

Universidade de São Paulo
Instituto de Química

Prof. Dr. Thiago C. Correra

Gases reais – desvios do modelo de gás ideal

Verificando o modelo

$$P = \frac{nN_A m \langle v_y^2 \rangle}{V}$$

Como a velocidade é aleatória em todas as direções: $P \propto \frac{nm \langle v^2 \rangle}{V}$

Como a energia cinética é dada por: $E_c = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle$

$$P \propto \frac{nE_c}{V}$$

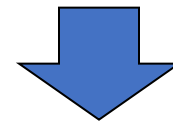
Temperatura é a medida da agitação das espécies!

$$P \propto \frac{nT}{V}$$

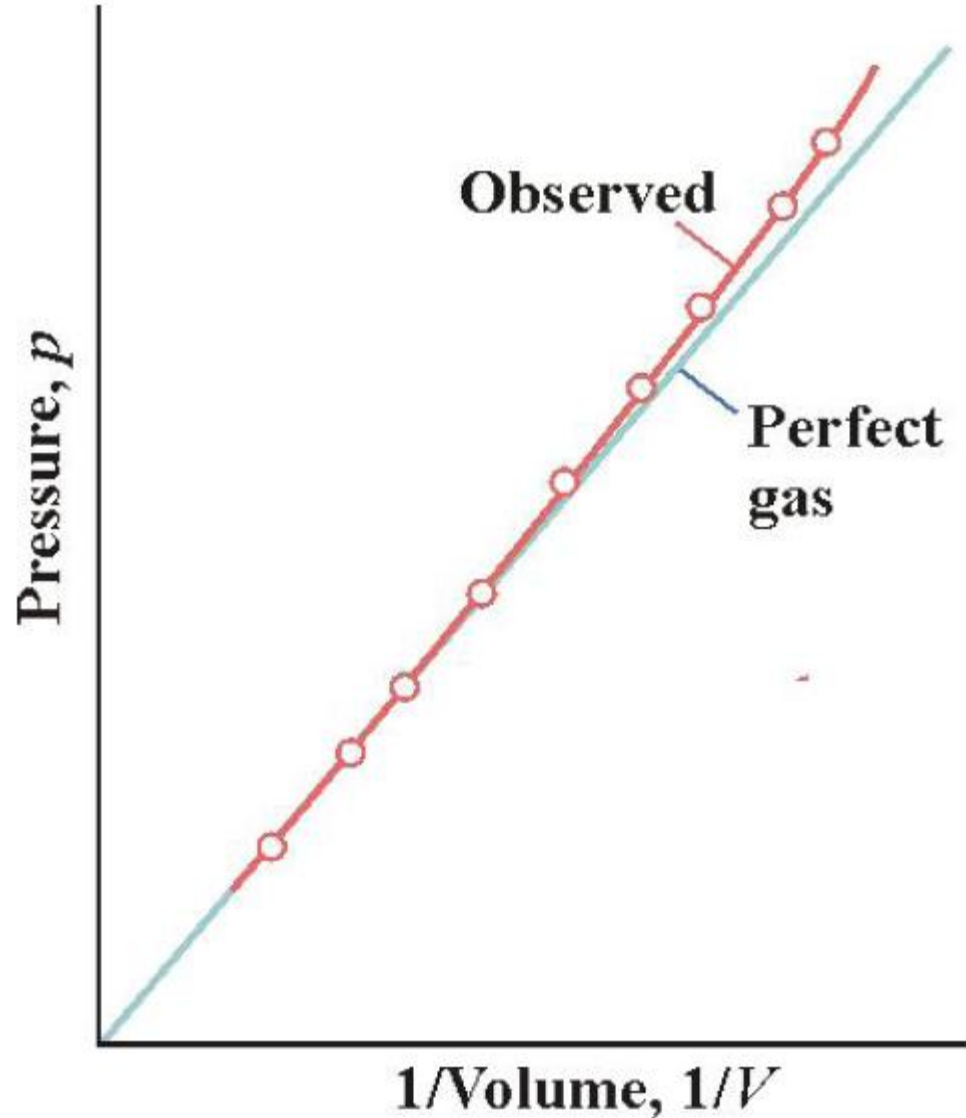
Lei limite

$$PV = nRT$$

Valido no limite onde
o gás **real** se
aproxima de um gás
ideal: $P \rightarrow 0$



É possível criar um modelo
válido para gás real?



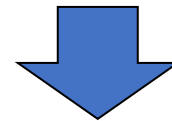
Usando um gás qualquer como ideal

Gas ideal

- Partículas pontuais em movimento aleatório
- Partículas e paredes só interagem durante o choque
- Aumento de temperatura causa aumento da velocidade das partículas do gás

Gas qualquer como ideal

- Utilizar um gás monoatômico (Ar, Xe)
- Espécie com baixa interação intermolecular
- Baixa pressão e alta temperatura



Verificar para um gás em regime de gás **ideal**

Usando um gás qualquer como ideal

Gas ideal

- Partículas pontuais em movimento aleatório
- Partículas e paredes só interagem durante o choque
- Aumento de temperatura causa aumento da velocidade das partículas do gás


Gas qualquer como ideal

- Utilizar um gás monoatômico (Ar, Xe)
- Espécie com baixa interação intermolecular
- Baixa pressão e alta temperatura



E se o gás for poliatômico, polar e estiver em alta pressão e baixa temperatura?

Forças intermoleculares

Alcunha	Interações	V(r)	Energia típica/ kJ mol ⁻¹
	Íon-Íon	$\frac{(ze)_1(ze)_2}{4\pi\epsilon_0 r}$	250
	Íon-dipolo	$\frac{(ze)_1\mu_2\cos\phi}{4\pi\epsilon_0 r^2}$	15
Van der Waals	Keesom	$-\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2\mu_2^2}{4\pi\epsilon_0 k_b T r^6}$	2
	Debye	$-\frac{\mu_1^2\alpha'_2}{4\pi\epsilon_0 r^6}$	2
	London	$-\frac{3}{2} \frac{\alpha'_1\alpha'_2}{r^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}$	1-2
Ligação Hidrogênio	A-H----B A e B eletronegativos		2-160 (21 para H ₂ O)

Forças repulsivas

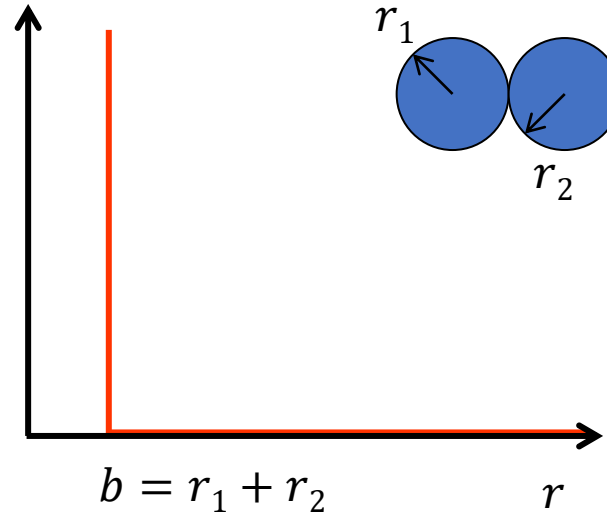
Esferas rígidas

$$V = \infty, \text{ se } b \leq r_1 + r_2,$$

$$V = 0, \text{ se } b > r_1 + r_2,$$

$$(P + a/Vm^2)(Vm - b) = RT$$

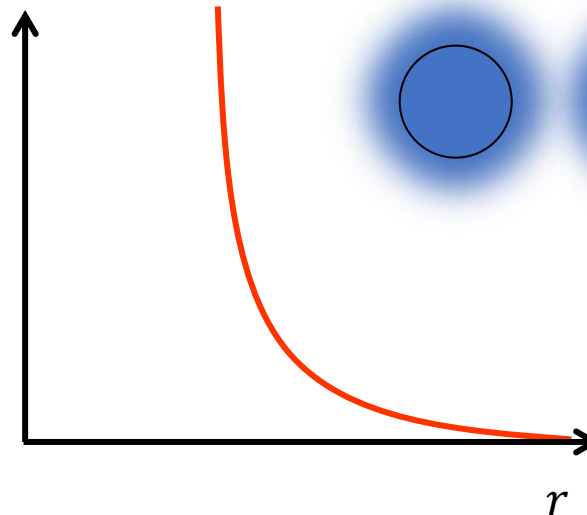
$$V_m = \frac{RT}{P + a/Vm^2} + b \quad \lim_{P \rightarrow \infty} V_m = b$$



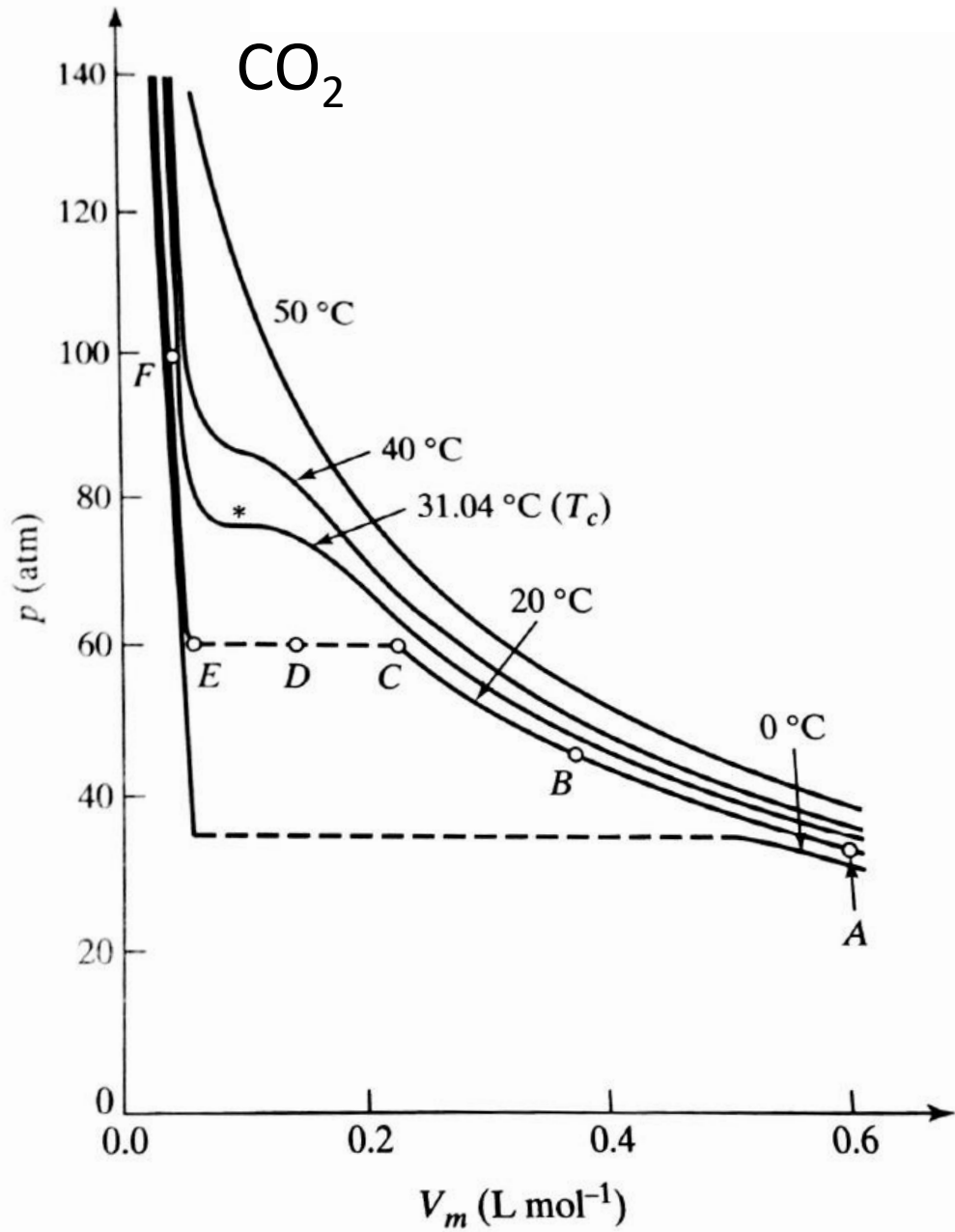
Nuvem difusa

$$V \propto \frac{1}{r^{12}}$$

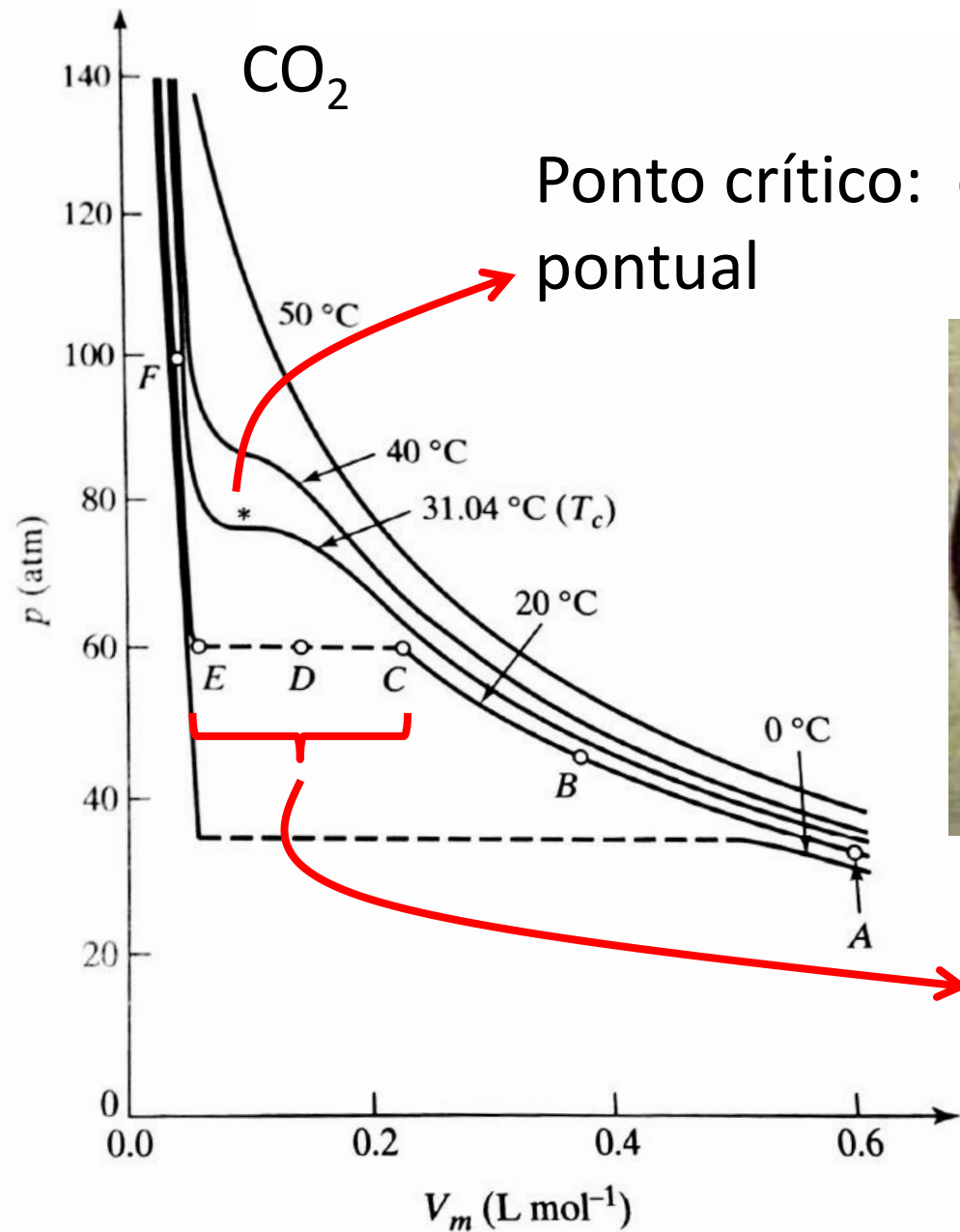
$$V \propto e^{r/r_0}$$



Gases reais



Gases reais



Quando T diminui, CO_2 condensa e o V_m decresce imediatamente

Gases reais

Se $PV_m = RT$ não funciona, podemos corrigir essa equação somando alguma constante

$$PV_m = RT \Rightarrow P = RT \left(\frac{1}{V_m} \right)$$

Para um gás real:

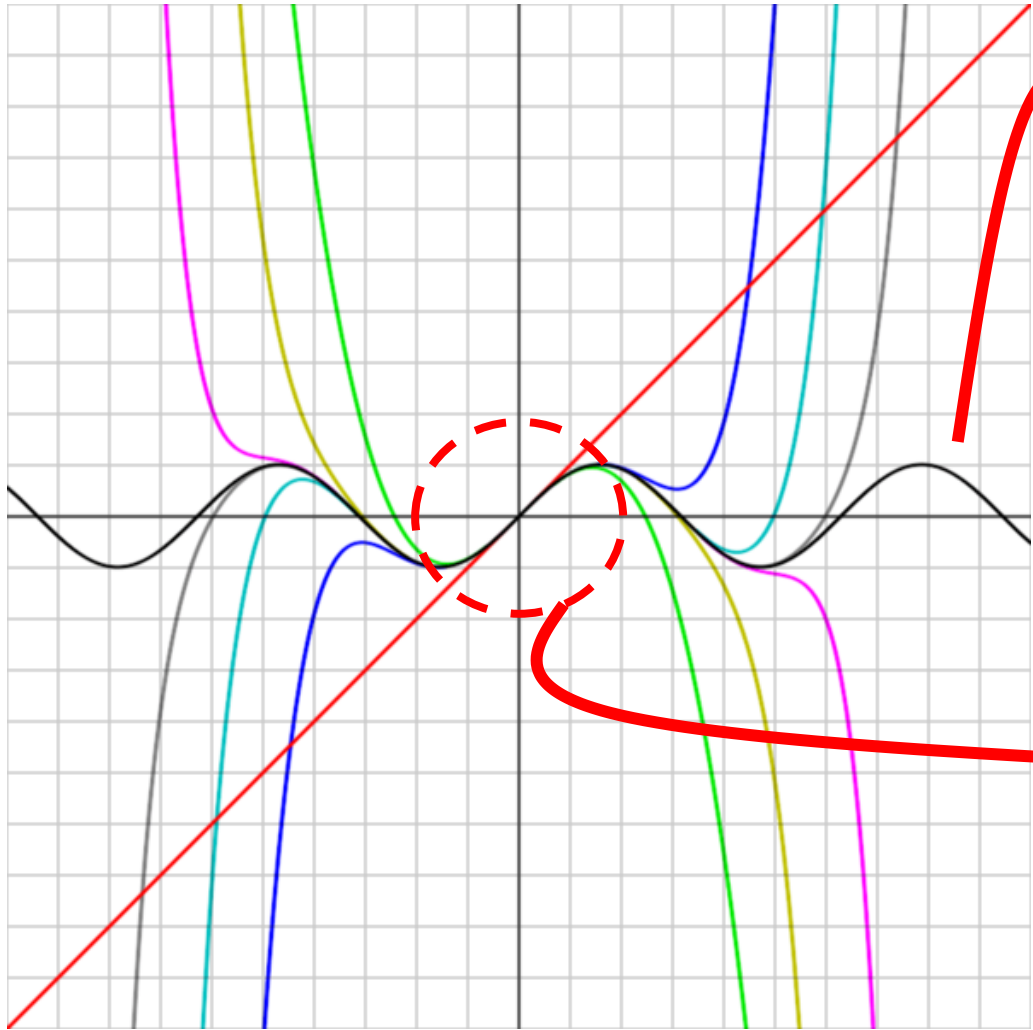
$$P = RT \left(\frac{1}{V_m} + \phi \right), \text{ onde } \phi \text{ é o que tem que ser}$$



Matematicamente podemos fazer uma expansão em série em $\frac{1}{V_m}$ e achar um conjunto de coeficientes ϕ_i

Expansão em série

$$f(x) = f(a)(x-a)^0 + \frac{f'(a)(x-a)^1}{1!} + \frac{f''(a)(x-a)^2}{2!} + \dots + \frac{f^{(n)}(a)(x-a)^n}{n!}$$



$$f(x) = \text{sen}(x)$$

$$f(x) \cong x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots$$

Bom resultado próximo de $x = 0$

Equação do Virial

Série de potencias em V_m

$$P = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{C_2(T)}{V_m^2} + \frac{C_3(T)}{V_m^3} + \dots + \frac{C_n(T)}{V_m^n} \right)$$

Normalmente truncamos no **segundo coeficiente virial**

$$P = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{C_2(T)}{V_m^2} \right) \quad \text{Se } V_m \rightarrow \infty, \text{ comportamento se aproxima de ideal?}$$

Se Virial funciona, qual seu significado físico?

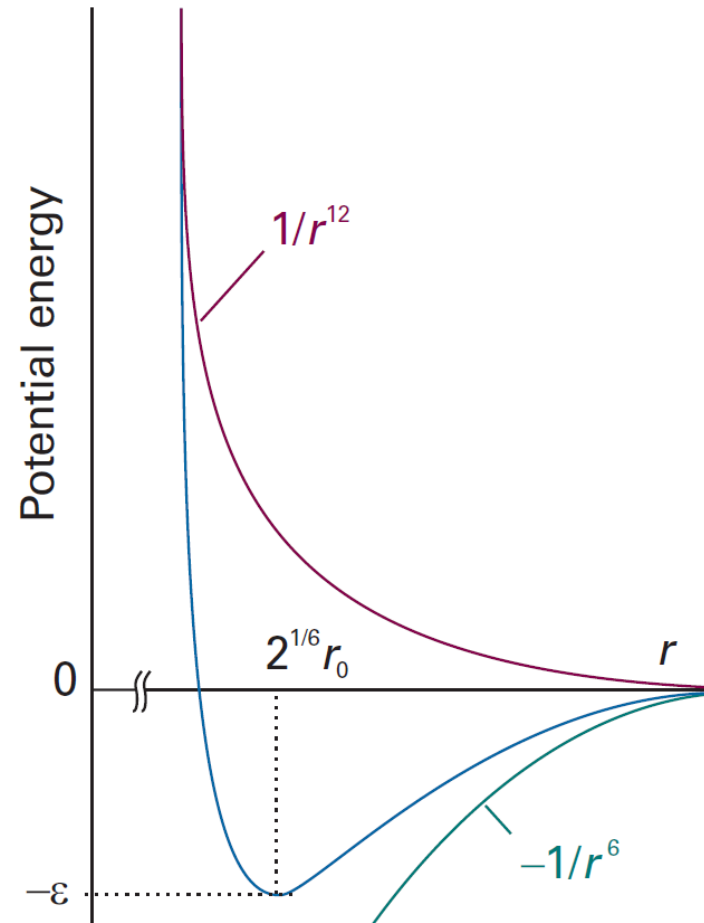
Por construção, nenhum!

Mas nenhum significado mesmo?

Como $[V_m^2] = m^6$

$$P = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{C_2(T)}{V_m^2} \right)$$

Segundo termo varia com m^{-6}
assim como termo atrativo das
forças intermoleculares



Cada espécie tem seu próprio conjunto de coeficientes

Alguns exemplos

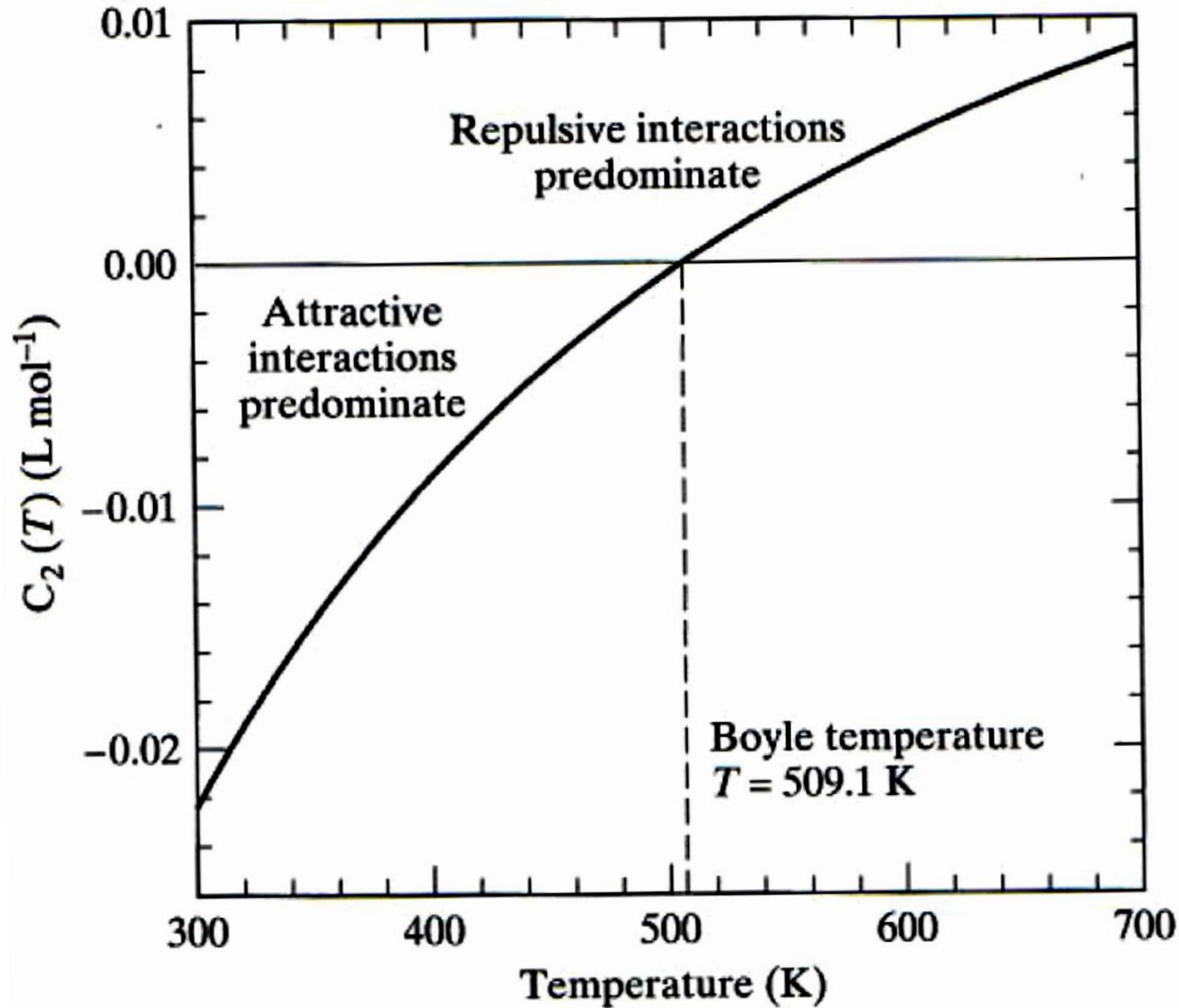
Table 1C.1* Second virial coefficients, $B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$

	Temperature	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO ₂	-149.7	-12.4
N ₂	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

* More values are given in the *Resource section*.

O que indica o sinal negativo nesses coeficientes?

Temperatura de Boyle



$$P = RT \left(\frac{1}{V_m} + \frac{C_2(T)}{V_m^2} \right)$$

Equação de VDW

Van der Waals

$$(P + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$$

Se $a \rightarrow 0$ e $b \rightarrow 0$ a equação se resume a do gás ideal

$$P = \frac{RT}{(V_m - b)} - \frac{a}{V_m^2} \quad V_m = \frac{RT}{(P + a/V_m^2)} + b$$

a varia com m^{-6}

termo atrativo das forças
intermoleculares

$$\lim_{P \rightarrow \infty} V_m = b$$

b se relaciona com
volume molecular

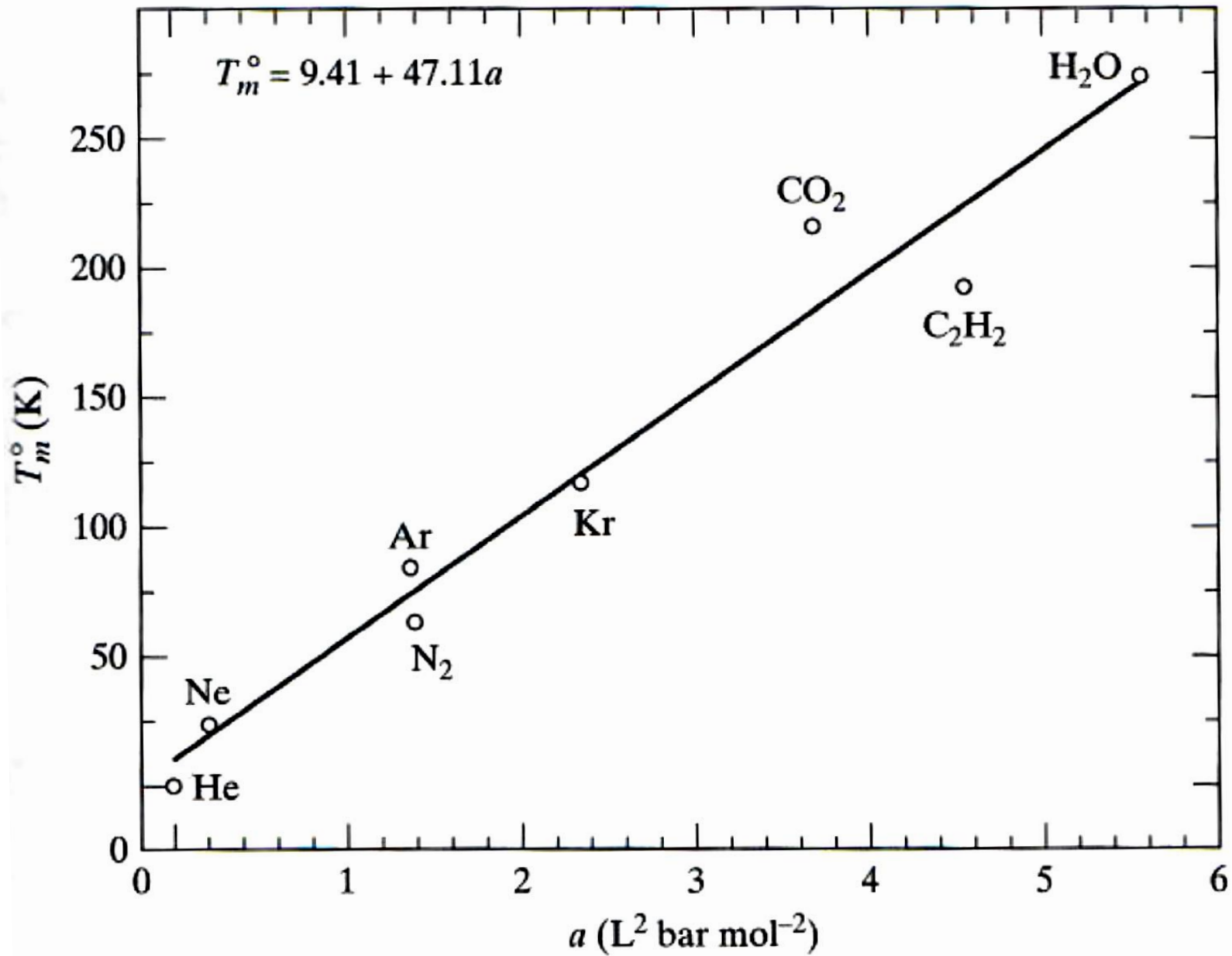
Alguns exemplos

Table 1.1 van der Waals parameters

Gas	b (L mol ⁻¹)	a (L ² bar mol ⁻²)
He	0.0238	0.0346
Ne	0.01672	0.208
Ar	0.03201	1.355
Kr	0.0396	2.325
Acetylene	0.0522	4.516
N ₂	0.0387	1.37
H ₂ O	0.03049	5.537
CO ₂	0.04286	3.658

Source: *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997–98

Correlação de a com $T_{fusão}$



Fator de compressibilidade

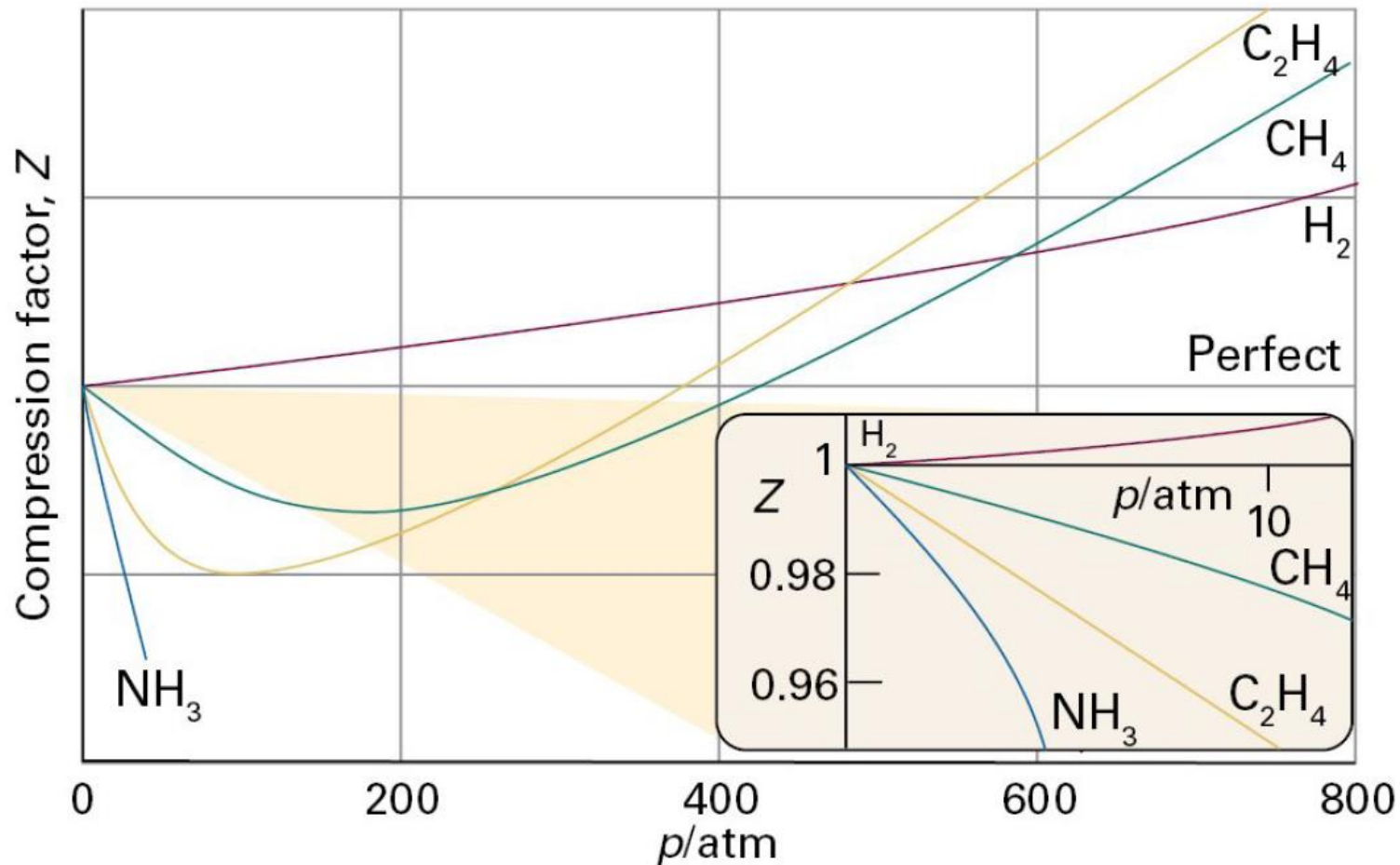
$$Z = \frac{V_m}{V_m^o}$$

Mede desvio da idealidade (real/ideal)

$$PV_m^o = RT$$

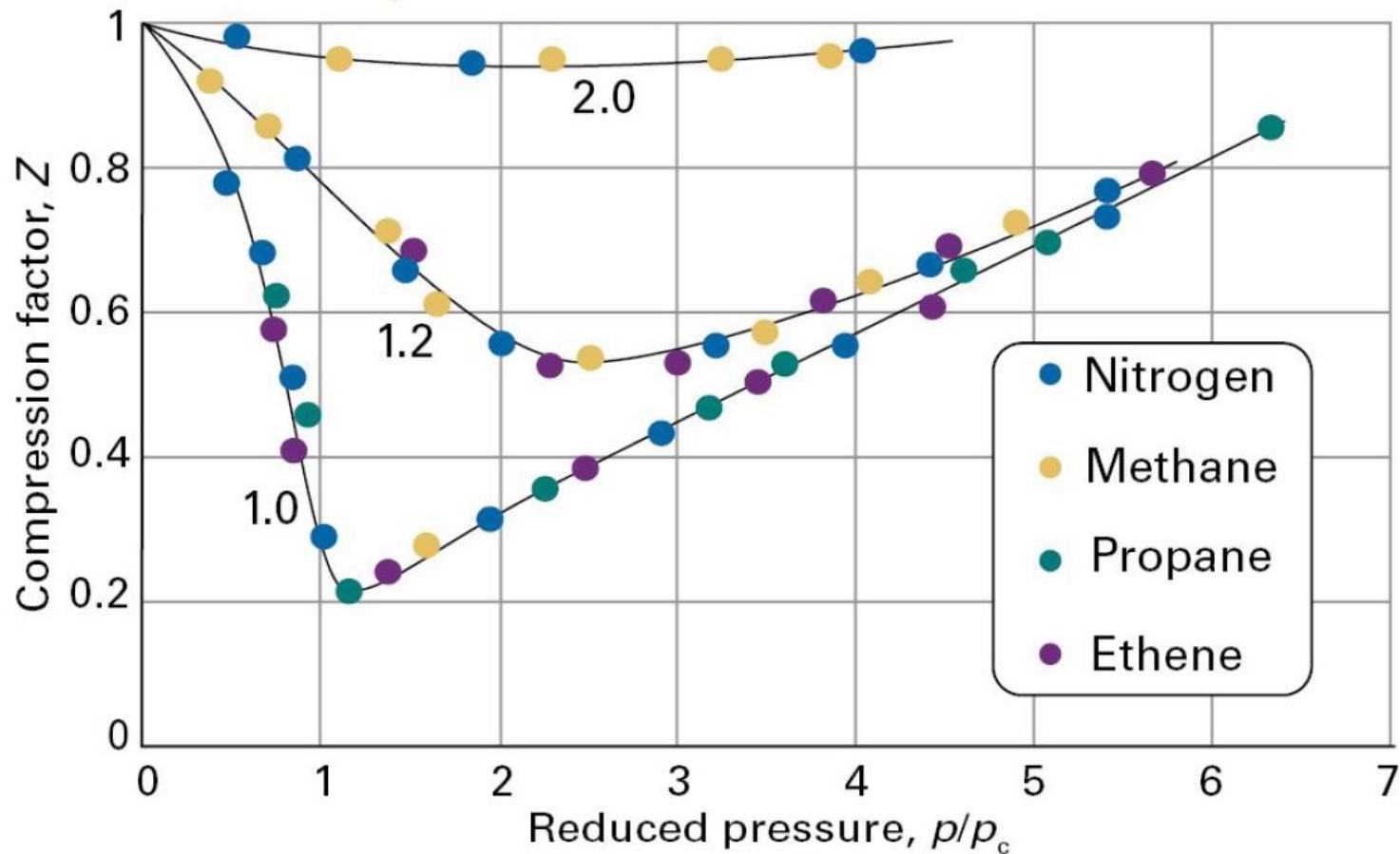
$$V_m^o = \frac{RT}{P}$$

$$Z = \frac{V_m P}{RT}$$



Lei dos estados correspondentes

$$V_r = \frac{V_m}{V_c}, P_r = \frac{P}{P_c}, T_r = \frac{T}{T_c}$$



Constantes críticas

Table 1C.2* Critical constants of gases

	p_c/atm	$V_c/(\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1})$	T_c/K	Z_c	T_B/K
Ar	48.0	75.3	150.7	0.292	411.5
CO ₂	72.9	94.0	304.2	0.274	714.8
He	2.26	57.8	5.2	0.305	22.64
O ₂	50.14	78.0	154.8	0.308	405.9

* More values are given in the *Resource section*.

$$V_r = \frac{V_m}{V_c}, P_r = \frac{P}{P_c}, T_r = \frac{T}{T_c}$$

Algumas equações para gases não-ideais

$$RT = \left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) \quad \text{VDW}$$

$$RT = \left(P + \frac{a}{TV_m(V_m - b)} - \frac{c}{T^2V_m^3} \right) (V_m - b) \quad \text{Wohl}$$

$$RT = P(V_m - b) + \frac{a}{V_m(V_m + b)T^{\frac{1}{2}}} (V_m - b) \quad \text{Redlich-Kwong}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad \text{Peng-Robinson}$$