

Van der Waals e a Regra de Trouton

Van der Waals and Trouton's Rule

G. F. Leal Ferreira*

*Instituto de Física, Universidade de São Paulo
Caixa Postal 369, 13560-970, São Carlos, SP, Brasil*

Recebido 3 de novembro, 1997

Uma regularidade observada para várias substâncias no quociente entre a constante de atração da Equação de Van der Waals e o produto do covolume pela temperatura absoluta de ebulição pôde ser justificada relacionando-se através do método da linha de Maxwell os estados líquido e de vapor, daí resultando uma equação do tipo Clausius-Clapeyron. Tornou-se então possível atribuir como causa daquela regularidade a mesma que dá origem à Regra de Trouton. Mas os valores que se podem derivar das expressões calculadas de grandezas correlatas não estão em bom acordo com a experiência. Isto é atribuído tanto a debilidade inerente a uma equação de estado a poucos parâmetros como ao uso do método da linha de Maxwell ligando os dois estados através da isoterma.

An observed regularity in a number of substances of the ratio between the Van der Waals attractive constant and the product of the co-volume and the absolute boiling temperature was found to be justified by connecting the liquid and the vapor states through Maxwell's line method. There results a Clausius Clapeyron equation which makes possible to correlate the mentioned regularity with that coming from the Trouton's Rule. However, the values derived from the calculated expressions are not in good agreement with the experimental values. The failure is attributed to both, the weakness inherent to a state equation with too few parameters and to the use of Maxwell's line method through the whole isotherm.

1. Introdução

Este trabalho teve como motivação inicial a busca do significado da Regra de Trouton [1], ou seja, sobre a razoável constância observada no quociente formado pelo calor latente de vaporização e a temperatura de ebulição, em várias substâncias. Um raciocínio também vago nos levou a uma outra relação, agora entre as constantes de Van der Waals e a temperatura de ebulição, também razoavelmente constante em várias substâncias. Relatamos a seguir como foi possível relacionar aquelas regularidades, mas o sucesso atingido é mais qualitativo do que quantitativo. Isto porque valores preditos pelas relações deduzidas não estão em bom acordo com os valores experimentais. A razão da discrepância parece estar no emprego, na análise, de uma equação de estado a dois parâmetros, com o pesado encargo de descrever tanto os estados de vapor e líquido e,

além disso, toda a transição líquido-vapor, como requer o método da linha de Maxwell [2]. Neste relacionam-se grandezas dos dois estados através de uma isoterma, em grande parte fictícia, o que pode não ser fisicamente aceitável, apesar de o método levar corretamente à igualdade dos potenciais químicos dos dois estados.

No artigo usou-se a equação de Van der Waals (EVW) na qual o não especialista professor de Termodinâmica confia como apta a descrever a transição líquido-vapor. O artigo poderá mostrar com que grau de aproximação ela o faz. Mas outras equações de estado tentadas - embora não relatadas aqui em detalhe - também levam a desacordo entre valores previstos e observados experimentais.

Alguns valores experimentais foram tirados da International Critical Tables [3], mas não houve preocupação com a precisão dos cálculos, mesmo porque

*Aposentado, com bolsa de Produtividade CNPq

não é incomum valores em diferentes tabelas discordarem em cerca de 1%. As constantes de VW foram obtidas da referência [4].

2. Uma vaga conjectura

Na Tabela 1 estão relacionadas várias substâncias que, no ponto crítico, fornecem as constantes a e b de VW [4], juntamente com as respectivas temperaturas de ebulição, T_e . As unidades usadas são de atm, litro, mol e grau Kelvin. Assim, a é expressa em atm-(l/mol)² e b em l/mol. Na coluna mais à direita dá-se o valor de $a/(bRT_e)$, sendo R a constante dos gases (0,08205 atm/l-mol). Vê-se que os valores estão próximos de 5,5. Que conjectura levou àquele grupamento de grandezas?

Ele dá, em ordem de grandeza, a relação entre a energia potencial máxima, em valor absoluto, - quando duas moléculas se aproximam -, da ordem de a/b , e a energia cinética molar de translação média, da ordem de RT_e . Aqui usou-se o fato que a energia potencial para a EVW é [2-5] $-a/v$, sendo v o volume molar. Então, o líquido se formaria do vapor quando a temperatura decrescente atingisse a temperatura de ebulição, à pressão atmosférica.

O raciocínio, embora levando a um bom resultado, não é inteiramente claro já que o líquido pode existir a temperaturas mais baixas ou mais elevadas bastando para isso ajustar a pressão. O restante do trabalho se constituiu num esforço para se compreender a razão daquele sucesso.

Tabela 1

Substância	Fórmula Química	a	b	T _e	a/bRT _e
Água	H ₂ O	5,46	3,30 x 10 ⁻²	373	5,4
Amoníaco	NH ₃	4,17	3,72 x 10 ⁻²	240	5,7
Benzeno	C ₆ H ₆	18,0	11,5 x 10 ⁻²	353	5,4
Cloro	Cl	6,50	5,64 x 10 ⁻²	240	5,9
Éter Etílico	C ₄ H ₁₀ O	17,4	13,5 x 10 ⁻²	308	5,8
Hidreto de Cloro	HCl	3,68	4,09 x 10 ⁻²	190	5,5
Monóxido de carbono	CO	1,49	4,0 x 10 ⁻²	81	5,3
Dióxido de carbono	CO ₂	3,60	4,28 x 10 ⁻²	195	5,5
Dióxido de Enxofre	SO ₂	6,72	5,65 x 10 ⁻²	263	5,5
Eteno	C ₂ H ₄	4,47	5,73 x 10 ⁻²	169	5,6
Etíno	C ₂ H ₂	4,40	5,15 x 10 ⁻²	185	5,6
Metano	CH ₄	2,26	4,30 x 10 ⁻²	112	5,7
Metanol	CH ₃ O	9,54	6,71 x 10 ⁻²	338	5,1
Propano	C ₃ H ₈	8,66	8,47 x 10 ⁻²	226	5,6

Unidades: a, atm/(l/mol)²; b, l/mol; T₁, temperatura de ebulição em °K; R= 0,08205 l atm/mol.

3. O líquido na equação de Van der Waals

A EVW para um mol é

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2} \quad (1)$$

em que os símbolos tem o significado habitual. Trabalharemos numa região longe da crítica na qual o vapor é praticamente ideal e o líquido tem volumes molares próximos a b , isto é, $v - b$ é próximo a b (voltaremos a este ponto em breve). Para se estudar a

região de transição líquido vapor, a uma dada temperatura, costuma-se usar o método da linha de Maxwell. Procura-se na isoterma a linha de pressão constante que determina uma área igual àquela sob a isoterma. Com isto, os volumes, v_l , e v_v do líquido e do vapor ficam, bem como a pressão, p , determinados. Isto está mostrado na Fig. 1, de forma esquemática. Porém, com mais realismo, mostramos na Fig. 2 como é a isoterma do benzeno, com os valores da Tabela 2, a ser introduzida adiante, na temperatura de ebulição. Note que nesta figura o eixo das abscissas está em logaritmo do volume, para cobrir sua grande variação. Note também os altos valores negativos da pressão junto a v_l e o grande patamar que segue. Analiticamente teríamos

$$p(\nu_v - \nu_l) = RT \ln \frac{\nu_v - b}{\nu_l - b} + a \left(\frac{1}{\nu_v} - \frac{1}{\nu_l} \right) \quad (2)$$

que é a EWV integrada entre v_l e v_v , volume molar do líquido e do vapor. Esta equação e a EVW escrita para v_v e v_l com mesmos p e T , determinam v_v , v_l e p , que chamaremos de P_v .

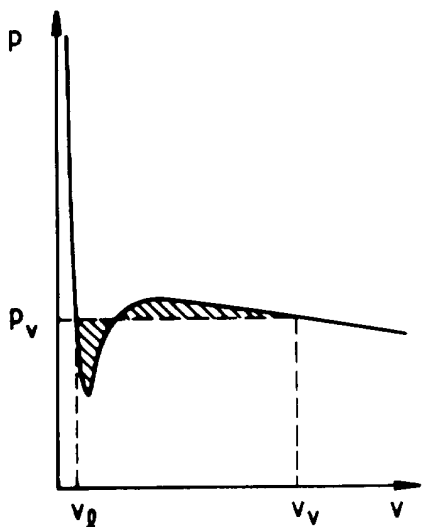


Figura 1. No método da linha de Maxwell procura-se na isoterma de VW a pressão p_v que faz iguais as áreas hachuradas compreendidas entre a linha p_v e a isoterma. Este procedimento determina também v_l e v_v , volumes molares do líquido e do vapor.

O método da linha de Maxwell leva à igualdade dos potenciais químicos do líquido e vapor, tendo-se em conta que a energia interna molar U e a entropia S do gás de VW são dados, a menos de constantes, por [2,4]

$$U = -\frac{a}{v} \text{ e } S = R \ln(v - b) \quad (3)$$

e o potencial químico, μ , é dado por

$$\mu = U - TS + pv \quad (4)$$

O método da linha de Maxwell vai, porém, além da afirmação da igualdade dos potenciais químicos ao usar a isoterma de VW para conectar os dois estados.

Como estamos na temperatura de ebulição, $v_v \gg v_l$ e podemos aproximar a Eq.2 para

$$RT = RT \ln \frac{\nu_v}{\Delta\nu} - \frac{a}{b} \left(1 - \frac{\Delta\nu}{b} \right) \quad (5)$$

na qual usamos $\Delta\nu = v_l - b$ pequeno comparado a b e $pv_v = RT$. Em relação à primeira hipótese, veremos que $\Delta v/b$ será aproximadamente 0,1 (Tabela 2 adiante).

Vamos manipular a Eq.5 do seguinte modo. Na região do líquido, p na Eq. 1 é pequeno se comparado aos outros dois termos. Isto é, com $v_l \cong b$,

$$\Delta\nu \approx \frac{RTb^2}{a} \quad (6)$$

Voltamos agora à Eq.5 com este valor de Δv para obtermos

$$p_v = \frac{a}{b^2} e^{-a/bRT} \quad (7)$$

que nada mais é do que a Equação de Clausius-Clapeyron, integrada em torno da temperatura T . Como estaremos considerando o sistema líquido-vapor na ebulição, faremos, daqui em diante $T = T_e$, e neste caso a/b deverá ser L , o calor latente de vaporização.

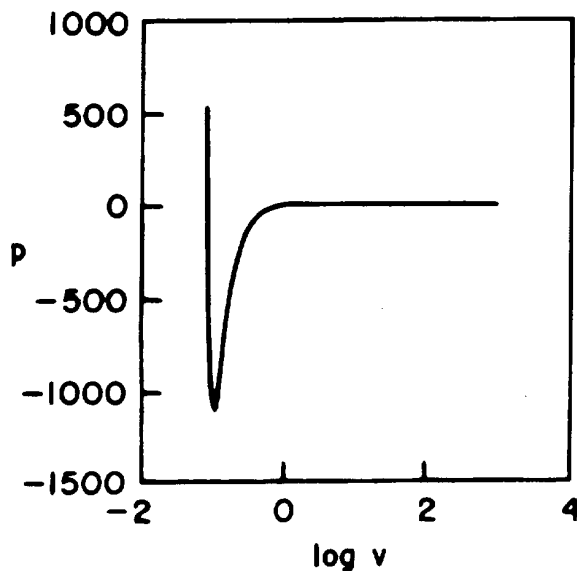


Figura 2. Isotherma de VW do benzeno com os dados tirados da Tabela 2, correspondendo à temperatura de ebulição. A abscissa dá o $\log v$. Note a região de pressão negativa do lado do líquido e o extenso patamar que se segue.

Tabela 2

Substância	Mol	L	Ve	α_{exp}	α_c	Pvc	a	b	x
Benzeno	78	306	0,0867	$1,18 \times 10^{-3}$	$3,80 \times 10^{-4}$	0,103	23,7	0,078	0,89
Éter Etilico	74	258	0,1005	$1,63 \times 10^{-3}$	$4,61 \times 10^{-4}$	0,106	23,1	0,089	0,89
Dióxido de Enxofre	64	251	0,0438	$1,71 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-4}$	0,056	9,45	0,040	0,91

Símbolos e unidades: Mol, massa molecular em g; L, calor latente molar de vaporização, em 1 atm/mol; v_l , volume molar de líquido, em 1/mol; α_{exp} , coeficiente de dilatação experimental, em $^{\circ}K^{-1}$. α_c , coeficiente de dilatação calculado da Eq. 10, em K^{-1} . p_{vc} , pressão de ebulição calculada com a Eq. 7, em atm; a e b , calculados das Eq. 11, respectivamente, em atm $(1/\text{mol})^2$ e 1/mol; x , calculado da Eq. 9.

4. Interpretando os resultados

Como acabamos de ver, a Eq. 7 sugere que o quociente a/b deve ser igual a L . Pela Regra de Trouton [1], L/RT_e é, aproximadamente, 10,6 enquanto que a Tabela 1 dá para a/bRT_e cerca de somente 5,5. Como a e b da Tabela 1 foram tirados da longínqua região crítica, é sugestiva a idéia de redefinir as constantes a e b tendo como ponto de partida a satisfação da relação $a/b = L$. A outra relação necessária para a fixação dos valores individuais de a e b será dada a seguir. De aqui em diante a e b vão significar as novas constantes de VW.

Notamos também que a regularidade observada na Tabela 1 para a/bRT_e estaria ligada com a regularidade observada na Regra de Trouton, L/RT_e .

5. Relações empregadas no novo ajuste

Alem do valor de L , usaremos o valor experimental do volume molar do líquido, v_l , na temperatura de ebulição da seguinte maneira. Em vez de usar diretamente a Eq.6, a qual, aliás, nos levou à Eq.7, vamos por $p = 0$ na Eq. 1, obtendo-se

$$\frac{RT_e}{1 - b/v_l} = \frac{a}{b} \frac{b}{v_l} \quad (8)$$

e com $x = b/v_l$ finalmente,

$$\frac{RT_e}{L} = x(1 - x) \quad (9)$$

que é uma equação do 2º grau em x . O coeficiente de dilatação, α , que deduzimos desta equação, ou seja,

$$\alpha = \frac{1}{v_l} \frac{\partial v_l}{\partial T} = \frac{R}{L(2x - 1)x} \quad (10)$$

devendo ser positivo, indica que a raiz da Eq. 9 deve satisfazer a condição $2x \geq 1$, e a outra, $1 - x$, rejeitada. É este detalhe que nos faz preferir a Eq. 9 ao uso direto da Eq. 6.

Portanto, os novos valores de a e b serão fixados pelas relações

$$\frac{a}{b} = L \quad \text{e} \quad b = xv_l \quad (11)$$

Como teste deste ajuste usaremos o valor calculado de α , α_c , e o valor da pressão de vapor a que a Eq. 7 nos leva. Isto será feito na seção seguinte.

6. Teste quantitativo

Como vimos, o fato de termos chegado à Eq.7 indica que a constância do fator a/bRT_e na Tabela 1 está relacionada com a constância fornecida pela Regra de Trouton. Mas este relacionamento é apenas qualitativo, como mostramos a seguir. Escolhemos três substâncias para a comparação entre valores experimentais e predições com o novo ajuste. São elas o benzeno (C_6H_6), o éter etílico ($C_4H_{10}O$) e o dióxido de enxofre (SO_2).

Na Tabela 2 relacionamos as três substâncias, com os respectivos valores experimentais de L , v_l , α , este último denominado de α_{exp} na tabela, e os valores calculados de α_c , Eq.10, p_{vc} , pressão de vapor calculada pela Eq.7, a , b e x , estes pelas Eq.11 e 9. Vê-se que os valores calculados são algumas vezes menores do que os experimentais, tanto para o coeficiente de dilatação como para a pressão de vapor (cujo valor experimental é, naturalmente, de 1 atm). Embora da mesma ordem

de grandeza, os valores de a e de b são, respectivamente, maiores e menores na Tabela 2 do que aqueles na Tabela 1 e que x é cerca de 0,9, dando para $\Delta v/v_l \cong 0,1$, o que valida a passagem levando à Eq.7.

7. Considerações finais

A primeira reação ao se observar o desacordo entre os valores calculados e os experimentais é o de atribuí-lo à EVW. Mas verificamos que outras equações de estado - como a de Berthelot [6] e mesmo ainda aquela que é considerada a melhor a dois parâmetros, a de Redlich-Kwong [7] - não aproximam sensivelmente os valores calculados dos experimentais. Qual a razão desta discordância? Ela parece estar no emprego de uma mesma equação de estado para descrever, além do estado gasoso, o estado líquido e, o que pode ser mais grave, toda a região entre o estado líquido e vapor. Embora as regiões próximas a v_v (vapor supersaturado), e a v_l , na qual o líquido é submetido a pressões negativas [8], tenham sido observadas nas isotermas de VW, parece que o seu emprego em toda a região, como no método da linha de Maxwell, pode não se justificar. Além disto, a própria EVW (e outras) não representa adequadamente a região líquida. De fato, a razão entre a compressibilidade e o coeficiente de dilatação que dela se calcula está também em desacordo dentro de uma ordem de grandeza (nas unidades empregadas aqui) com os valores experimentais.

8. Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq a bolsa de produtividade e à Secretária do Grupo de Polímeros, D. Rosângela M. Marcondes de Oliveira a ajuda na digitação do trabalho.

Referências

1. G.W. Castellan, *Físico-Química*, Vol.1, RJ, Livros Técnicos e Científicos Ed., 1977, pg.187.
2. A. Sommerfeld, *Thermodynamics and Statistical Thermodynamics*, Academic Press Inc Publ., NY, 1956, Se.9
3. *International Critical Tables*, Editado por Edward W. Washburn, McGraw-Hill Book Co., 1927.
4. S. Glasstone, *Termodinámica para Químicos*, Aguilar SA Ediciones, 1977, pg 29.
5. G.F.Leal Ferreira, Rev.Bras.Ens. Física, **18**, 14 (1996).
6. Ref 1, pg 47.
7. R.C. Reid, J.M. Prausnitz e T.K. Sherwood, *The Properties of Gases and Liquids*, Mc.Graw-Hill Book Co., NY, 1977, Cap.3.
8. G. Bruhat, *Thermodynamique*, Masson & Cie, Paris, 1947, Cap.14.