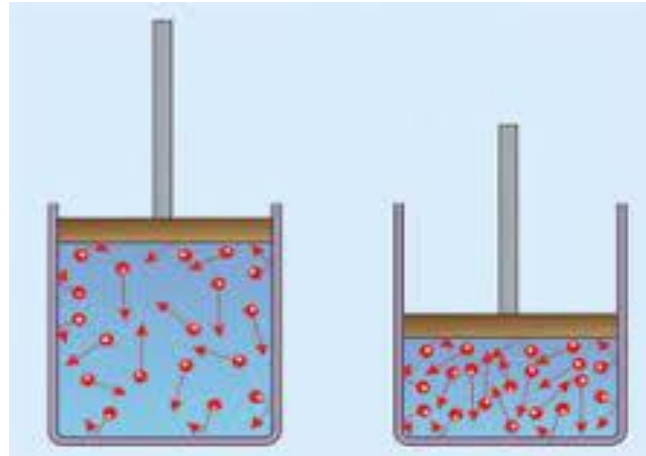


Aspectos Fenomenológicos de Gases,

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

$$PV = nRT$$

$$n = m / M$$

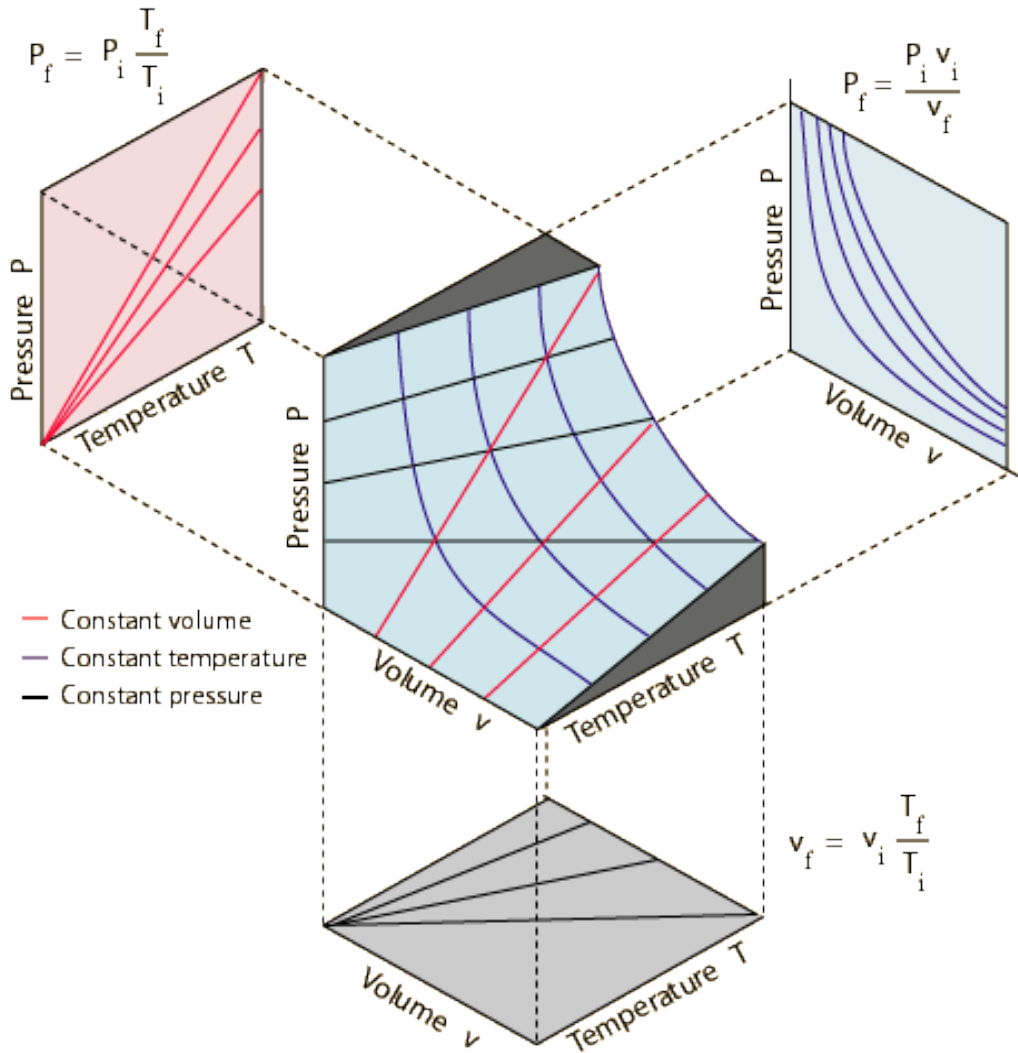
R = Constante dos Gases

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

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

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

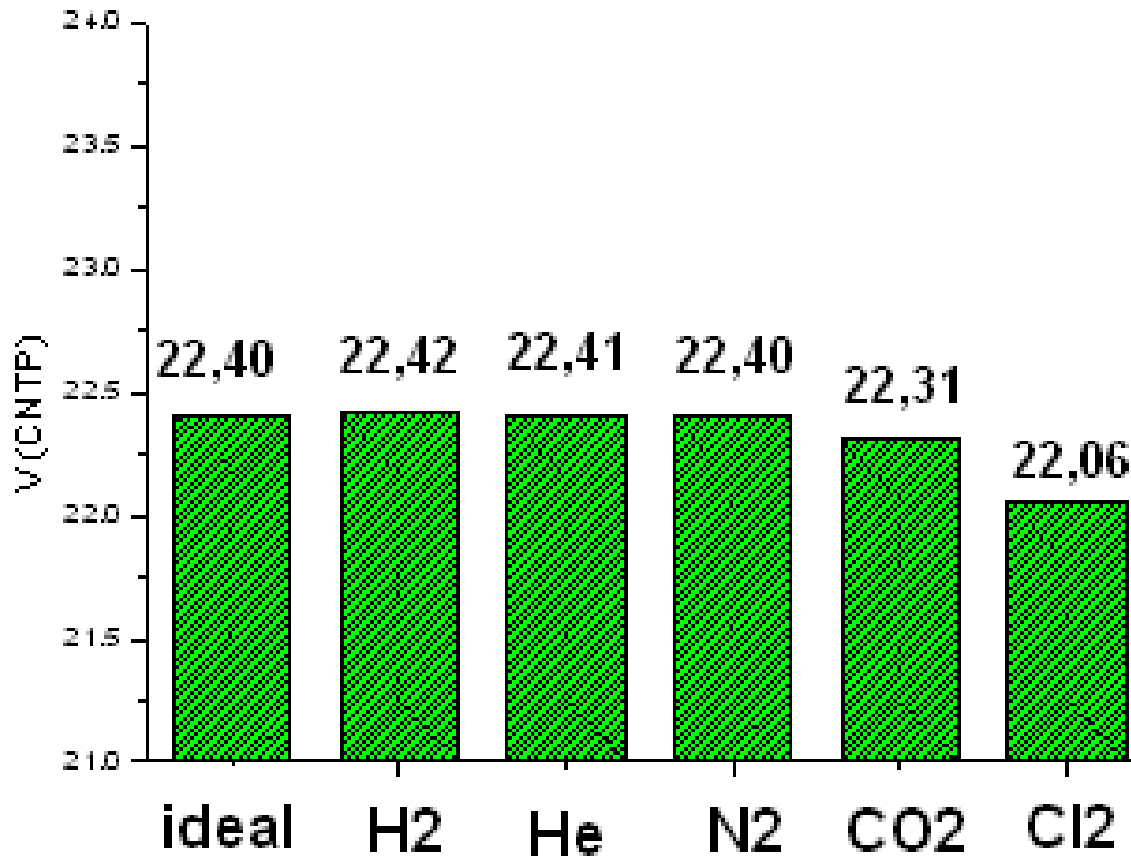
SUPERFÍCIE DE ESTADO – GÁS IDEAL



Relação entre estados 1,2

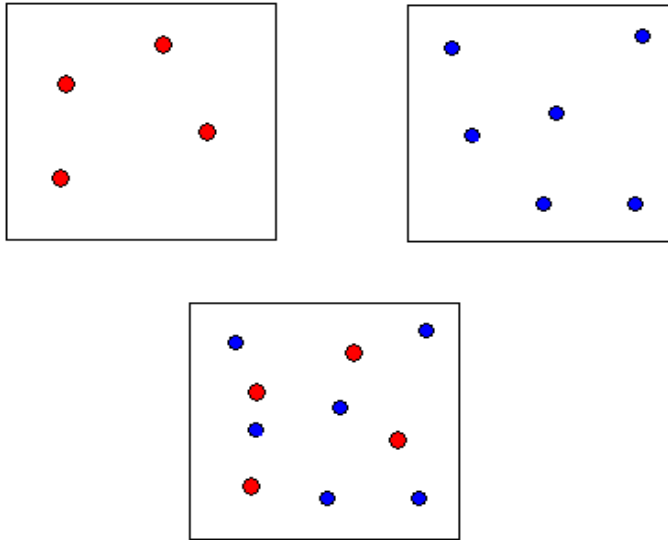
$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

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



Aumento da não idealidade

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!

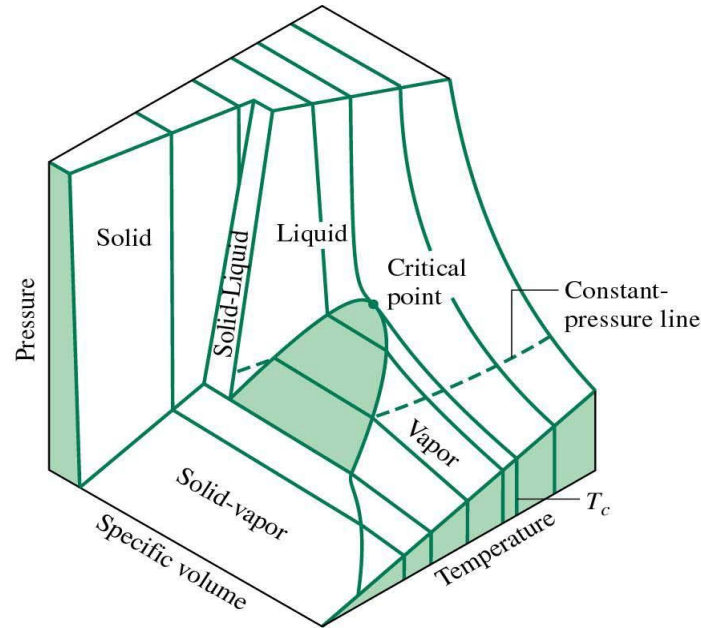
Em altas pressões e baixas temperaturas a equação de gás ideal falha.

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

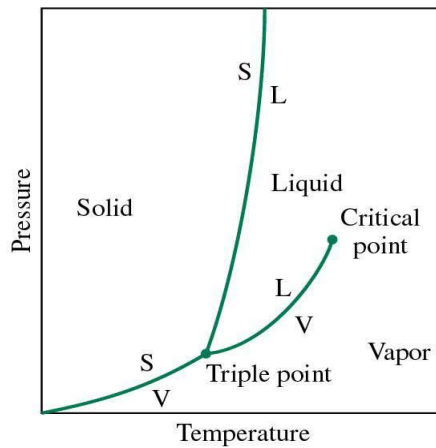
Gases reais podem ser liquefeitos!!!

O que está sendo esquecido ?
Como resolver o problema ?

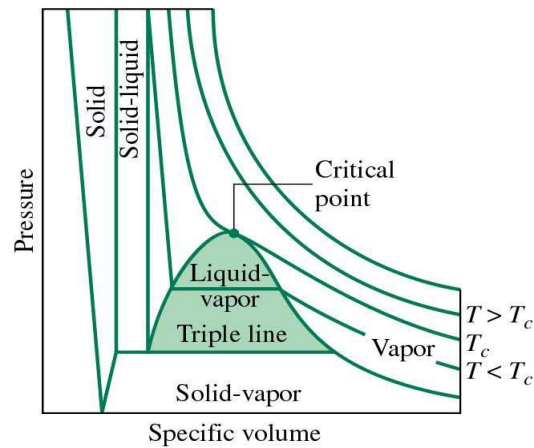
INTERAÇÕES MOLECULARES SÃO RESPONSÁVEIS PELA PRESENÇA DOS ESTADOS CONDENSADOS LÍQUIDO E SÓLIDO E TAMBÉM EM DESVIOS DE IDEALIDADE EM GASES



(a)



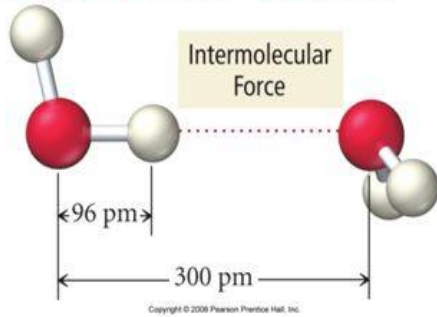
(b)



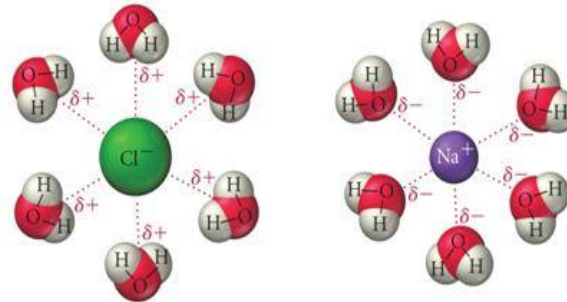
(c)

REPRESENTAÇÃO DE INTERAÇÕES

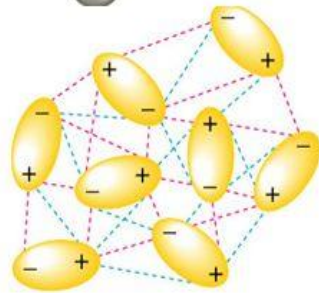
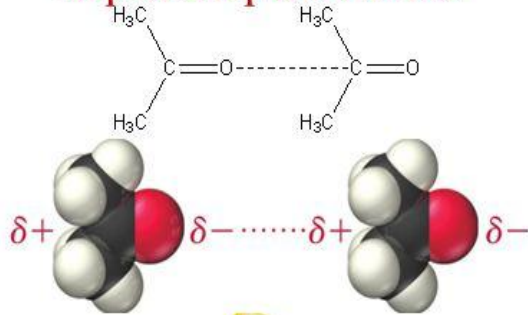
Intermolecular Forces



Ion-Dipole Forces

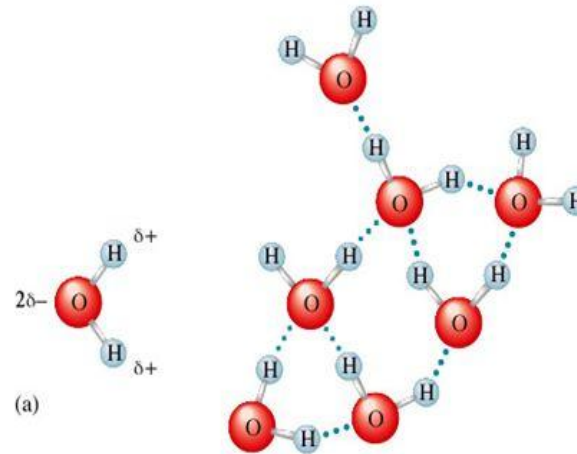
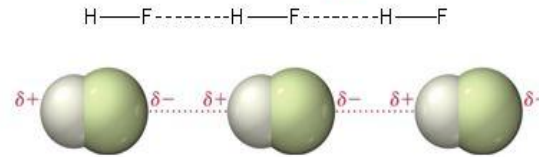


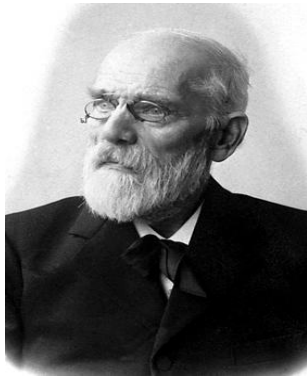
Dipole-Dipole Forces



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

H-Bonding





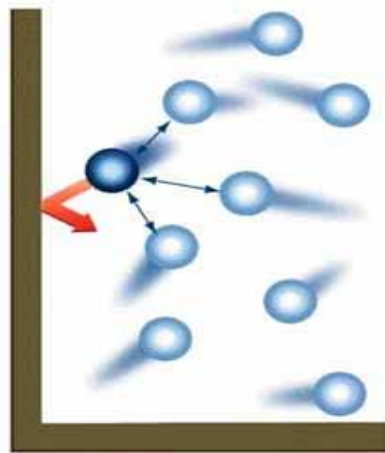
CORREÇÕES PARA A EQUAÇÃO DE GÁS IDEAL MODELO DE GÁS DE VAN DER WAALS

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

$$V = V_i + nb$$

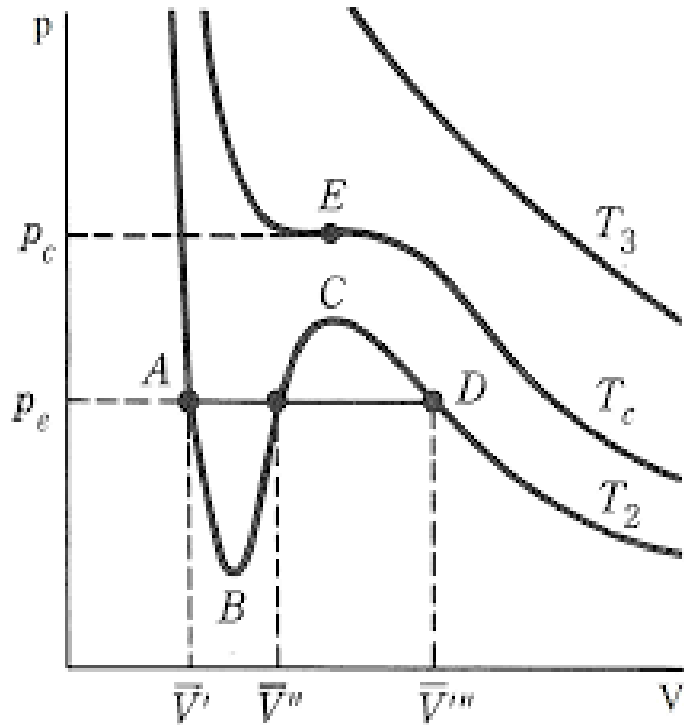
Correção em pressão: Pressão = Pressão ideal – termo de
pressão associado as forças atrativas

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



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 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

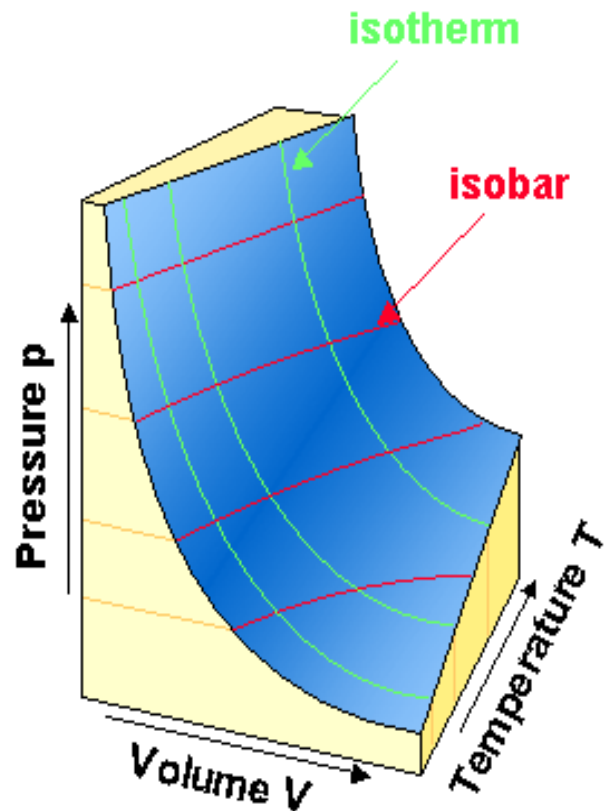
Coordenadas CRÍTICAS

TABLE 7.2 Critical Constants of Selected Substances

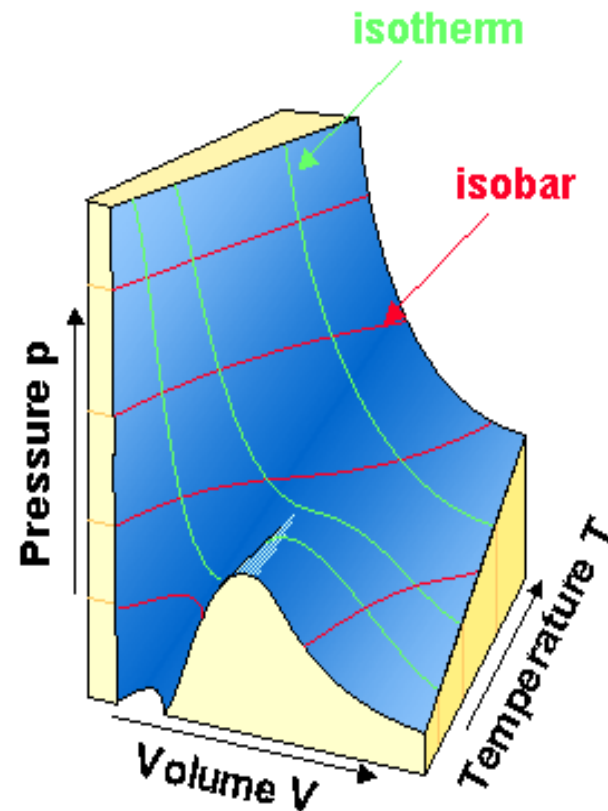
Substance	Formula	T_c (K)	P_c (bar)	$10^3 V_c$ (L)	$z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$
Ammonia	NH ₃	405.40	113.53	72.47	0.244
Argon	Ar	150.86	48.98	74.57	0.291
Benzene	C ₆ H ₆	562.05	48.95	256.00	0.268
Bromine	Br ₂	588.00	103.40	127.00	0.268
Carbon dioxide	CO ₂	304.13	73.75	94.07	0.274
Carbon monoxide	CO	132.91	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



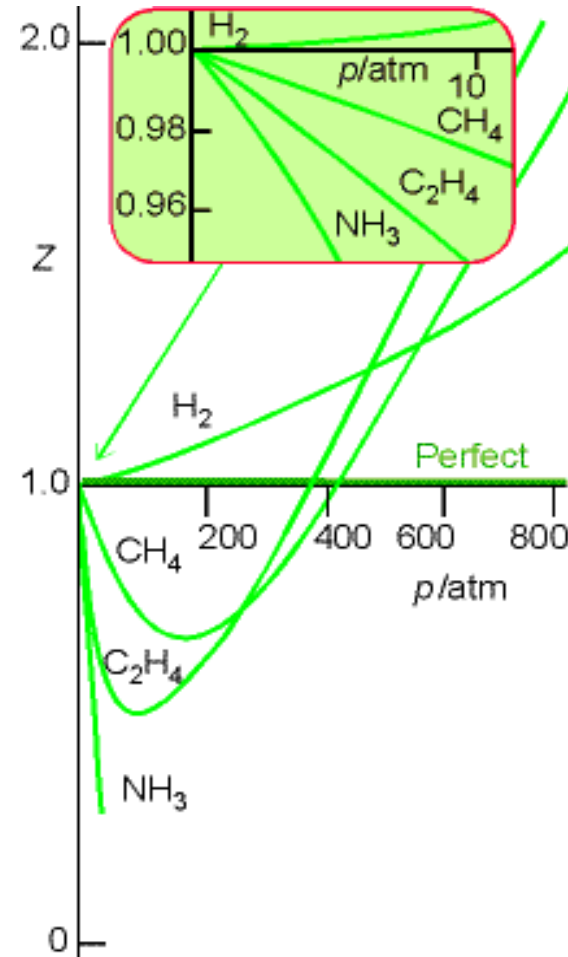
van der Waals gas



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

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



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**.

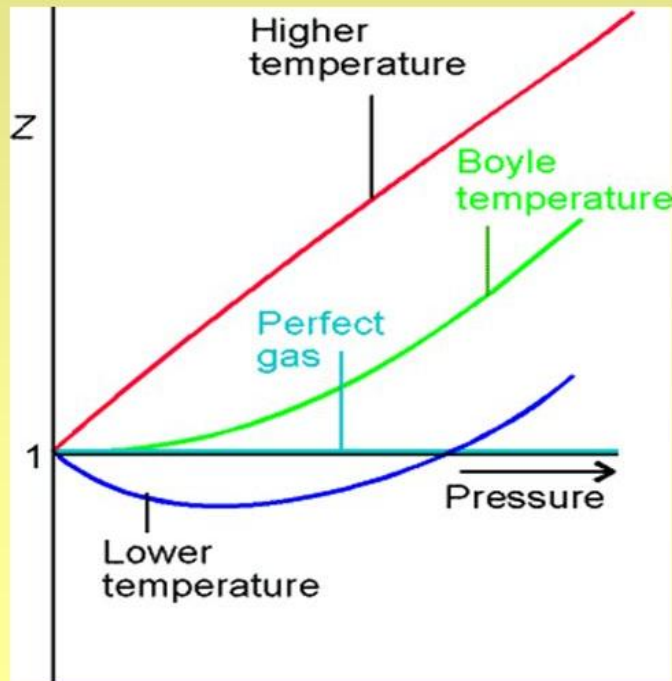
TEMPERATURA DE BOYLE PARA UM GÁS DE VAN DER WAALS

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

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

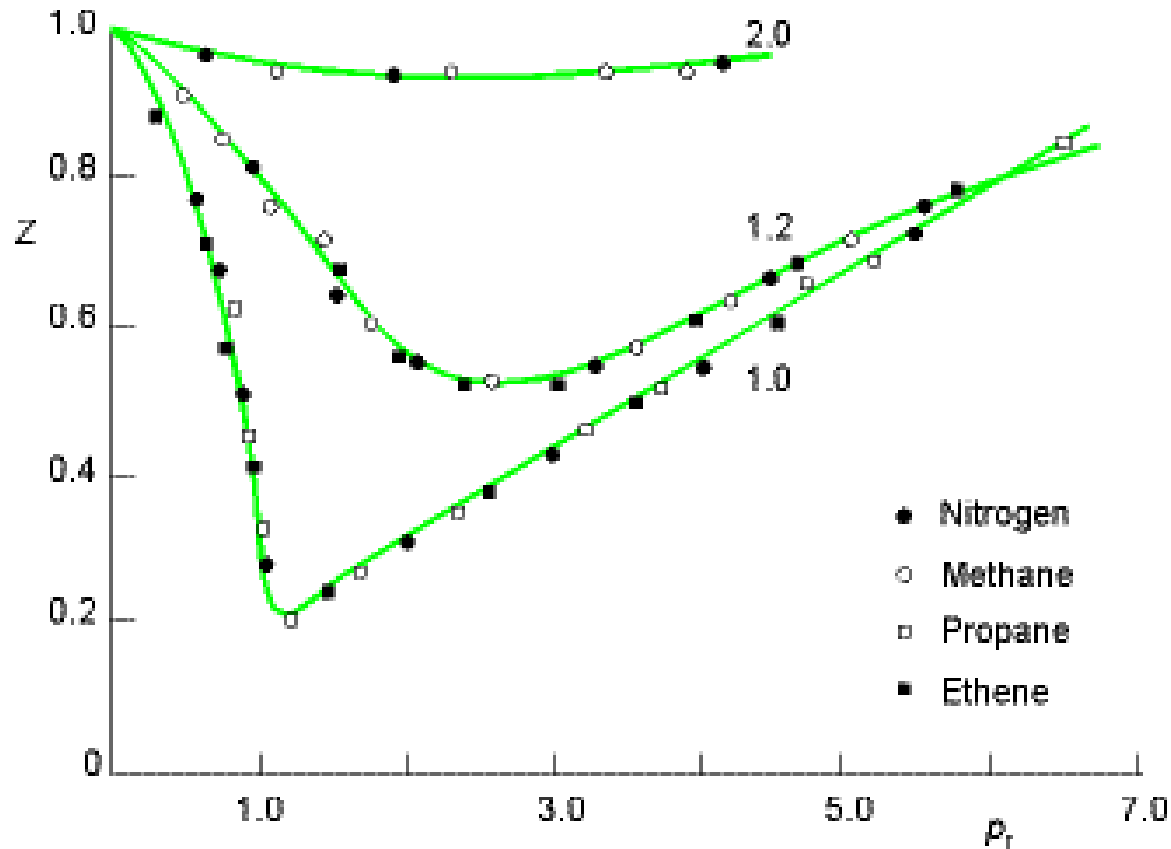
$$T_B = a/Rb$$

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 !!!