

ANÁLISE DO DESVIO DE COMPORTAMENTO ENTRE GÁS REAL E GÁS IDEAL

Djeson M. A. da Costa

Professor do Centro Federal de Educação Tecnológica do Rio Grande do Norte,
Engenheiro Químico, Licenciado em Química e Mestre em Geociências.

djeson@cefetrn.br

Enviado em maio de 2006 e aceito em outubro de 2006

RESUMO

Este estudo teórico teve por objetivo identificar as propriedades dos gases reais que são eficazes para diferenciá-los dos gases ideais. Nesse trabalho, são abordadas e feitas comparações do comportamento dos gases reais por meio de diagramas e discussões teóricas por meio das quais se avalia o desvio de comportamento do gás real, com relação ao gás ideal, quando submetido a condições pré-definidas de temperatura e pressão. Analisou-se, também, o desempenho desses gases através das magnitudes dos seus fatores de compressibilidade. Observou-se que o aumento da pressão do gás provocou seu afastamento da idealidade enquanto que o aumento da temperatura o aproximou dela. A análise do fator de compressibilidade possibilitou identificar a aproximação entre o gás real e o ideal, quando esse parâmetro apresentou valores próximos da unidade.

Palavras-chave: comportamento, gás real, gás ideal e fator de compressibilidade.

ANALYSIS OF THE DEVIATION OF BEHAVIOR BETWEEN REAL GAS AND IDEAL ONE

ABSTRACT

This theoretical study has the aim of identifying different properties between real gases and ideal ones. In this work, we made comparisons between real gases and ideal ones behavior by means of graphic analysis and theoretical arguments, through these analysis, we valuate the deviation and the behavior of the real gas, related to the ideal one, when the are submitted to conditions of temperature and pressure before defined. It was also analyzed the performance of these gases based on the magnitude of its compressibility factors. It was observed that the increase in pressure induced deviation of real gas behavior, while a temperature increase will lead to an approach of ideal gas behavior. By the analysis of the compressibility factor, it was possible to identify the approximation of the real gas to the ideal gas behavior, when this parameter presented values approach to the unit.

Key-words: Behavior, real gas, ideal gas and compressibility factor.

ANÁLISE DO DESVIO DE COMPORTAMENTO ENTRE GÁS REAL E GÁS IDEAL

INTRODUÇÃO

Com objetivos didáticos e/ou científicos, muitos trabalhos foram desenvolvidos visando explicar e esclarecer o desvio de comportamento de um gás real quando comparado a um gás ideal. Em nível de ensino médio esse assunto não tem sido abordado de forma conveniente, por isso o alunado ainda permanece com muitas dúvidas a esse respeito. Em sua maioria, os jovens estudantes não conseguem visualizar as diferenças básicas entre gás ideal, perfeito e real.

A definição, segundo a termodinâmica, de um gás ideal refere-se àquele gás cujas propriedades estão relacionadas pela equação de estado

$$PV = nRT \quad (1)$$

- conhecida por Equação de Clayperon - para quaisquer valores de pressão e temperatura. Nesse caso, P é a pressão, T a temperatura, V o volume ocupado pelo gás, n a quantidade de matéria do gás e R a constante universal dos gases (Castellan, 1978). A exatidão da Equação de Clayperon é tanto maior quanto menor for a pressão do gás (Atkins, 2001).

Um gás ideal pode ser caracterizado pelas seguintes propriedades: possui um número muito grande de moléculas, consideradas esferas rígidas de diâmetro d , às quais apresentam movimento aleatório ou desordenado, regido pelas Leis de Newton; as partículas possuem massa m maior que zero e volume individual desprezível, quando comparado ao volume do recipiente que as contêm; as interações intermoleculares, de atração e de repulsão, são desprezíveis, exceto quando ocorrem colisões mútuas e com as paredes do recipiente; a energia interna encontra-se na forma de energia cinética translacional; as moléculas se propagam em linha reta; e as colisões são perfeitamente elásticas - a energia cinética não é conversível à outra forma de energia - e de curto tempo de duração (Kauzmann, 1970). Dessa forma, as propriedades macroscópicas evidentes de um gás ideal são conseqüências principalmente do movimento independente da molécula (Mahan & Myers, 2000).

Quando as medidas de pressão, volume molar e temperatura não admitem a relação prevista pela Equação de Clayperon, dentro da exatidão das medidas, o gás desvia-se da idealidade, ou seja, apresenta um comportamento não ideal. Esses desvios, em valores absolutos, são pequenos e são observados em gases puros e em misturas gasosas não reagentes. À temperatura ambiente e baixa pressão praticamente não ocorre desvios da idealidade, porém, à medida que a pressão aumenta o comportamento desses gases divergem (Castellan, 1978).

Um gás real existe sob a maioria das condições de temperatura e pressão e é constituído por partículas materiais dotadas de movimento caótico, sujeitas às forças de atração à longa distância e forças de repulsão à curta distância (Kauzmann, 1970). Portanto, o gás real é formado por partículas que possuem massa $m > 0$, volume $V > 0$ e força de interação entre partículas $f \neq 0$.

No que se refere ao gás perfeito, trata-se de uma abstração, de um modelo físico-matemático da Teoria Cinética dos Gases. Por meio dessa teoria é possível explicar convincentemente as leis empíricas e a equi-partição da energia total de um sistema gasoso. Portanto, o gás perfeito deve apresentar massa $m > 0$, volume $V = 0$ e força de interação entre partículas $f = 0$.

Gases e vapores com baixa massa específica apresentam comportamento próximo daquele dos gases perfeitos ((van Wylen et al., 2003). Nessa situação, pode-se utilizar a equação (1) para avaliar o comportamento P-V-T desses gases e vapores. Por outro lado, a avaliação de comportamento para um gás real pode ser feita por meio da equação de estado de van der Waals

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

na qual a e b são as constantes característica de cada gás, P a pressão, V o volume, T a temperatura e R a constante universal dos gases. Os valores das constantes a e b dependem apenas da composição do gás, podendo ser determinados pelas expressões:

$$a = \frac{27.R^2.T_c^2}{64.P_c} \quad (3)$$

$$b = \frac{RT_c}{8.P_c} \quad (4)$$

T_c e P_c são a temperatura e a pressão críticas, respectivamente (van Ness & Abbott, 1992).

É de suma importância o conhecimento da faixa de massa específica em que a equação dos gases perfeitos pode prever o comportamento de um gás real com boa precisão e, também, o quanto o comportamento de um gás real desvia-se daquele do gás ideal, a uma dada pressão e temperatura. Segundo van Wylen et al. (2003), essas informações podem ser esclarecidas a partir do conceito de *fator de compressibilidade* Z , o qual é definido pela relação

$$Z = \frac{PV}{RT} \quad (5)$$

ou

$$PV = ZRT \quad (6)$$

Verifica-se, por meio da equação (5), que quando se trata de um gás ideal $Z = 1$, e que o afastamento de Z , em relação à unidade, é uma medida do desvio de comportamento do gás real em relação ao previsto pela equação (1). Segundo Russel (1994), o desvio do comportamento do gás ideal é mais evidente a altas pressões e baixas temperaturas. O valor do fator de compressibilidade de um gás real pode ser maior ou menor que 1,0 a altas pressões.

Por meio de observações feitas em diagramas de compressibilidade para substâncias puras, verificou-se que todos apresentam características semelhantes entre si, principalmente sob o aspecto qualitativo. Porém, todos se diferenciam quantitativamente, uma vez que as temperaturas e pressões críticas das diferentes substâncias variam. No

entanto, havendo interesse de se representar várias substâncias num mesmo diagrama de compressibilidade, devem-se utilizar as propriedades reduzidas em relação àquelas do ponto crítico (van Wylen et al., 2003). As propriedades reduzidas são definidas como:

$$\text{Pressão reduzida} = P_r = \frac{P}{P_c} \quad P_c = \text{pressão crítica} \quad (7)$$

$$\text{Temperatura reduzida} = T_r = \frac{T}{T_c} \quad T_c = \text{temperatura crítica} \quad (8)$$

$$\text{Volume específico reduzido} = V_r = \frac{V}{V_c} \quad V_c = \text{volume específico crítico} \quad (9)$$

As equações (7), (8) e (9) são relações estabelecidas para o valor da propriedade reduzida em um determinado estado e esta é igual ao valor da propriedade, nesse estado, dividido pelo valor da mesma propriedade referente ao ponto crítico.

Diante do exposto, o gás ideal pode ser entendido como sendo um gás real submetido à determinadas condições de pressão e temperatura.

Este trabalho visa apresentar, por meio de discussões teóricas e representações gráficas, os desvios de comportamento dos gases reais em relação aos gases ideais, quando submetidos a determinadas condições de estado.

METODOLOGIA

O desenvolvimento deste trabalho iniciou com a realização de uma revisão bibliográfica sobre o assunto abordado, enfatizando, principalmente, os conceitos e características básicas que diferenciam os gases reais, ideais e perfeitos.

Os cálculos das magnitudes dos parâmetros envolvidos (P-V-T) relativos aos gases ideais foram feitos utilizando-se a equação de Clayperon e, os referentes aos gases reais, a equação de van der Waals, para uma quantidade de matéria equivalente a um mol. Para ambas, definiram-se as condições de estado que poderiam ser utilizadas com eficácia na diferenciação desses dois tipos de gases. As condições termodinâmicas adotadas foram as previstas para as transformações à baixa pressão e alta temperatura. Por último, utilizaram-se as propriedades reduzidas de diferentes gases como condição para representá-los em um mesmo diagrama de compressibilidade.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Observou-se claramente, a partir do Gráfico 1, que, para altos valores da pressão, ocorreu um desvio de desempenho das isotermas do gás real em relação ao ideal. Porém, à medida que a pressão do gás se reduz, acentua-se uma convergência nesse comportamento. O parâmetro avaliado para o gás real e para o gás ideal, na Figura 1, foi a pressão, tendo esta sido calculada para uma quantidade de matéria equivalente a 1,0 mol de gás à temperatura de 25 °C. O gás utilizado nesse estudo comparativo foi o argônio (Ar).

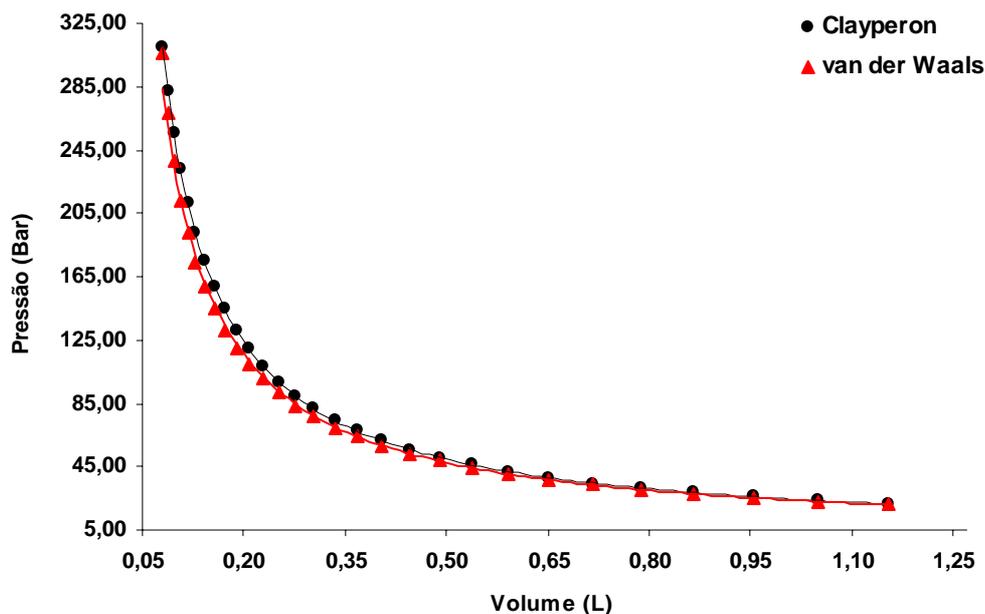


Gráfico 1: Diagrama P x V para o desvio de um gás real em relação ao gás ideal.

Ainda, com respeito à Figura 1, observa-se uma diminuição mais acentuada da pressão do gás real, comparada à do gás ideal. Isso deve-se ao aumento das interações entre as partículas formadoras do gás quando submetidas a altas pressões. Nesse caso, as moléculas gasosas possuem menos liberdade (menor espaço para se deslocarem) e, ao se chocarem mutuamente e com as paredes do recipiente, perdem energia cinética, acarretando maior tempo de contato e, conseqüentemente, passando a exercer menor pressão no interior do sistema gasoso. Portanto, quando submetido às mesmas condições de temperatura e quantidade de matéria, o gás real exercerá menor pressão que o gás ideal.

Os desvios de características do gás real, para o parâmetro mensurado, foram pouco perceptíveis, nos intervalos de altas pressões, e obtiveram-se magnitudes praticamente idênticas para baixas pressões, ambas à temperatura ambiente (25 °C), fato que corrobora com as observações feitas por Castellan (1978).

A fuga da idealidade de um gás pode ser também observada por meio do fator de compressibilidade Z e, à medida que o valor desse parâmetro se afasta de 1,0, valor característico do gás ideal, o comportamento do gás real distancia seu comportamento cada vez mais do gás ideal. Para a condição de alta pressão, o fator de compressibilidade tende a se afastar da unidade, fato esse que provoca o seu afastamento da idealidade. Entretanto, o aumento da temperatura aproxima o valor do fator de compressibilidade do gás real de 1,00, podendo, ainda, sua magnitude assumir valores menor e maior que esse, a altas pressões. Esse fato pode ser visivelmente observado por meio da Figura 2.

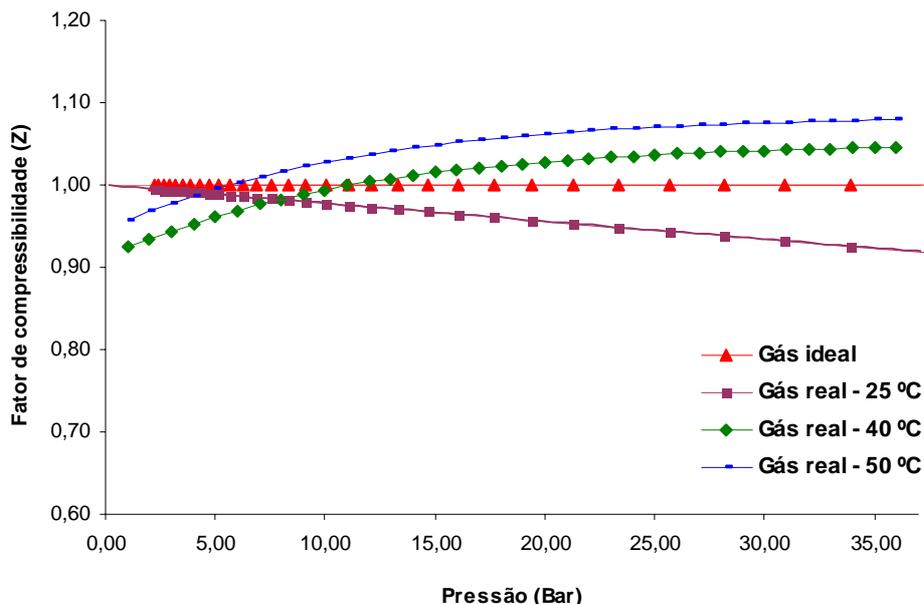


Gráfico 2: Variações para o fator de compressibilidade do gás ideal e do gás real.

As condições de estado adotadas para os cálculos do fator de compressibilidade, Figura 2, foram as mesmas que das isotermas, Figura 1, ou seja, utilizou-se quantidade de matéria equivalente a 1,0 mol de gás argônio. Nesse caso, adotaram-se as temperaturas de 25, 40 e 50 °C.

O fator de compressibilidade dos gases reais assume valor quase constante quando submetidos às condições críticas. Esse fato mostra que, no ponto crítico, todos os gases encontram-se num estado equivalente. Na Figura 3, está exposto que gases diferentes, quando submetidos às mesmas temperatura e pressão reduzidas, possuem fatores de compressibilidade iguais.

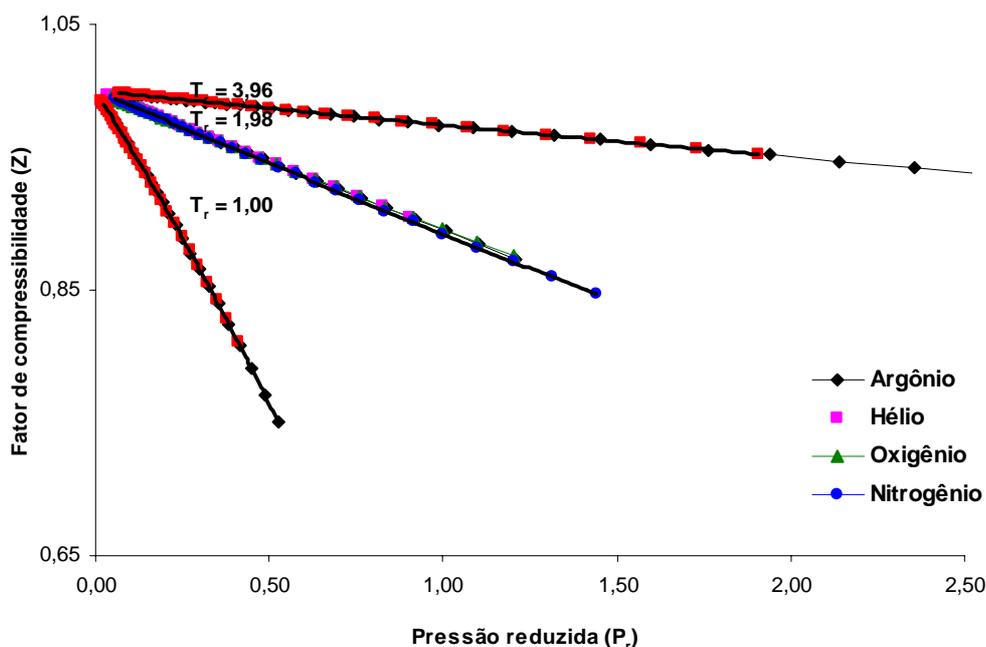


Gráfico 3: Variação do fator de compressibilidade para diferentes temperatura e pressão reduzidas.

O comportamento dos gases reais, quando submetidos às suas respectivas temperaturas críticas, $T_r = 1,00$, é idêntico ao apresentado para outros valores de temperatura reduzida, ou seja, apresentam mesmo fator de compressibilidade. Observou-se, ainda, que o fator de compressibilidade Z , para os gases reais avaliados, mostrou ser uma função linear em P_r , $Z = f(P_r)$, com coeficiente de correlação r^2 sempre igual ou superior a 0,998.

CONCLUSÕES

Os gases reais apresentam comportamento semelhante aos gases ideais quando se encontram submetidos a baixas pressões e altas temperaturas. Sob a condição de mesma temperatura e quantidade de matéria, o gás real apresenta menor pressão que o gás ideal.

Além disso, quanto mais adjacente da unidade estiver o valor do fator de compressibilidade mais próximo da idealidade se encontra o gás. O valor desse parâmetro se aproxima de 1,00 quando o gás se encontra a baixas pressões e altas temperaturas. Todas as substâncias gasosas apresentam fatores de compressibilidade iguais caso estejam submetidas às mesmas pressões e temperaturas reduzidas.

Por fim, o fator de compressibilidade é uma função dependente da pressão reduzida e sua variação mútua se ajusta linearmente com 99,8% de segurança, no mínimo.

BIBLIOGRAFIA

- ATKINS, P.; JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Trad. Ignez Caracelli. Bookman. Porto Alegre, 2001.
- CASTELLAN, G. W. *Físico-Química*; tradução de Luiz Carlos Guimarães, Livros Técnicos e Científicos, v1. Rio de Janeiro, 1978.
- KAUZMANN, W., *Teoria Cinética de los Gases*, Editorial Reverté, S. A., Barcelona, 1970.
- MAHAN, B.M.; MYERS, R. J. *Química, um curso universitário*. Tradução da 4ª edição americana. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2000.
- RUSSEL, J. B. *Química Geral*. Tradução e revisão técnica: Márcia Guekezian... [et. Al] - volume 1. 2ª ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994.
- van NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. *Termodinâmica*. Editora McGraw-Hill. Portugal, 1992.
- van WYLEN, G.; SONNTAG, R.; BORGNAKKE, C. *Fundamentos da Termodinâmica Clássica*. Tradução da 4ª edição Americana. Editora Edgard Blücher Ltda. São Paulo, 2003.
- WEAST, R. C (Ed.). *Handbook of Chemistry and Physics*. (53rd Edn.), Cleveland: Chemical Rubber Co., 1972.