

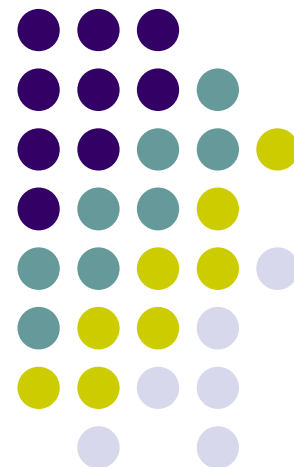


**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL**

FÍSICO-QUÍMICA

GASES REAIS

Professora : Elisângela Moraes



16/03/2012

GASES REAIS

DESVIOS DO COMPORTAMENTO IDEAL



Define-se Gás Ideal:

- a) termodinamicamente, como um gás cujas variáveis de estado estão relacionadas pela equação: $P \cdot V = n \cdot R \cdot T$ (Eq. 1);
- b) Cineticamente, como um gás cujas moléculas são inteiramente livres de atração e repulsão e possuem apenas energia cinética de translação.

O comportamento real é diferente do ideal principalmente quando ocorrem condições de *alta pressão e baixa temperatura*.

Se as medidas de pressão, volume molar e temperatura de um gás não confirmam a relação $P \cdot \vec{V} = R \cdot T$, dizemos que o gás desvia-se da idealidade.

GASES REAIS

DESVIOS DO COMPORTAMENTO IDEAL



O desvio de comportamento de um gás real, em relação ao de um gás ideal, pode ser expresso por meio de um fator empírico introduzido na equação dos gases ideais, chamado **fator de compressibilidade Z** (em função da T e P):

$$P \cdot V = Z \cdot n \cdot R \cdot T \text{ (Eq. 2)}$$

$$Z = \frac{P \cdot V}{n \cdot R \cdot T} = \frac{P \cdot V}{(P \cdot V)_{\text{ideal}}} = \frac{\overrightarrow{V}_{\text{real}}}{\overrightarrow{V}_{\text{ideal}}} \text{ (Eq. 3)}$$

Para o gás ideal, $Z=1$ e é independente da pressão e da temperatura.

Para os gases reais, $Z = Z(T,P)$ é uma função tanto da pressão como da temperatura.

GASES REAIS

DESVIOS DO COMPORTAMENTO IDEAL



Então:

- $Z = 1$ —————> Gás Ideal;
- $Z < 1$ —————> Gás mais compressível que o gás ideal;
- $Z > 1$ —————> Gás menos compressível que o gás ideal.

Para um gás perfeito $z = 1$ e seu afastamento da unidade indica o desvio do comportamento do gás real em relação ao gás ideal.

DIAGRAMA DE COMPRESSIBILIDADE

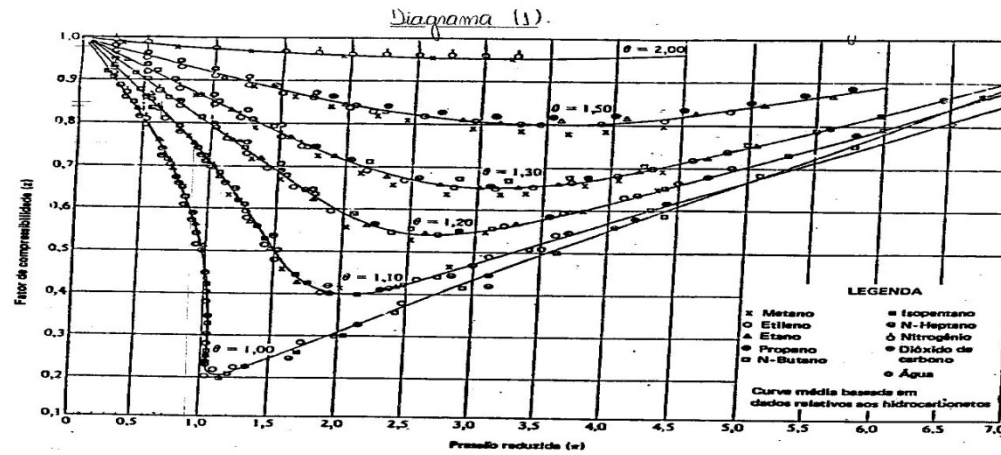
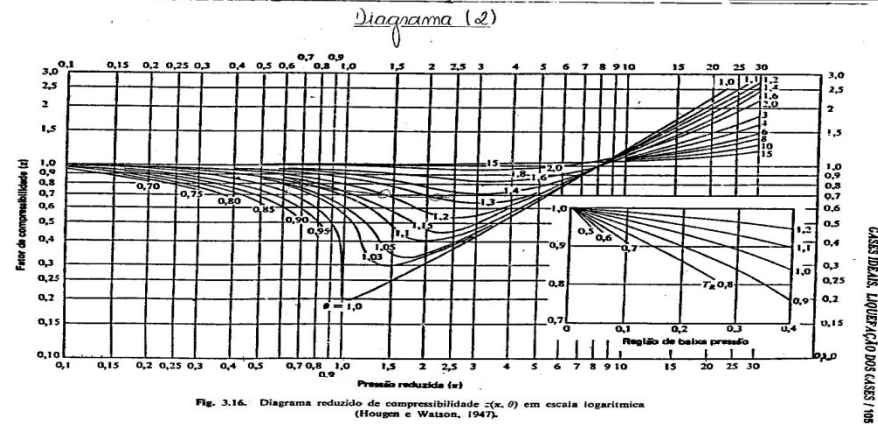


Fig. 3.15. Verificação da Lei dos Estados Correspondentes (Gouq-Jen Su, 1946).



DIAGRAMA DE COMPRESSIBILIDADE



GASES REAIS



Exemplo 1.: Dois gases na mesma temperatura reduzida e sob a mesma pressão reduzida estão em estados correspondentes. Pela lei dos estados correspondentes, eles devem ocupar o mesmo volume reduzido.

Argônio à 302 K e sob 16 atm ($P_c=48$ atm) ($T_c=151$ K)

Metano à 381 K e sob 15,3 atm ($P_c=45,8$ atm) ($T_c=190,7$ K)

Cálculo de π e θ , para depois calcular o fator de compressibilidade (Z).

GASES REAIS – Caso 1 (Temos θ e π)



Um vaso de 100 L de volume contém metano à pressão de 200 atm e à temperatura de 25°C. Calcule a quantidade de gás que deve ser removido do cilindro para que a pressão diminua para 50 atm à mesma temperatura.

Dados: $T_c = -82,5^\circ\text{C}$; $P_c = 45,8$ atm

GASES REAIS – Caso 2 (não temos a pressão “P”)

Um vaso de 58,72 mL de volume contém um mol de uma mistura de gases metano e hidrogênio, que contém 33,1 volumes por cento de metano à temperatura de 0°C. Usando o diagrama generalizando de compressibilidade calcule a pressão do gás no vaso se as constantes críticas de metano são $P_c = 45,8$ atm e $T_c = -82,5^\circ\text{C}$ e do hidrogênio são $P_c = 12,8$ atm e $T_c = -239,9^\circ\text{C}$.

Obs: O diagrama generalizado de compressibilidade quando for usado para gases leves como H₂, He e Ne deve, para o cálculo de π e θ , seguir as correções:

$$\pi = (P_{\text{atm}})/(P_c + 8 \text{ (atm)}) \text{ e } \theta = (T_k)/(T_c + 8 \text{ (K)})$$

GASES REAIS – Caso 3 (Temos P e não temos T)



$$P \cdot V = Z \cdot N \cdot R \cdot T$$

$$\theta = T/T_c$$

$$P \cdot V = Z \cdot N \cdot R \cdot T_c \cdot \theta$$

Logo:

$$Z = (P \cdot V) / (n \cdot R \cdot T_c \cdot \theta) \text{ ou } Z = \text{cte} / \theta \text{ (equação de uma curva)}$$

0,5 Kg de n-octano ocupa um volume de 5,5 L à 27 atm. Calcule a temperatura do n-octano utilizando o diagrama de compressibilidade.

$T_c = 296,0^\circ\text{C}$; $P_c = 24,6 \text{ atm}$

van der Waals (1870's)



Forças intermoleculares
(termo de atração)

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

Forma e volume
das moléculas
(termo de repulsão)

$V \rightarrow P \rightarrow \infty$

Modelo de esferas rígidas

**Legado de
van der Waals**

a e ***b*** (***específicos para cada substância***)

a : representa as forças de atração entre as moléculas

b : representa o volume das moléculas (co-volume)

➤ ***Existem forças que agem entre as moléculas***

➤ ***Moléculas têm tamanho/volume***

Exemplo envolvendo Van der Waals



Suponha que 10 mols de etano (C_2H_6) estejam confinados num vaso de 9,420L a 563K. Estime a pressão do gás empregando:

- A equação dos gases perfeitos,
- A equação de Van der Waals,
- O diagrama generalizado de compressibilidade.

Dados: constantes de Van der Waals ($a=5.562 \text{ L}^2\text{atm/mol}^2$ e $b=0,06380 \text{ L/mol}$)

Constantes críticas do etano: $T_c=562,7\text{K}$; $P_c=48,6 \text{ atm}$