



## AULA 02 - PROPRIEDADES DAS SUBSTÂNCIAS

“μὴ εἰκῆ περι τῶν μεγίστων συμβαλλόμεθα”

“Não conjecturemos em vão sobre as coisas mais importantes”

(Heráclito, Fragmentos DK 47)

### 1 Introito às Equações de Estado

Ao se considerar a hipótese atômica, um sistema material poderia ser definido classicamente a partir da posição e da velocidade de cada núcleo para cada eixo cartesiano. Sendo  $N$  o número de núcleos, haveria  $6N$  coordenadas para definir o estado deste sistema. Considerando, *exempli gratia*, um gás monoatômico, para 1 mol deste sistema, haveria  $\approx 1.2 \times 10^{24}$  coordenadas para definir completamente o estado microscópico deste sistema.

É precisamente esta dificuldade devido ao imenso número de coordenadas que dá à generalidade da termodinâmica clássica uma posição de relevo nas ciências da natureza.

Em termos macroscópicos, pode-se medir apenas algumas variáveis que são médias temporais e espaciais daquilo que ocorre no nível atômico. A grande vantagem da termodinâmica clássica é prover um conjunto de princípios gerais que envolvem apenas algumas variáveis macroscópicas capazes de definir completamente o sistema estudado.

Para esta discussão, considerar-se-ão apenas sistemas simples, *id est*, sistemas homogêneos, compostos por apenas uma substância, sem presença de carga elétrica. As variáveis macroscópicas passíveis de medição que definem completamente o estado termodinâmico de um sistema simples são: volume  $V$ , pressão  $p$  e temperatura  $T$ . Assim, sendo possível escrever uma relação entre elas, bastaria medir duas delas para definir completamente o sistema. Esta relação é chamada **Equação de Estado** e, matematicamente, pode ser escrita como:

$$f(p, V, T) = 0 \tag{1}$$

Há um número considerável de modelos propostos com bases, às vezes físicas, e por vezes empíricas para a forma funcional desta função  $f(p, V, T)$ . Dentre eles, pode-se separar algumas classes de modelos. As duas

classes mais comuns são: **Equações cúbicas** e **Equações viriais**. Todavia, a equação de estado mais antiga e mais conhecida é a **Equação dos gases ideais**.

## 1.1 Equação dos gases ideais

Como visto no Ensino Médio, a equação de estado para gases ideais, advinda da junção das leis de Boyle, Gay-Lussac e Avogadro, pode ser escrita como:

$$pV = nRT \quad (2)$$

em que  $n$  é a quantidade de matéria expressa em mol e  $R$  é a constante dos gases cujo valor resulta da multiplicação entre o número de Avogadro ( $N_A = 6,0221413 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) e a constante de Boltzmann ( $k_B = 1.3806488 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ).

$$R = N_A k_B = 8,314 \text{ J/mol.K} = 0,008314 \text{ bar.m}^3/\text{kmol.K} = 0,0082 \text{ atm.L/mol.K} \quad (3)$$

Em termos do volume molar específico,  $v = V/n$ , a Equação (2) pode ser reescrita como:

$$p = \frac{RT}{v} \quad (4)$$

O comportamento expresso na Equação (4) pode ser observado na Figura 1.

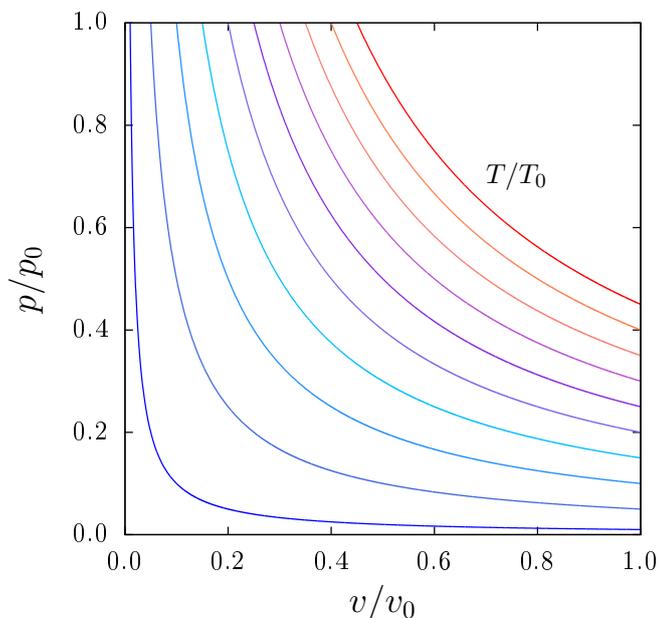


Figura 1: Comportamento hiperbólico das isothermas de gases ideais.

## 1.2 Equações cúbicas

Talvez não seja, mas deveria ser evidente que os gases reais não são ideais. E há uma gama considerável de dados experimentais que mostram desvios entre a realidade e a idealidade. Entretanto, a equação dos gases ideais ainda se aplica a uma série de condições e substâncias, além de ser o ponto de partida para qualquer desenvolvimento que intenda uma melhor descrição da natureza dos gases.

Uma das mais antigas contribuições no sentido de melhor predizer os gases reais é a **Equação de van der Waals**, proposta pelo próprio Johannes Diderik van der Waals em 1873, e que lhe rendeu o prêmio Nobel em 1910.

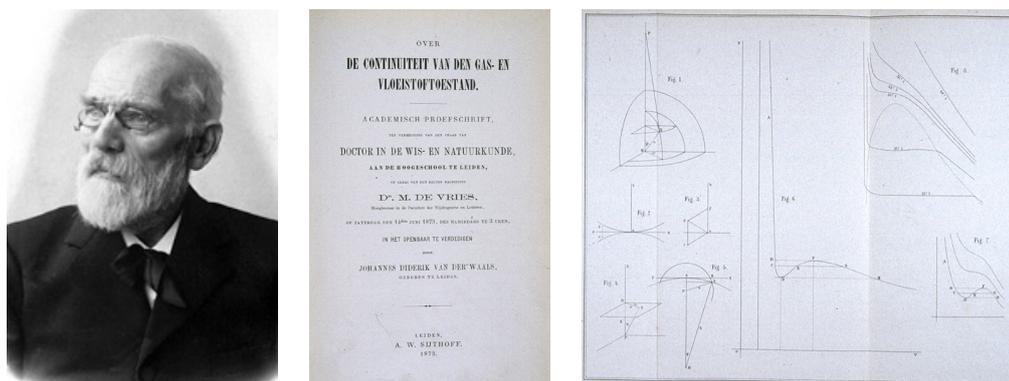


Figura 2: Lado Esquerdo: Retrato de J. D. van der Waals (1837-1923). Centro: Capa da tese de doutorado de van der Waals (1873). Lado direito: Página da tese contendo os gráficos com o resultado da equação proposta.

A equação de estado de van der Waals pode ser escrita como:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (5)$$

em que  $a$  é um parâmetro que se relaciona com a atração molecular originada por interação de dipolo elétrico e  $b$  está relacionado ao volume molar das moléculas que compõem o fluido.

Pode-se observar que, se  $a = 0$  e  $b = 0$ , a equação de van der Waals reduz-se a equação dos gases ideais. Uma das características mais importantes desta equação é o fato de ela ser cúbica com respeito ao volume, e, por consequência prever também uma região líquida. Esta foi a primeira equação de estado que permite observar uma transição de fases. Além disso, ela também permite prever o ponto crítico, acima do qual não é possível distinguir o fluido entre gás ou líquido e, portanto, denomina-se de fluido supercrítico quando nesta condição.

A Figura 3 apresenta as isotermas para a Equação (5).

Vale ressaltar que, sendo uma equação cúbica, a equação de van der Waals, na região de duas fases, possui três raízes reais. Porém apenas duas delas têm significado físico, pois inevitavelmente a outra raiz está em uma região na qual a equação de van der Waals desrespeita o critério de estabilidade termodinâmica. Por este

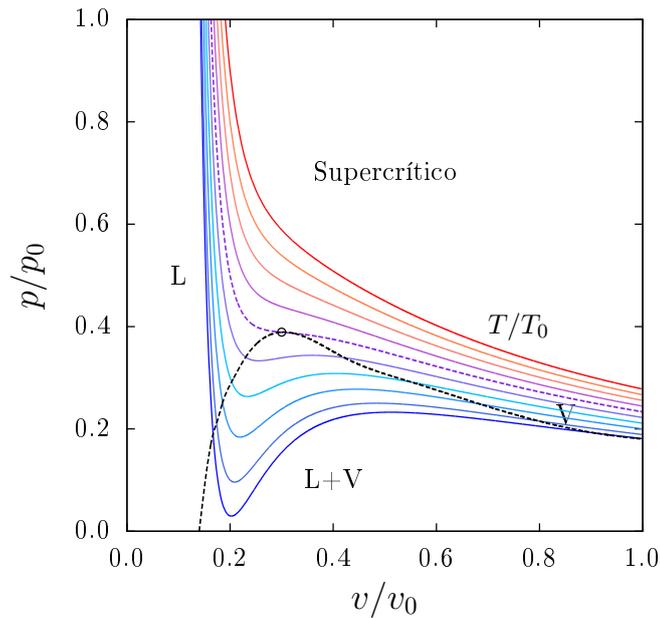


Figura 3: Comportamento cúbico das isothermas de van der Waals.

critério:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right) \leq 0 \tag{6}$$

Isto é, o volume nunca pode aumentar quando a pressão aumenta.

Além disso, na região do fluido supercrítico, a equação de van der Waals apresenta apenas uma raiz real e duas raízes complexas.

### 1.2.1 Raízes de equações cúbicas

Assim como no Ensino Fundamental e Médio foram aprendidos algoritmos para solução de equações do primeiro e segundo graus, há que se mencionar neste ponto que também para as equações cúbicas existe um algoritmo para encontrar as raízes.

O método que se irá apresentar foi desenvolvido por Niccolò Fontana Tartaglia (c.a. 1500-1557), que por questões de sigilo apresentou-o sob a forma de versos que mais tarde foram desvendados por Gerolamo Cardano (1501-1576). Por isso, é atribuído aos dois o método.

Suponha uma equação cúbica genérica:

$$ax^3 + bx^2 + cx + d = 0 \tag{7}$$

A primeira etapa do método consiste na redução da cúbica por uma transformação de Tschirnhaus tal que:

$$x = t - \frac{b}{3a} \quad (8)$$

Assim, a cúbica reduzida fica:

$$t^3 + pt + q = 0 \quad (9)$$

em que:

$$p = \frac{3ac - b^2}{3a^2} \quad (10)$$

$$q = \frac{2b^3 - 9abc + 27a^2d}{27a^3} \quad (11)$$

A segunda etapa é introduzir as variáveis  $u$  e  $v$  tal que:

$$t = u + v \quad (12)$$

com a condição de que:

$$3uv + p = 0 \quad (13)$$

Com isso, a equação cúbica reduzida fica:

$$u^3 + v^3 + q = 0 \quad (14)$$

E, pela Equação (13), tem-se que:

$$u^3v^3 = -\frac{p^3}{27} \quad (15)$$

Assim,  $u^3$  e  $v^3$  passam a ser raízes da equação quadrática:

$$z^2 + qz - \frac{p^3}{27} = 0 \quad (16)$$

Ergo, as raízes podem ser encontradas extraindo as raízes cúbicas da seguinte relação:

$$t = \sqrt[3]{-\frac{q}{2} + \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} + \sqrt[3]{-\frac{q}{2} - \sqrt{\frac{q^2}{4} + \frac{p^3}{27}}} \quad (17)$$

### 1.2.2 Determinação de $a$ e $b$ pelas propriedades críticas

Um modo de determinar os valores de  $a$  e  $b$  da equação de van der Waals pelas propriedades críticas é pela definição de que o ponto crítico está na inflexão da isoterma crítica:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0 \quad (18)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (19)$$

Portanto, para a equação de van der Waals:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = -\frac{RT_c}{(v_c - b)^2} + \frac{2a}{v_c^3} = 0 \quad (20)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = \frac{2RT_c}{(v_c - b)^3} - \frac{6a}{v_c^4} = 0 \quad (21)$$

Ergo, tem-se que:

$$a = \frac{9}{8}v_c RT_c \quad (22)$$

$$b = \frac{1}{3}v_c \quad (23)$$

### 1.2.3 Outras equações cúbicas

O último século viu florescer uma série de modificações à equação de van der Waals na tentativa de aprimorar a correlação com dados experimentais. Há de fato todo um campo de pesquisa para o desenvolvimento de equações cúbicas de estado. Além do aspecto científico, é necessário registrar que a indústria química tem se utilizado nas últimas décadas intensamente destas equações para o projeto e operação de seus processos.

As duas modificações mais famosas à equação de van der Waals são: a de Redlich-Kwong e a de Peng-Robinson.

Em 1949, Otto Redlich (1896-1978) e Joseph Neng Shun Kwong (1916-1998) propuseram a seguinte modificação à equação de van der Waals:

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{\sqrt{T}v(v - b)} \quad (24)$$

em que:

$$a = \frac{0.4275R^2T_c^{5/2}}{p_c} \quad (25)$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{p_c} \quad (26)$$

Já a equação Peng-Robinson, introduzida em 1976, pode ser escrita como:

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v^2 + 2bv - b^2} \quad (27)$$

em que:

$$a = \frac{0.457235R^2T_c^2}{p_c} \quad (28)$$

$$b = \frac{0.077796RT_c}{p_c} \quad (29)$$

$$\alpha = \left( 1 + \kappa \left( 1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}} \right) \right)^2 \quad (30)$$

$$\kappa = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (31)$$

em que  $\omega$  é o fator acêntrico que depende da substância.

### 1.3 Equações viriais

Outra classe de equação de estado muito usual é a de equações viriais. Esta classe de equações assume a hipótese de que o potencial de interação entre os núcleos que compõe o sistema pode ser dividido em contribuições devidas às interações de dois corpos, três corpos, quatro corpos e assim por diante.

A expressão matemática característica para um equação de estado deste tipo pode ser escrita como:

$$p = \frac{RT}{v} + \frac{BRT}{v^2} + \frac{CRT}{v^3} + \frac{DRT}{v^4} + \dots \quad (32)$$

em que  $B$  é o segundo coeficiente virial,  $C$  é o terceiro e  $D$  é o quarto.

### 1.3.1 Fator de compressibilidade, $Z$

É comum encontrar na literatura dedicada a este respeito as equações de estado escritas em termos do fator de compressibilidade,  $Z$ , que pode ser definido como:

$$Z = \frac{pv}{RT} \quad (33)$$

Assim, se  $Z = 1$ , trata-se de um gás ideal. A equação virial reescrita nestes termos seria:

$$Z = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \dots \quad (34)$$

É conveniente por vezes expressar os valores de pressão, temperatura e volume em termos de unidades reduzidas, *id est*, dividindo-se o seu valor pelo valor crítico. Assim, define-se pressão reduzida, temperatura reduzida e volume reduzido como:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad (35)$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (36)$$

$$v_r = \frac{v}{v_c} \quad (37)$$

## 1.4 Teorema dos estados correspondentes

O Teorema dos estados correspondentes afirma que todos os fluidos, quando comparados a uma mesma temperatura e pressão reduzidas, têm aproximadamente o mesmo fator de compressibilidade e o mesmo grau de desvio em relação ao comportamento de gás ideal.

Este teorema é importantíssimo, porque aceitando-o pode-se com um único diagrama prever estados termodinâmicos para quaisquer substâncias.

Como este teorema não é inteiramente verdadeiro, correções têm sido propostas, a mais famosa delas é a do fator acêntrico de Pitzer,  $\omega$ , tal que:

$$Z = Z^{(0)} + \omega Z^{(1)} \quad (38)$$

O fator acêntrico de Pitzer varia com a substância e corrige esta dependência não prevista pelo teorema dos estados correspondentes. Ele pode ser definido matematicamente como:

$$\omega = -\log \frac{p^{vap}(T = 0,7T_c)}{p_c} - 1 \quad (39)$$

A Figura 4 apresenta um diagrama para o fator de compressibilidade em função da pressão reduzida para várias substâncias em diferentes valores de temperatura reduzida. Por este diagrama pode-se verificar como o teorema dos estados correspondentes aplica-se bem a um vasto rol de substâncias.

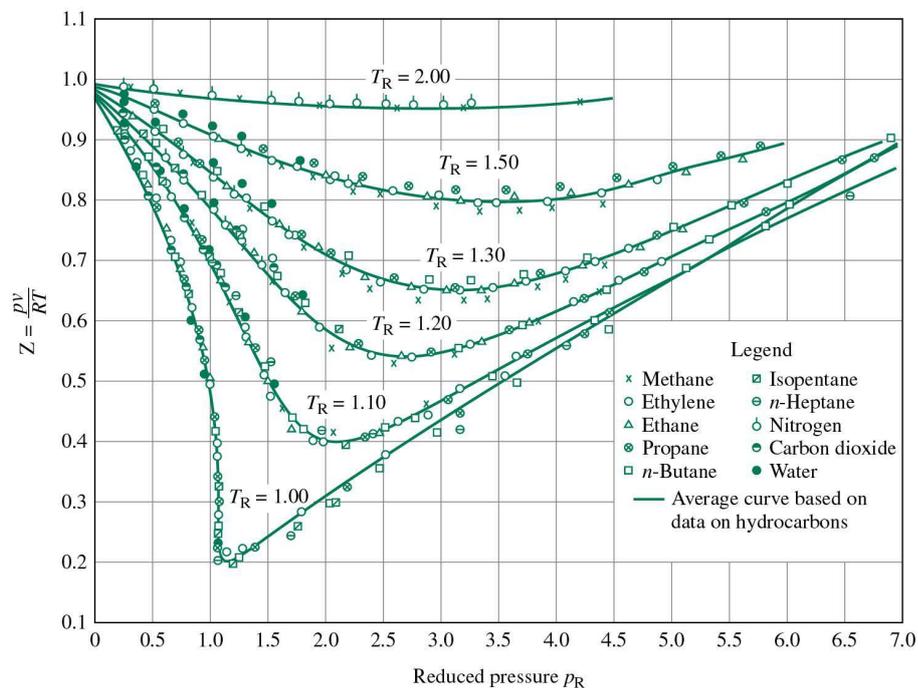


Figura 4: Fator de compressibilidade em função da pressão reduzida para várias substâncias.

## 2 Bibliografia Complementar

CALLEN, H. B. **Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics**. 2nd ed. New York: Wiley, 1985

FERMI, E. **Thermodynamics**. New York: Dover, 1956

PLANCK, M. **Treatise on Thermodynamics**. 3rd ed. New York: Dover, 1969

SANDLER, S. I. **Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics**. 4th ed. New York: Wiley, 2006