

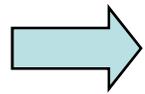
# Gases

<http://www.iupac.org/web/ins/2008-014-1-100>

# Equilíbrio Térmico

- Dois sistemas estão em *equilíbrio térmico* quando suas temperaturas são iguais.
- Frio e calor são detectados por sensores diferentes, em pessoas. Por isso, a idéia de “temperatura” não é intuitiva, e demorou a ser estabelecida.

# Temperatura: cronologia (início)



- c. 1600 Galileo, Sanctorio, Drebbel, etc.: first recorded use of thermometers
- c. 1690 Eschinardi, Renaldini, etc.: first use of the boiling and melting points as fixed points of thermometry
- 1710s Fahrenheit: mercury thermometer
- 1733 First Russian expedition across Siberia begins, led by Gmelin
- c. 1740 Celsius: centigrade thermometer
- 1751– Diderot et al.: *L'Encyclopédie*
- 1760 Accession of George III in England.
- 1764– Black: measurements of latent and specific heats  
Watt: improvements on the steam engine
- 1770s Irvine: theory of heat capacity
- 1772 De Luc: *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*
- 1776 Declaration of American Independence
- 1777 Report of the Royal Society committee on thermometry
- 1782–83 Compound nature of water argued; spread of Lavoisier's ideas
- 1782 Wedgwood: clay pyrometer
- 1783 Cavendish/Hutchins: confirmation of the freezing point of mercury

Inventing Temperature: Measurement and Scientific Progress: Hasok Chang

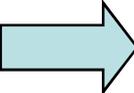
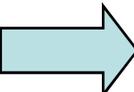
[http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-](http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true)

[tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-](http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true)

[BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true](http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true)

# Temperatura: cronologia (fim)

xviii *Chronology*

- 1801 Berthollet/Proust: beginning of controversy on chemical proportions
- 1802 Dalton; Gay-Lussac: works on the thermal expansion of gases
- 1807 Davy: isolation of potassium and sodium
- 1808 Dalton: first part of *A New System of Chemical Philosophy*
- 1815 Fall of Napoleon
- c. 1820 Fresnel: establishment of the wave theory of light
- 1820 Oersted: discovery of electromagnetic action
- 1824 Carnot: *Réflexions sur la puissance motrice du feu*
- 1827 Death of Laplace
- 1831 Faraday: discovery of electromagnetic induction
- 1837 Pouillet: reliable low-temperature measurements down to  $-80^{\circ}\text{C}$
- 1840s Joule, Mayer, Helmholtz, etc.: conservation of energy
-  1847 Regnault: first extensive set of thermal measurements published
- 1848 William Thomson (Lord Kelvin): first definition of absolute temperature
- 1854 Joule and Thomson: operationalization of Thomson's second absolute temperature, by means of the porous-plug experiment
-  1871 End of Franco-Prussian War; destruction of Regnault's laboratory

Inventing Temperature: Measurement and Scientific Progress: Hasok Chang

[http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-](http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true)

[tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-](http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true)

[BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true](http://books.google.com.br/books?id=Fvaq-tNnyNoC&pg=PA87&lpg=PA87&dq=%22temperature+concept%22+in+history+sensorial&source=bl&ots=i7JvkB3pcD&sig=7D8epu4cTa6Frcu7cldOZdRf4xo&hl=pt-BR&ei=Ja2KStfAO4vkMKnK2bwP&sa=X&oi=book_result&ct=result&resnum=1#v=onepage&q=&f=true)

# Regnault



- Trabalhou com [Justus von Liebig](#) em [Gießen](#)
  - Distinguiu-se como químico orgânico, sintetizando vários haletos orgânicos: cloreto de vinila, PVC, diclorometano.
  - Professor de Química em Lion
  - Em 1840, professor de Química na Ecole Polytechnique.
  - Em 1841, professor de Física no [College de France](#).
- Em 1843, começou a compilar tabelas sobre as propriedades do vapor.
- Publicadas em 1847, deram-lhe a [Rumford Medal](#) da [Royal Society of London](#) e a posição de [Chief Engineer of Mines](#).
- Em 1854 tornou-se diretor da fábrica de porcelanas de [Sèvres](#).
- Segundo algumas pessoas, o “R” da constante de gases deriva de Regnault.

# Lei Zero da Termodinâmica

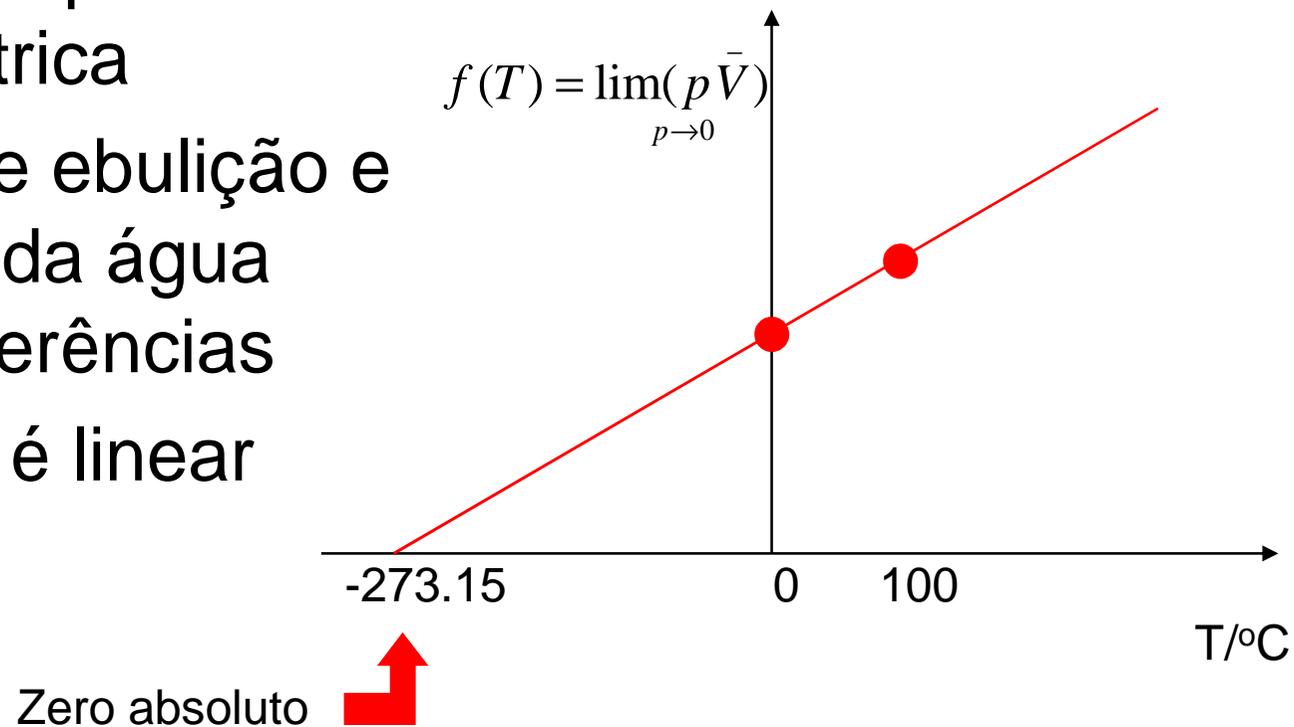
- Se  $T(A)=T(B)$  e  $T(B)=T(C)$ , então  $T(A)=T(C)$ .
  - Uma representação formal:

$$A \sim B \wedge B \sim C \Rightarrow A \sim C$$

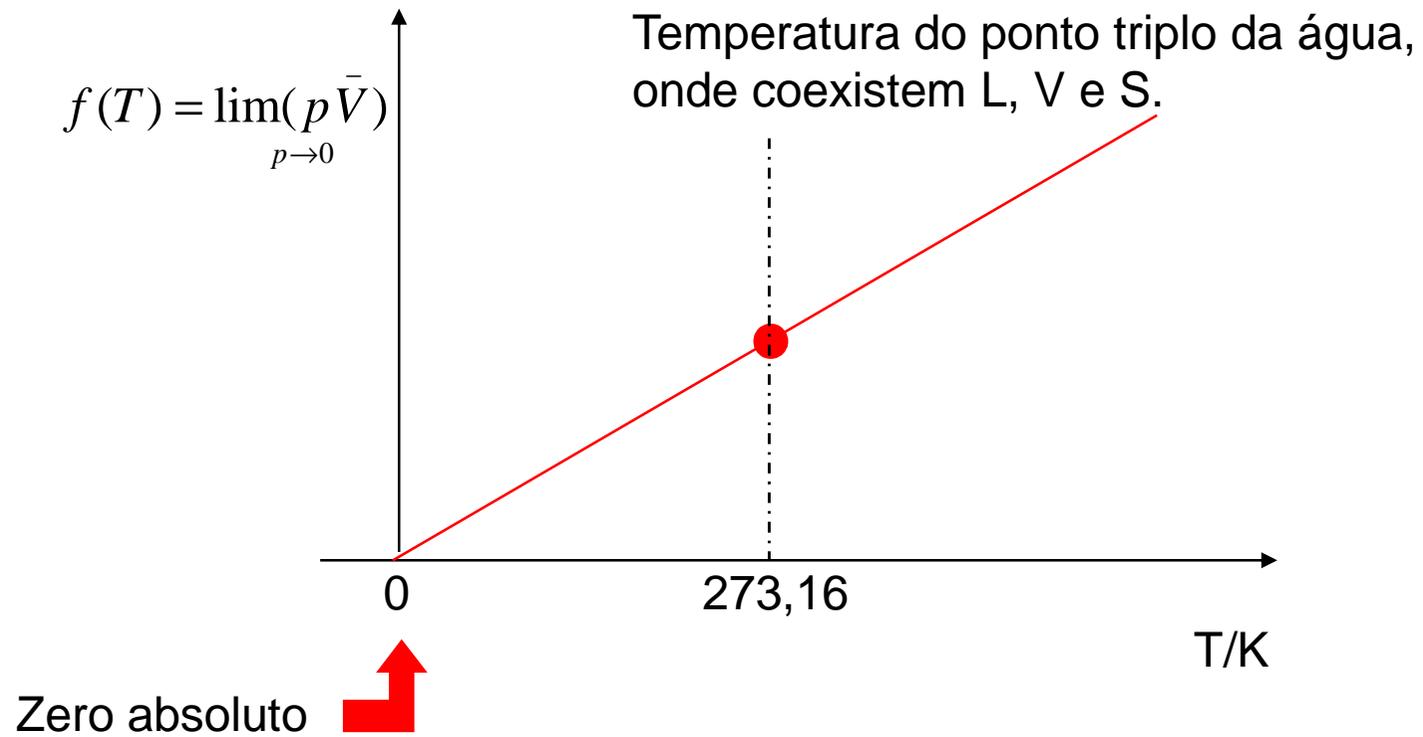
- Implícita na definição de termômetros.

# Termômetro de gás ideal, escala Celsius

- Baseado na Lei de Boyle  $\lim_{p \rightarrow 0} (p \bar{V}) = \text{const.} = f(T)$
- $f(T)$  é a propriedade termométrica
- Pontos de ebulição e de fusão da água foram referências
- Variação é linear



# Escala Kelvin



# Equações de estado de gases

- Lei do gás ideal:
  - $pV = nRT$
  - É uma equação de estado da forma  $V=f(n,p,T)$
- Outras equações
  - Mistura de gases ideais:  $p_i V = n_i RT$   
 $p = p_{\text{total}} = \sum p_i$ ;  $X_i = n_i/n$ ;  $p_i = (n_i/n)p$
- O que diferencia gases reais do gás ideal?
  - As moléculas reais se atraem e a atração depende da distância.
  - As moléculas reais têm volume finito.

# Equações de Estado de Gases Reais

- $pV = - ZnRT$ , onde

$$Z = \frac{\bar{V}_{\text{real}}}{\bar{V}_{\text{ideal}}}$$

- Z é um “fudge factor”, ou “fator culinário”.
- Quando as repulsões dominam,  $Z > 1$
- Quando as atrações dominam,  $Z < 1$

- Expansão virial

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = Z(T) = 1 + \frac{B(T)}{\bar{V}} + \frac{C(T)}{\bar{V}^2} + \dots$$

- Quando  $B, C \dots = 0$ : gás ideal
- B é uma função dos potenciais de interação entre as moléculas do gás.

# Equação de van der Waals

Dois parâmetros de correção derivados de conceitos moleculares.

1) Admite-se que as moléculas são esferas rígidas, subtraindo seu volume:

$$p(\bar{V} - b) = RT$$

2) Introdúz-se um termo para compensar a atração entre as moléculas:

$$p + \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{RT}{\bar{V} - b}$$





### Johannes van der Waals (1837-1923)

Começou sua carreira como um professor de ensino elementar (1856-1861) mas continuou estudando matemática e física. Obteve o doutorado com 36 anos (1873) e publicou sua famosa equação:  $(P + a/V^2)(V-b) = RT$  [se  $a = b = 0$ , resulta  $PV = RT$ ]. Esta considera o volume específico de moléculas de um gás e prevê a existência de uma temperatura crítica para a condensação. Admite a existência de forças entre moléculas, as forças de van der Waals, Recebeu o Prêmio Nobel de Física, em 1910.

<http://moonni.fccj.org/~ethall/gaslaw/gaslaw.htm>

Valores  
de a e b  
de van  
der  
Waals  
(o que  
ensinam  
?)

	a (L <sup>2</sup> bar/mol <sup>2</sup> )	b (L/mol)
Ácido acético	17.82	0.1068
Anidrido acético	20.16	0.1263
Acetona	14.09	0.0994
Acetonitrila	17.81	0.1168
Acetileno	4.448	0.0514
Amônia	4.225	0.0371
Argônio	1.363	0.0322
Benzeno	18.24	0.1154
Bromobenzene	28.94	0.1539
Chlorobenzene	25.77	0.1453

[http://en.wikipedia.org/wiki/Van\\_der\\_Waals\\_constants\\_\(data\\_page\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Van_der_Waals_constants_(data_page))

Weast. R. C. (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics (53rd Edn.)*, Cleveland:Chemical Rubber Co., 1972.

# Princípio dos Estados Correspondentes

- Foi afirmado por van der Waals: “As substâncias comportam-se igualmente em estados correspondentes.”
  - Nos gases, as propriedades reduzidas usam como referência o ponto crítico:  $p_r = p/p_c$ ;  $T_r = T/T_c$ ;  $V_r = V/V_c$ .
- As propriedades reduzidas medem o afastamento do ponto crítico.
  - Se  $p_r = T_r = V_r = 1$ , a substância está nas condições críticas.
- As constantes críticas são um fator de escala, ou de escalonamento, ou “scaling factor”.  
[https://www.e-education.psu.edu/png520/m8\\_p2.html](https://www.e-education.psu.edu/png520/m8_p2.html)

# Forma reduzida

- Há relações simples entre as constantes de van der Waals e as constantes críticas:

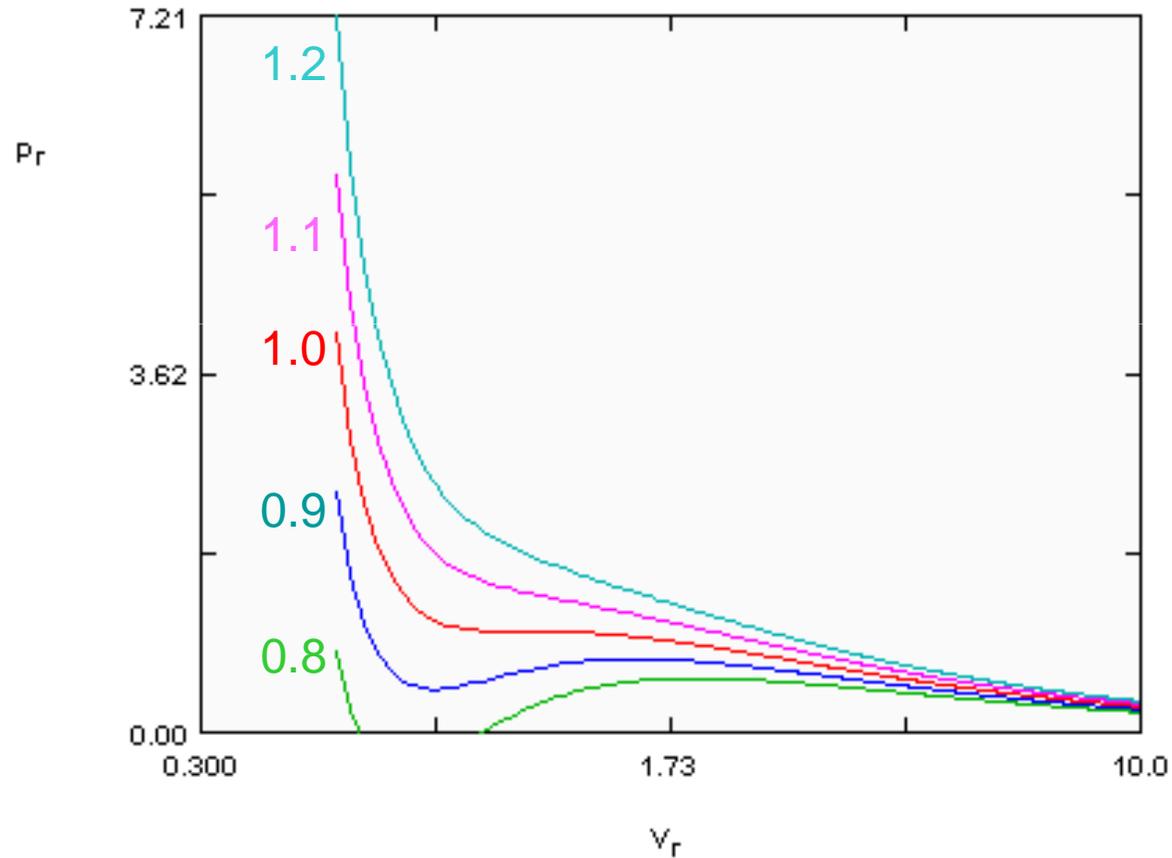
$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c} \qquad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

- A equação de van der Waals fica assim:

$$\left( p_r + \frac{3}{V_r} \right) (3\bar{V}_r - 1) = 8T_r$$

# Gráficos em variáveis reduzidas

$T_r =$    $V_r =$   to



<http://www.whfreeman.com/elements/content/livinggraphs/E3004.html>

# Para quê?

- **A descoberta do polietileno**
- Reginald Gibson e Eric Fawcett, dois cientistas da ICI, estavam estudando as propriedades de etileno sob alta pressão. Em 24 de março de 1933, aqueceram etileno e benzaldeído a 170 graus usando um equipamento fabricado por Anton Michels, que podia atingir 1.700 atm.
- Na segunda-feira seguinte foi encontrado um sólido com aspecto de cera, que foi depois identificado como um polímero de etileno.
- O experimento só foi reproduzido com sucesso em 1937, por Michael Perrin.
- <http://www.icis.com/Articles/2008/05/12/9122447/polyethylene-discovered-by-accident-75-years-ago.html>
- **Serendipitia!**