

Equipamento experimental para determinação de dados pVt para sistemas gasosos

(*Experimental equipment for obtaining pVt data for gaseous systems*)

Raphaella Santos Brunetto, Amanda Cristina Oliveira e Moilton Ribeiro Franco Júnior¹

Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, Brasil

Recebido em 12/7/2004; Revisado em 29/1/2005; Aceito em 13/4/2005

Dados de equilíbrio p - V - t isotérmicos são coletados para o ar de 23 °C a 60 °C na faixa de pressão de 1,04 atm até 1,73 atm. O equipamento experimental consiste de uma célula que é termostatizada por um banho. Os resultados permitem verificar as leis de Boyle-Mariotte e Gay-Lussac, tão bem quanto a equação dos gases ideais.

Palavras-chave: dados pVt , experimental, equilíbrio, dados isotérmicos, sistemas gasosos.

Experimental data (pressure-temperature-volume) at the fixed temperature were measured for air in low pressures. The experimental apparatus was an equilibrium cell equipped with an isothermal water bath. The range of temperature was 23 °C to 60 °C and for the pressure, 1.04 atm up to 1.73 atm. The results permitted to check some laws found in the literature, such as: Boyle-Marriotte and Gay-Lussac, as well as the ideal gas equation.

Keywords: pVt data, experimental, equilibrium, isothermal data, gaseous systems.

1. Introdução

O estado gasoso de um sistema puro pode ser descrito especificando-se os valores de quatro propriedades, são elas: temperatura (t), pressão (p), massa (m) e volume (V). Considerando-se que nenhuma perturbação externa afeta o sistema em estudo, diz-se que o sistema está em equilíbrio, portanto o valor de suas propriedades não se altera com o passar do tempo. Dentre essas propriedades, pode-se medir, experimentalmente, três, sendo que a quarta poderá ser calculada por uma equação de estado [1], que é uma relação matemática entre as propriedades do gás ou do líquido.

Robert Boyle [2] realizou, em 1662, as primeiras medidas quantitativas de pressão (p)-volume (V) com sistemas gasosos. Seus resultados indicaram que o volume é inversamente proporcional à pressão, em experimentos isotérmicos:

$$pV = C. \quad (1)$$

Charles [4] mostrou que a constante, C , é uma função da temperatura.

Gay-Lussac [4], através de experimentos, descobriram que o volume do gás variava linearmente com a temperatura, quando se tinha a massa e a pressão fixas.

Isto é expresso na equação:

$$V = V_0 + \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_{p,n} t, \quad (2)$$

em que V_0 é um valor de referência numa dada condição fixa de temperatura (t_0) e pressão (p_0). A equação anterior pode ser mostrada, matematicamente escrevendo-se o diferencial exato da função volume ($V(t,p)$), assim:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_{p,n} dt + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{t,n} dp. \quad (3)$$

Dividindo-se a Eq. (3) por V_0 , vem:

$$\frac{dV}{V_0} = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_{p,n} dt + \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{t,n} dp. \quad (4)$$

A quantidade $\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_{p,n}$ é o coeficiente de expansão térmica a 0 °C, para o qual se emprega o símbolo α_0 , ou seja:

$$\alpha_0 = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_{p,n}. \quad (5)$$

Integrando-se a Eq. (4) à pressão constante, chega-se à equação de Charles [4]:

¹E-mail: moilton@ufu.br.

$$V = V_0 + V_0\alpha_0 t = V_0(1 + \alpha_0 t) = V_0\alpha_0(1/\alpha_0 + t), \quad (6)$$

que é a equação de uma reta com inclinação $V_0\alpha_0$. O termo entre parênteses, que aparece na Eq. (6), define uma nova escala de temperatura, a escala de temperatura termodinâmica de gás ideal, e o valor de $1/\alpha_0$ para todos os gases ideais é o mesmo e vale 273,15. Isto vem resultar na nova escala de temperatura termodinâmica Kelvin (T), assim definida:

$$T = 1/\alpha_0 + t = 273,15 + t. \quad (7)$$

As equações de Charles e Boyle combinadas originam a lei dos gases ideais:

$$pV = nRT, \quad (8)$$

em que n é o número de moles de gás dentro do recipiente de volume V e R é a constante dos gases perfeitos que pode ser verificada experimentalmente e vale $82,05 \text{ atm.cm}^3\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. Este valor pode ser verificado caso se conheça o número de moles de gás dentro do recipiente, ao se realizar medidas $p - V - t$ em laboratório.

Castellan [4] exemplifica gráficos do tipo: volume em função da temperatura e pressão em função da temperatura que comprovam a linearidade das curvas obtidas e que são preditas pela equação dos gases ideais.

Neste trabalho, além da determinação do produto, número de moles de ar com a constante dos gases, nR , os dados $p-V-t$ coletados permitirão a construção de gráficos visando verificar este comportamento de gás ideal, que é predito pela literatura, quando se trabalha em baixas pressões.

2. Descrição do equipamento experimental

O equipamento completo encontra-se na Fig. 1, através da qual pode-se conferir, em detalhes os seguintes elementos enumerados:

1, 2 – suporte; 2.1 - régua graduada; 3 – vaso (célula de medidas); 3.1 - vaso termostaticado contendo o gás em estudo; 3.2 - camisa termostática; 3.2.1/3.2.2 - entrada e saída de água; 3.2.3 - local onde é introduzido o termômetro para medida da temperatura de equilíbrio; 4 - vaso de mercúrio; 4.1 - Haste móvel que permite o vaso se deslocar na vertical; 4.2 – Tampão de borracha; 5 - Tubo de plástico.

Um experimento deve ser reiniciado, desconectando-se o tubo de borracha da célula de medidas (soltar as presilhas 5.1 e 5.2). Observar se não há mercúrio nesta região. A célula de medidas (3.1) é separada e fixada numa haste, após ser invertida de um ângulo de 180° (ver Fig. 2).

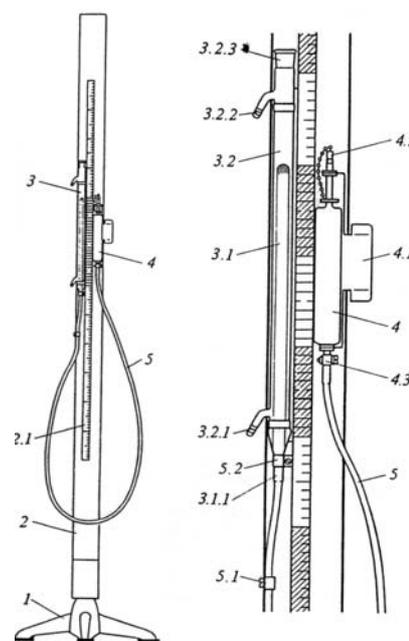


Figura 1 - Esquema do equipamento experimental completo (esquerda). Detalhes do sistema pressurizador (direita).

A Fig. 2 representa o equipamento sendo preparado para os experimentos. O tubo flexível deve estar no mesmo nível que o vaso de mercúrio. A célula que contém o gás (fluido de trabalho) está presa num suporte de cabeça para baixo de forma que parte do mercúrio pode ser introduzido dentro dela caso se queira trabalhar com massas menores de ar. Cabe ressaltar que além dos limites de pressão impostos pela estrutura do equipamento, não é possível introduzir um outro fluido na célula de equilíbrio. Esta desvantagem deve ser eliminada em trabalhos futuros. O controle de volume de trabalho pode ser feito alimentando-se uma quantidade desejada de mercúrio, pelo funil superior, visto na Fig. 2. O vaso de mercúrio e o tubo de plástico são preenchidos com mercúrio e são dispostos de forma que o mercúrio não extravase.

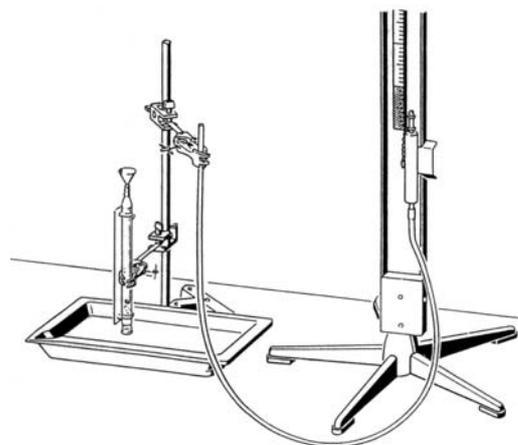


Figura 2 - Esquema do equipamento experimental com célula desconectada (à esquerda) do sistema pressurizador.

O nível de Hg, tanto no vaso de reserva quanto no tubo de plástico, devem estar idênticos. A união do tubo de plástico à célula de medidas é feita pelo tubo de borracha, unindo-se as duas partes através das presilhas 5.1 e 5.2. Gira-se a célula de medidas de 180°, retira-se o tampão do vaso de Hg e conecta-se a célula novamente ao suporte. Pequenos golpes devem ser dados no tubo de plástico visando eliminar bolhas de ar.

3. Procedimento experimental

O aparelho consiste em uma coluna de ar envolvida por um recipiente de regulação de temperatura, ligada a uma coluna de mercúrio por um tubo de plástico em U e um banho termostático.

Inicialmente conecta-se o banho termostático à camisa da célula de medida, de forma que a água entre e saia da camisa para manter a temperatura constante. Liga-se o banho e escolhe a temperatura desejada, esperando que o termômetro a indique de forma constante.

Em seguida, abre-se o tampão do vaso de mercúrio para que a coluna sofra ação da pressão atmosférica. Feito isso, varia-se a coluna de mercúrio, que desce e sobe ao lado da escala, e faz-se a leitura para o volume e a variação da pressão de cada medida na escala do aparelho. O volume (V) é obtido diretamente pela altura de ar encontrado dentro da célula e a variação de pressão (Δp) é a diferença entre a altura do mercúrio na coluna e a altura de mercúrio dentro da célula.

4. Resultados e discussões

O equipamento experimental permite coletar dados pV isotérmicos de uma dada massa de fluido (ar), contida na célula. Devido a limitações do banho termostático fornecido pelo fabricante, só foi possível obter dados pVt numa faixa de 23 °C até 60 °C. Outra limitação é o fato de que a faixa de pressão de trabalho seja muito restrita para se obter medidas mais completas de interesse em pesquisa.

Os resultados de pressão x volume para cada experimento isotérmico encontram-se nas Tabelas de 1 a 5 [3]. A Tabela 1 exibe resultados, medidos em laboratório, para experimento realizado à temperatura de 23 °C. O valor da constante nR foi calculado para cada ponto experimental observando-se um valor médio de 0,105 atm.cm³/K, o que confirma o comportamento do fluido pela Eq. (8). Não foi possível determinar o valor de R devido não se conhecer, ou não ser possível determinar, até então, a massa de ar dentro da célula. Esta limitação do equipamento experimental impede o conhecimento da massa de trabalho e também, que se opere com fluidos diferentes e de interesse para pesquisa.

Tabela 1 - Dados experimentais $p \times V$ à temperatura de 23 °C.

$T = 23 \text{ }^\circ\text{C} (296,15 \text{ K})$				
Δp (mmHg)	P_a (mmHg)	P_a (bar)	V (cm ³)	nR (atm.cm ³ /K)
585	1274	1,698	18,5	0,106
540	1229	1,638	19,0	0,105
496	1185	1,579	19,6	0,104
454	1143	1,523	20,4	0,104
413	1102	1,469	21,3	0,105
371	1060	1,413	22,1	0,105
330	1019	1,358	23,0	0,105
288	977	1,302	23,8	0,104
249	938	1,250	24,9	0,105
210	899	1,198	26,0	0,105
172	861	1,147	27,2	0,105
135	824	1,098	28,5	0,105
97	786	1,047	29,7	0,105

Tabela 2 - Dados experimentais $p \times V$ à temperatura de 30 °C.

$T = 30 \text{ }^\circ\text{C} (303,15 \text{ K})$				
Δp (mmHg)	P_a (mmHg)	P_a (bar)	V (cm ³)	nR (atm.cm ³ /K)
384	1073	1,43055	22,1	0,104
377	1066	1,42122	22,3	0,104
370	1059	1,41189	22,7	0,105
361	1050	1,39989	22,8	0,105
351	1040	1,38656	23,0	0,105
344	1033	1,37722	23,1	0,104
336	1025	1,36656	23,4	0,105
328	1017	1,35589	23,6	0,105
321	1010	1,34656	23,8	0,105
312	1001	1,33456	24,0	0,105
305	994	1,32523	24,2	0,105
297	986	1,31456	24,4	0,105
288	977	1,30256	24,6	0,105
280	969	1,29190	24,7	0,105
272	961	1,28123	24,9	0,105
262	951	1,26790	25,1	0,104
241	930	1,23990	25,8	0,105
218	907	1,20924	26,5	0,105
195	884	1,17857	27,2	0,105
171	860	1,14657	27,9	0,105
147	836	1,11458	28,7	0,105
124	813	1,08391	29,4	0,105

Tabela 3 - Dados experimentais $p \times V$ à temperatura de 40 °C.

$T = 40 \text{ }^\circ\text{C} (313,15 \text{ K})$				
Δp (mmHg)	P_a (mmHg)	P_a (bar)	V (cm ³)	nR (atm.cm ³ /K)
398	1087	1,449	23,0	0,106
374	1063	1,417	23,4	0,105
338	1027	1,369	23,8	0,104
317	1006	1,341	24,7	0,105
294	983	1,310	25,4	0,106
269	958	1,277	25,9	0,105
247	936	1,247	26,7	0,106
224	913	1,217	27,4	0,106
199	888	1,183	27,9	0,105
177	866	1,154	28,7	0,106
154	843	1,123	29,4	0,105
134	823	1,097	30,4	0,106

Tabela 4 - Dados experimentais $p \times V$ à temperatura de 50 °C.

$T = 50 \text{ }^\circ\text{C} (323,15 \text{ K})$				
Δp (mmHg)	P_a (mmHg)	P_a (bar)	V (cm^3)	nR ($\text{atm.cm}^3/\text{K}$)
600	1289	1,718	20,0	0,106
556	1245	1,659	20,6	0,106
515	1204	1,605	21,5	0,106
472	1161	1,547	22,2	0,106
430	1119	1,491	23,0	0,106
388	1077	1,435	23,8	0,105
347	1036	1,381	24,7	0,105
307	996	1,327	25,7	0,105
268	957	1,275	26,8	0,105
231	920	1,226	28,1	0,106
193	882	1,175	29,3	0,106
155	844	1,125	30,5	0,106

Tabela 5 - Dados experimentais $p \times V$ à temperatura de 60 °C.

$T = 60 \text{ }^\circ\text{C} (333,15 \text{ K})$				
Δp (mmHg)	P_a (mmHg)	P_a (bar)	V (cm^3)	nR ($\text{atm.cm}^3/\text{K}$)
605	1294	1,72520	20,5	0,106
563	1252	1,66920	21,3	0,106
518	1207	1,60920	21,8	0,105
476	1165	1,55321	22,6	0,105
435	1124	1,49855	23,5	0,105
394	1083	1,44388	24,4	0,105
354	1043	1,39056	25,4	0,106
313	1002	1,33589	26,3	0,105
274	963	1,28390	27,4	0,105
237	926	1,23457	28,7	0,106
196	885	1,17991	29,6	0,104
178	867	1,15591	30,8	0,106

As Figs. 5 e 6 confirmam a linearidade das isóbaras e isocóricas para um gás em baixa pressão.

Os dados isotérmicos [3] foram apresentados em um gráfico, como mostra a Fig. 3. Percebe-se que as curvas estão em perfeita concordância, nos aspetos qualitativos esperados pela teoria [1, 4].

A Fig. 3 confirma os experimentos de Boyle e afirmação de Charles de que o produto pV é uma função da temperatura.

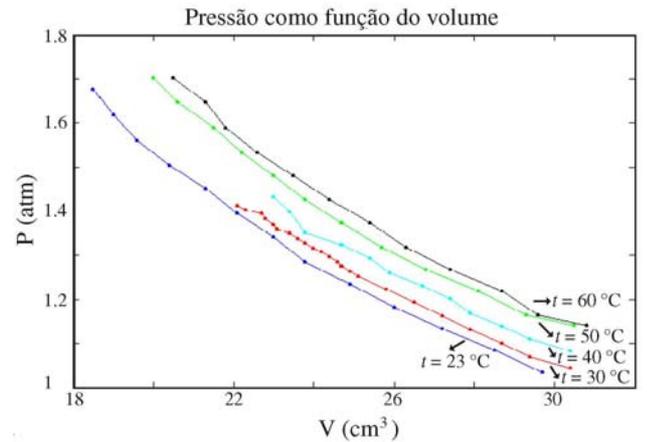


Figura 3 - Diagrama pV representando as isotermas de um gás ideal.

5. Obtenção dos gráficos que confirmam a teoria de gás ideal

Através dos dados obtidos experimentalmente, procurou-se fazer um estudo que confirmasse os experimentos e equações publicados na literatura [1, 4]. Para se obter, os dados isobáricos e isovolumétricos, efetuou-se interpolações dos dados encontrados para pressões constantes e volumes constantes.

Visando verificar as equações de Gay-Lussac e Charles, procedeu-se em obter as Tabelas 6 e 7 a partir dos dados isotérmicos, obtendo dados empíricos isobáricos e isocóricos. A verificação das Eqs. (2) e (6) pode ser realizada através da construção de gráficos representativos a partir das Tabelas 6 e 7.

Tabela 6 - Volume do sistema gasoso, em cm^3 , numa dada temperatura e pressão.

ΔP_{mmHg}	P_{mmHg}	p (bar)	23 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
375	1064	1,41855	22,02	22,41	23,38	24,19	24,87
350	1039	1,38522	22,56	23,01	23,67	24,63	25,49
325	1014	1,35189	23,09	23,68	24,36	25,25	26,04
300	989	1,31856	23,57	24,32	25,21	25,9	26,67
275	964	1,28523	24,17	24,82	25,78	26,6	27,37
250	939	1,25190	24,87	25,5	26,59	27,43	28,24
225	914	1,21857	25,58	26,29	27,37	28,29	28,96
200	889	1,18524	26,32	27,05	27,88	29,07	29,51
175	864	1,15191	27,10	27,78	28,76	29,87	
150	839	1,11858	27,97	28,6	29,6		
125	814	1,08525	28,82	29,37			

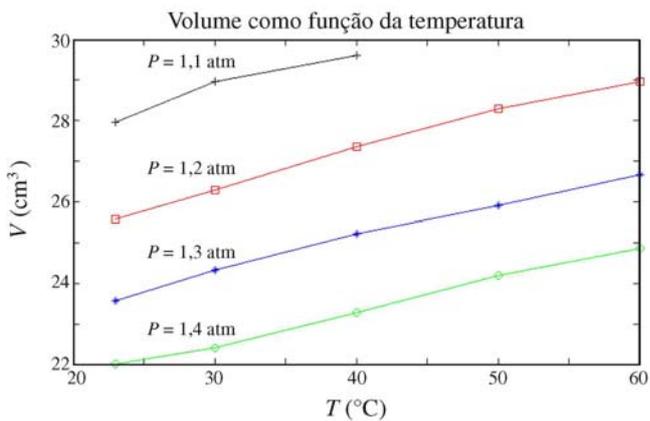


Figura 4 - Diagrama VT representando as isóbaras de um gás ideal.

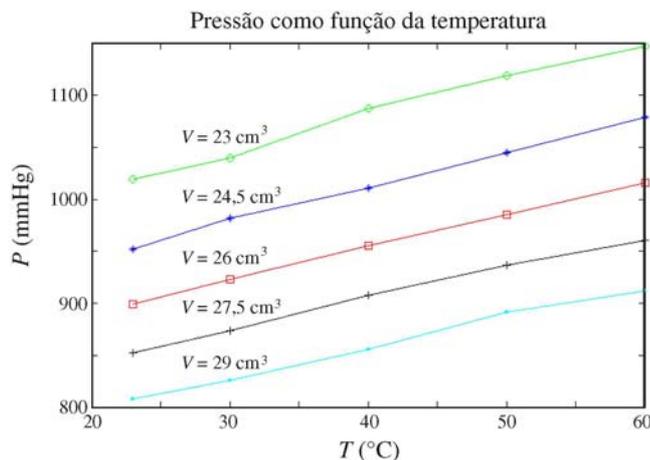


Figura 5 - Diagrama PT representando as isométricas de um gás ideal.

Tabela 7 - Relação entre pressão e temperatura, à volume constante.

V (cm ³)	23 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
18,5	1274,00				
19,0	1229,00				
19,5	1192,33				
20,0	1164,00			1289,00	
20,5	1138,44			1252,33	1294,00
21,0	1115,66			1226,78	1267,75
21,5	1091,50			1204,00	1234,00
22,0	1065,25			1161,00	1196,50
22,5	1041,78	1062,50		1145,25	1170,25
23,0	1019,00	1040,00	1087,00	1119,00	1146,78
23,5	992,75	1017,00	1054,00	1092,75	1124,00
24,0	969,90	1001,00	1022,33	1067,89	1101,22
24,5	952,18	981,50	1010,67	1045,11	1079,00
25,0	934,45	956,00	996,14	1024,00	1059,00
25,5	916,73	939,00	978,00	1004,00	1038,44
26,0	899,00	923,43	955,25	985,36	1015,67
26,5	883,17	907,00	941,50	967,64	994,90
27,0	867,33	890,57	926,14	951,31	977,18
27,5	852,46	873,71	908,00	937,08	960,15
28,0	838,23	857,00	885,25	922,85	945,92
28,5	824,00	842,00	871,50	907,33	931,69
29,0	808,17	826,14	856,14	891,50	912,33
29,5	792,33	811,10	841,00	875,67	889,56
30,0		801,60	831,00	859,83	879,00
30,5				844,00	871,50

As Figs. 4 e 5 confirmam a linearidade das isóbaras e isocóricas para um gás em baixa pressão.

6. Conclusão

O equipamento experimental se presta para obtenção de dados isotérmicos pressão-volume numa faixa que vai de 23 a 60 °C, em baixas pressões. Limitações do equipamento impedem que o mesmo seja empregado para a determinação de dados pVt de fluidos diferentes do ar atmosférico e para pressões superiores a 1,8 atm.

Não foi possível quantificar a quantidade de ar contida na célula para se determinar a constante dos gases perfeitos, entretanto foi possível verificar que existe uma constante que correlaciona todos os dados coletados e que vale em média $0,105 \text{ atm.cm}^3 \text{ K}^{-1}$.

As Figs. 3, 4 e 5 confirmam o comportamento pVt de sistemas gasosos ideais e as teorias publicadas na literatura referente a eles.

Referências

- [1] M.M. Abbott, J.M. Smith e H.C. Van Ness, *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química* (LTC, Rio de Janeiro, 2000), 5ª edição.
- [2] P.W. Atkins, *Physical Chemistry* (Oxford University Press, 1997), 6th edition.
- [3] R.S. Brunetto, D. Shilton e M.R. Franco Jr, Equipamento experimental para determinação de dados pVt para sistemas gasosos (Relatório Interno do Laboratório de Catálise e Termodinâmica da UFU, Uberlândia, 2004).
- [4] G. Castellan, *Fundamentos de Físico-Química* (LTC, Rio de Janeiro, 1989), 1ª edição.