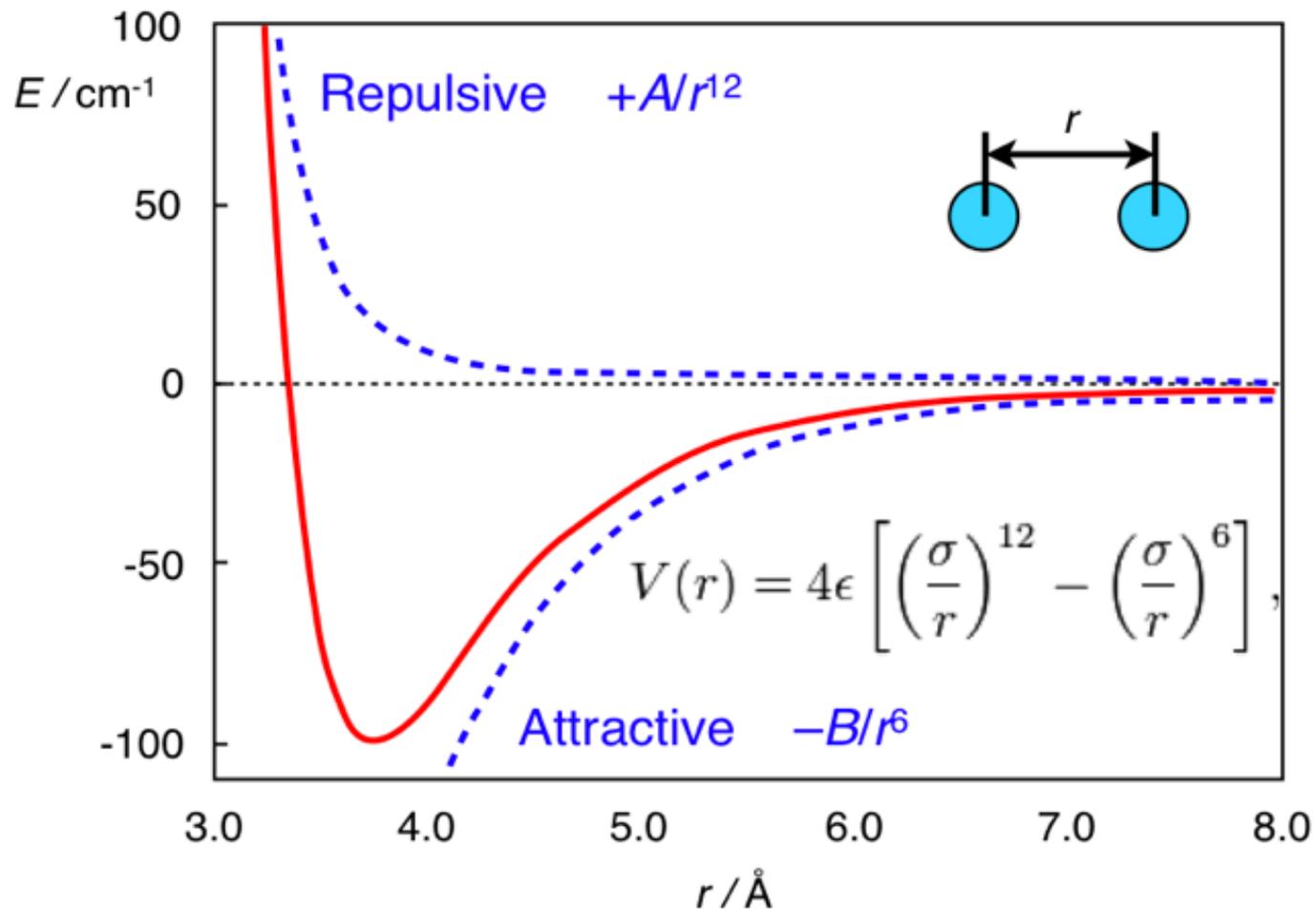


Attraction - - - - -
Repulsion - - - - -

H-Bonding

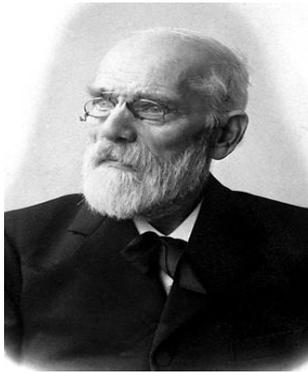


Função Potencial 6-12 de Lennard - Jones



Lennard-Jones parameters, ϵ and σ , for various substances.

Species	$(\epsilon/k_B)/K$	σ/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 ₂	37.0	293	31.7
N ₂	95.1	370	63.9
O ₂	118	358	57.9
CO	100	376	67.0
CO ₂	189	449	114.2
CF ₄	152	470	131.0
CH ₄	149	378	68.1
C ₂ H ₄	199	452	116.5
C ₂ H ₆	243	395	77.7
C ₃ H ₈	242	564	226.3
C(CH ₃) ₄	232	744	519.4



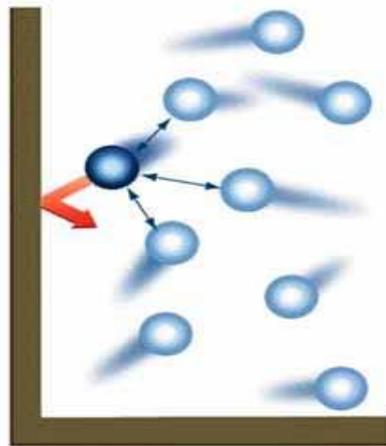
CORREÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE GÁS IDEAL MODELO DE GÁS DE VAN DER WAALS

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

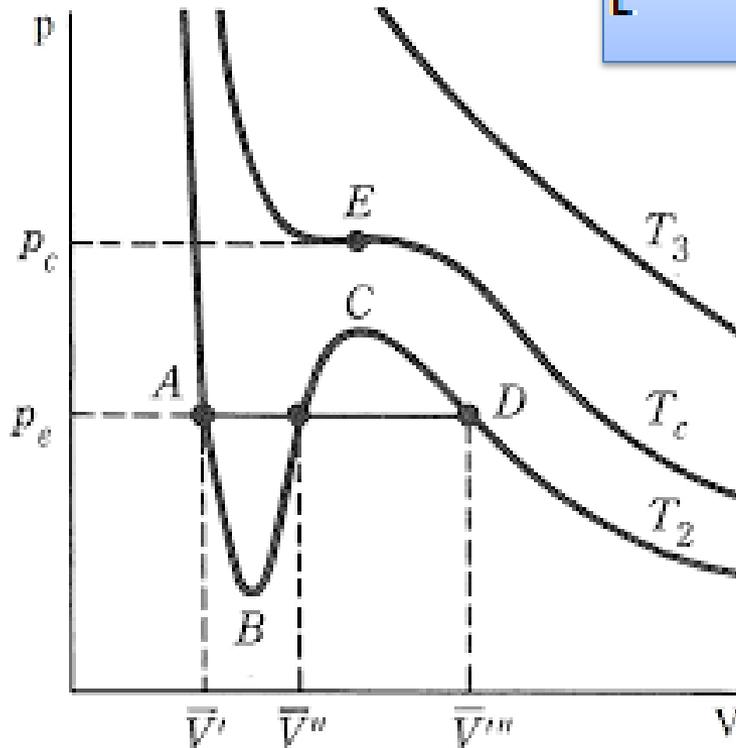
$$P = P_i - a(n/V)^2$$



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

Aplicando: $P_i V_i = nRT$

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



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

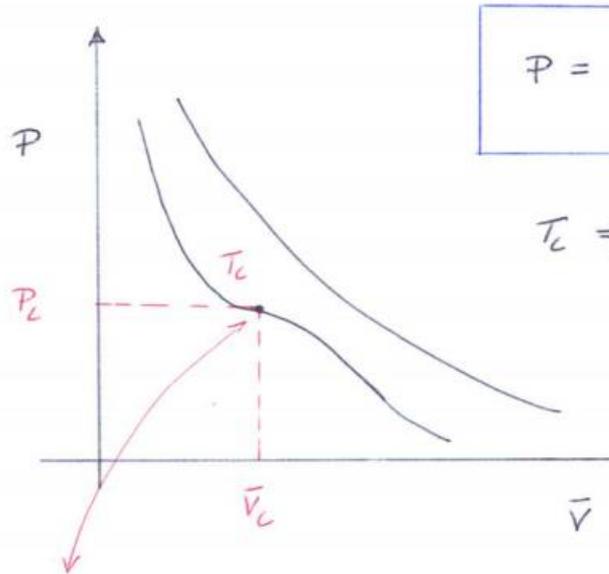
$$\left[P + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] (V - nb) = nRT$$

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 ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0318
Cl ₂	6.49	0.0562
CO ₂	3.59	0.0427
CH ₄	2.25	0.0428
NH ₃	4.17	0.0371
H ₂ O	5.46	0.0305

Pergunta: Como são determinadas estas constantes a e b

PONTO CRÍTICO - GAS VAN DER WAALS



$$P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$T_c \Rightarrow$ PONTO DE INFLEXÃO

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}} \right)_T = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2} \right)_T = 0$$

ESPALHAMENTO LUZ
OPALESCÊNCIA

Resolva

$$\bar{V}_c = 3b$$

$$P_c = \frac{a}{27b^2}$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

ou

$$b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}$$

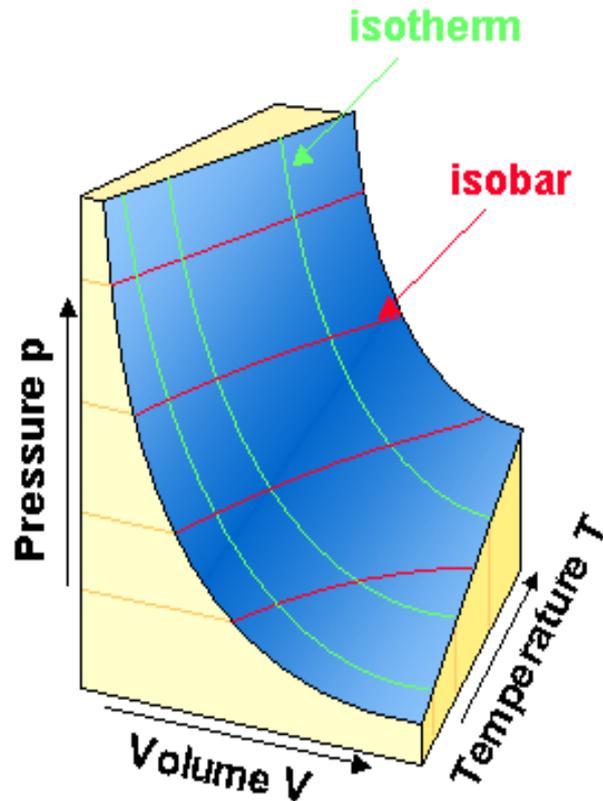
Coordenadas CRÍTICAS

TABLE 7.2 Critical Constants of Selected Substances

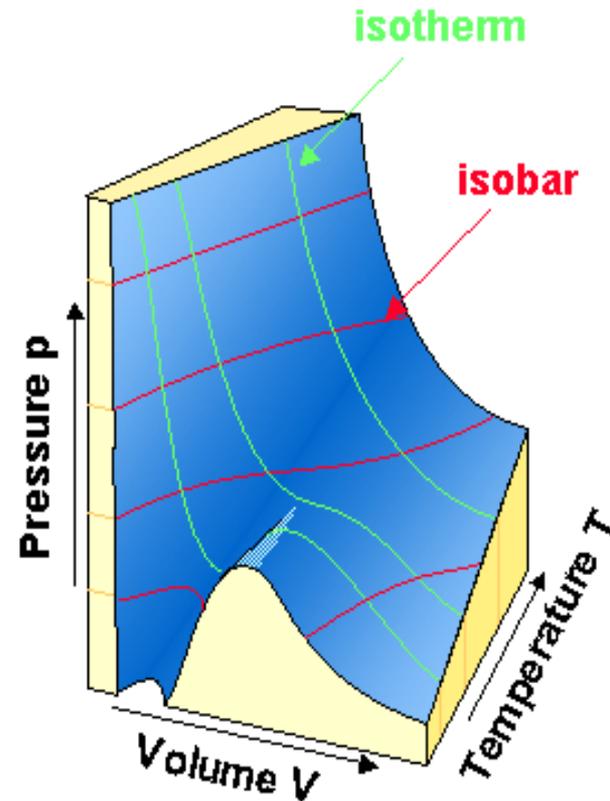
Substance	Formula	T_c (K)	P_c (bar)	$10^3 V_c$ (L)	$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$
Ammonia	NH ₃	405.40	113.53	72.47	0.244
Argon	Ar	150.86	48.98	74.57	0.291
Benzene	C ₆ H ₆	562.05	48.95	256.00	0.268
Bromine	Br ₂	588.00	103.40	127.00	0.268
Carbon dioxide	CO ₂	304.13	73.75	94.07	0.274
Carbon monoxide	CO	132.91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

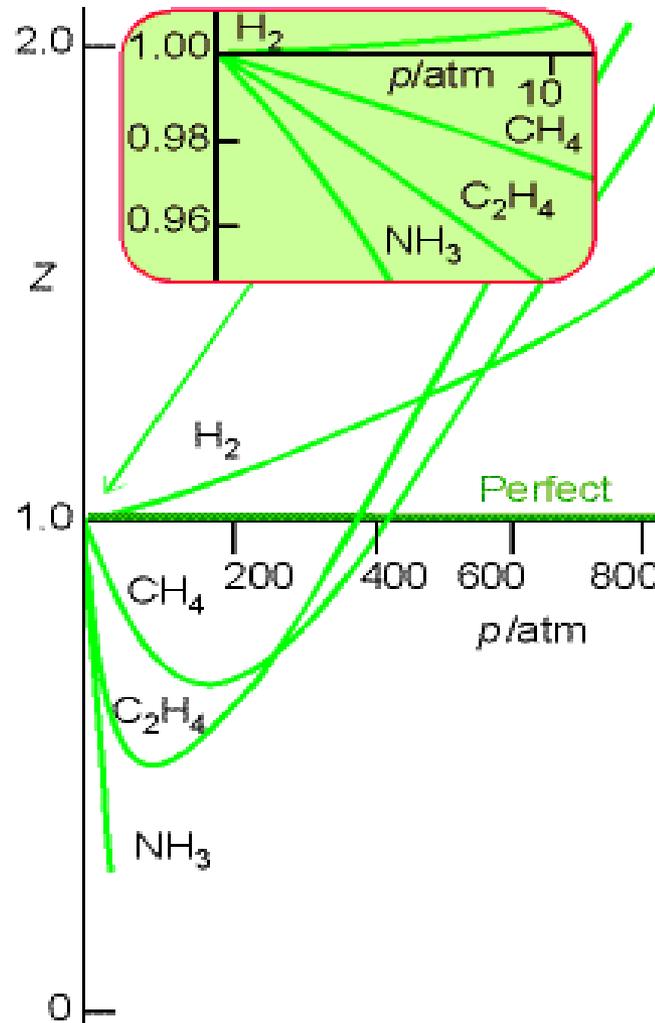


FATOR DE COMPRESSIBILIDADE (Z)

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

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

Z é uma medida do desvio da idealidade devido as interações moleculares



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**.

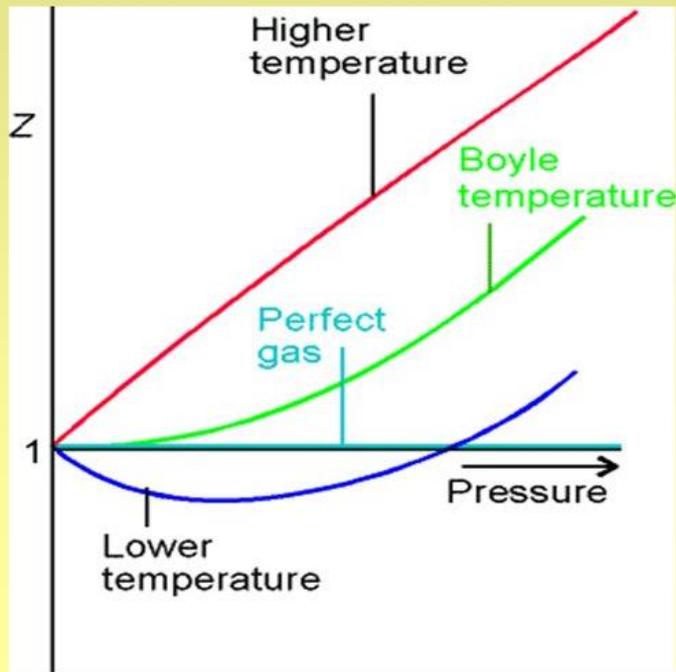
TEMPERATURA DE BOYLE PARA UM GÁS DE VAN DER WAALS

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

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

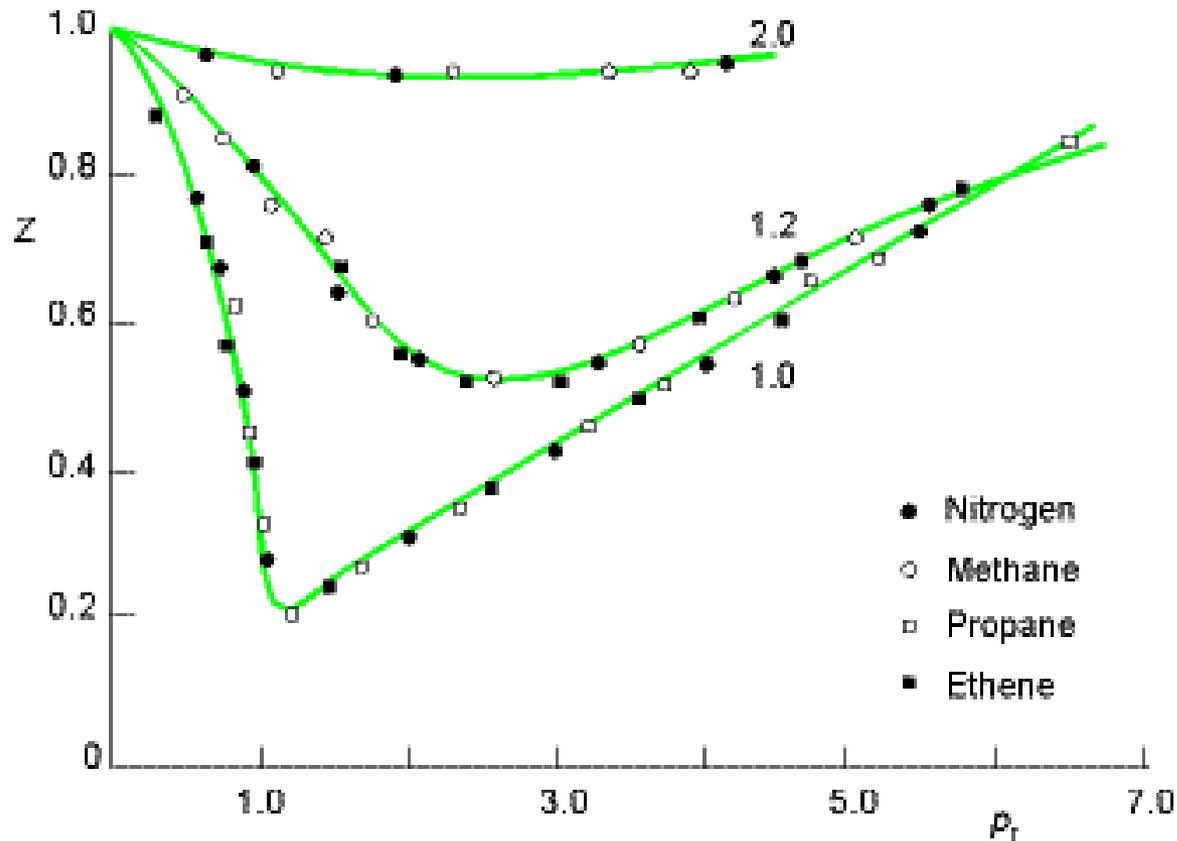
$$T_B = a/Rb$$

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 !!!