

Gás real e ponto crítico

PESQUISA QUANTITATIVA DE UM GÁS REAL E DESCRIÇÃO DO PONTO CRÍTICO

- Observação dos estados líquido e gasoso do hexafluoreto de enxofre.
- Obtenção das isotermas no diagrama p - V .
- Observação dos desvios dos gases reais do estado do gás perfeito (ou ideal).
- Determinação do ponto crítico.
- Obtenção das curvas de pressão do vapor saturado.

UE2040300

01/18 JS/GH/UD

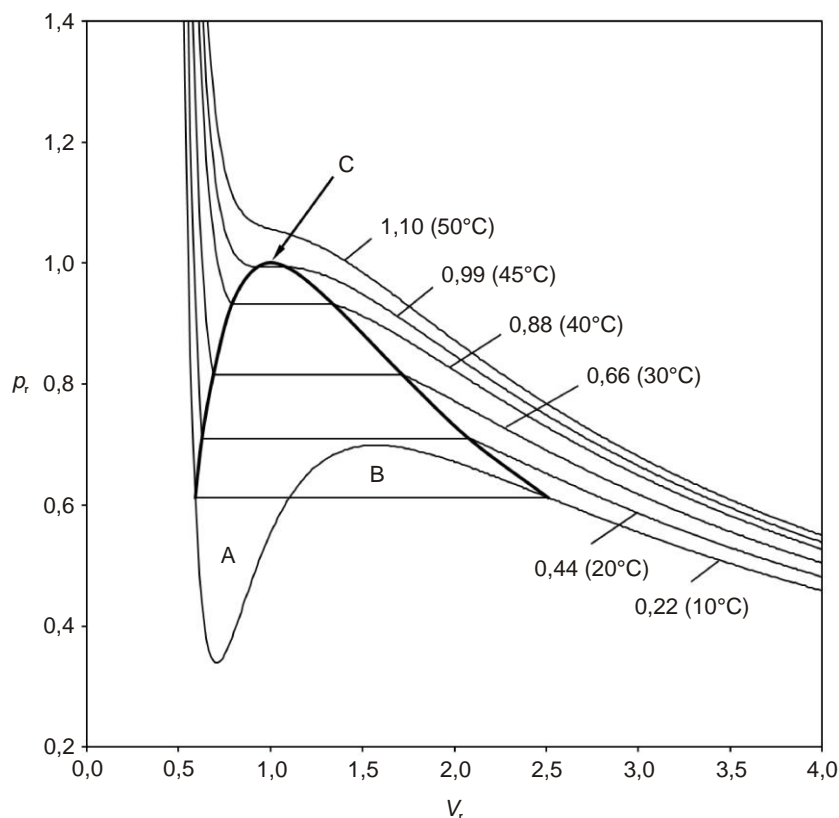


Fig. 1: Diagrama de fases conforme Clapeyron, isotermos calculados da forma reduzida da equação de van der Waals (valores entre parênteses: temperaturas específicas para hexafluoreto de enxofre).

FUNDAMENTOS GERAIS

O ponto crítico de um gás real é identificado a partir da temperatura crítica T_c , da pressão crítica p_c e da densidade crítica ρ_c . Abaixo da temperatura crítica, em grande volume a substância está na forma de gás, e em pequeno volume é líquida. Entre essas formas existe uma mistura de gás e líquido, cuja parte gasosa aumenta

consideravelmente com a mudança das isotermas, enquanto a pressão permanece constante. Como líquido e vapor têm densidades diferentes, a gravidade os mantém separados. Se a temperatura sobe, a densidade do líquido diminui e a do gás aumenta, até que ambas as densidades alcancem o valor da densidade crítica. Acima da

temperatura crítica não há mais condensação. Mas o gás somente segue as variações de estado isotérmicas da Lei de Boyle-Mariott quando está acima da temperatura crítica.

Para o gás ideal vale a equação ideal de gás:

$$(1) \quad p \cdot V = n \cdot R \cdot T.$$

p : pressão

V : volume

n : quantidade de matéria

$R = 8,314 \text{ J / (mol} \cdot \text{K)}$: constante universal do gás

T : temperatura absoluta

O comportamento de gases reais é descrito com boa aproximação pela equação de van der Waals:

$$(2) \quad \left(p + \frac{n^2 \cdot a}{V^2} \right) \cdot (V - n \cdot b) = n \cdot R \cdot T.$$

a : pressão de coesão (pressão interna)

b : co-volume

A pressão de coesão considera explicitamente as forças de van der Waals entre as moléculas de gás, o co-volume a expansão final das moléculas do gás.

Os isotermos no diagrama p - V atendem, portanto, à equação a seguir:

$$(3) \quad p(V) = \frac{R \cdot T}{(V/n) - b} - \frac{a}{(V/n)^2}.$$

Como o isoterma crítico forma um ponto de sela (fig. 1), vale:

$$(4) \quad \left. \frac{dp}{dV} \right|_{\text{crit}} = 0 \quad \text{e} \quad \left. \frac{d^2p}{dV^2} \right|_{\text{crit}} = 0.$$

Daí, resultam pressão de coesão e co-volume para:

$$(5) \quad a = \frac{3 \cdot V_{\text{crit}} \cdot p_{\text{crit}}}{n^2} \quad \text{e} \quad b = \frac{V_{\text{crit}}}{3 \cdot n}.$$

Colocação na eq. (3) e introdução das grandezas reduzidas

$$(6) \quad p_r = \frac{p}{p_{\text{crit}}}, \quad V_r = \frac{V}{V_{\text{crit}}} \quad \text{e} \quad T_r = \frac{T}{T_{\text{crit}}}$$

resulta na forma reduzida da equação de van der Waals

$$(7) \quad \left(p_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \cdot (3 \cdot V_r - 1) = 8 \cdot T_r,$$

que é independente da matéria. Os isotermos bastam na representação reduzida da equação

$$(8) \quad p_r(V_r) = \frac{8 \cdot T_r}{3 \cdot V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}.$$

Eles apresentam, na representação gráfica como diagrama de Clapeyron (Fig. 1), um mínimo e um máximo abaixo da temperatura crítica. De fato, em compressão isoterma, a pressão se mantém constante a partir de determinado valor, contudo, mesmo se o volume é mais reduzido e os isotermos decorrem igualmente isóbares (reta horizontal na Fig. 1). Ao longo da reta horizontal, ocorre a condensação do gás em líquido. Como condição marginal para a posição da reta horizontal, a igualdade de ambas as áreas A e B é exigida. A envolvente da reta horizontal é chamada de binodal e marca a região bifásica, em que gás e líquido coexistem.

O hexafluoreto de enxofre (SF_6) é especialmente adequado para pesquisas das características de gases reais, pois sua temperatura crítica ($T_C = 319 \text{ K}$) e sua pressão crítica ($p_C = 37,6 \text{ bar}$) são comparativamente baixas. Além disso, é um gás não venenoso e pode ser utilizado sem problemas no laboratório ou em sala de aula.

O equipamento para a pesquisa do ponto crítico é composto de uma célula de medição transparente de constituição especialmente densa e resistente à pressão. O volume na célula de medição pode ser modificado quando se gira uma alavanca de medição precisa, com a qual é possível detectar alterações de volume com uma precisão de 1/1000 do volume máximo. A elevação da pressão acontece por meio de um sistema hidráulico com óleo de rícino, com uma qualidade equivalente à existente nas utilizações medicinais. A célula de medição e o sistema hidráulico são separados por uma vedação cônica de borracha, que se enovela quando há alteração de volume. Com essa constituição, a diferença de pressão entre a célula de medição e o compartimento do óleo é praticamente desprezível. Um manômetro mede, assim, em vez da pressão do gás, a pressão do óleo, desprezando um volume morto no compartimento do gás. A célula de medição é envolta por uma câmara de água transparente. Com um equipamento com termostato (banho-maria), pode-se ajustar uma temperatura constante com alta precisão, medindo-se e controlando-se a temperatura com um termômetro digital.

Quando se observam as transições da fase gasosa para a fase líquida e vice-versa, pode-se observar, graças ao mínimo volume morto, tanto a formação da primeira gota de líquido como o desaparecimento da última bolha de gás.

LISTA DE APARELHOS

1	Aparelho de ponto crítico	1002670 (U104001)
1	Banho e termostato de circulação @230V	1008654 (U144002-230)
	ou	
1	Banho e termostato de circulação @115V	1008653 (U144002-115)
1	Termômetro de bolso digital de segundos	1002803 (U11853)
1	Sensor de imersão NiCr-Ni tipo K -65–550°C	1002804 (U11854)
2	Mangueira de silicone, 6 mm	1002622 (U10146)

Adicionalmente necessário:

Hexafluoreto de enxofre (SF_6)

Protetor de radiador (p.ex. Glystantin® G 30 da empresa BASF) para criação do meio de têmpera

Compressor ou bomba de bicicleta e válvula de bicicleta para calibragem do volume

INDICAÇÕES DE SEGURANÇA

Antes da colocação em operação e utilização da aparelhagem de ponto crítico, é obrigatório ler com atenção e seguir as instruções de segurança na parte 2 das instruções de uso da aparelhagem.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

O aparelho para o ponto crítico é fornecido com óleo hidráulico, porém, sem estar preenchido com gás de teste.

Antes de preencher com gás de teste deve ser efetuada uma calibragem do volume, com ar como gás ideal. A calibragem de volume e o abastecimento com o gás de teste são descritos nestas instruções de experiência em “execução”.

Instruções para armazenamento por períodos mais extensos são dadas na parte 9 das instruções de uso da aparelhagem de ponto crítico.

Por causa da inevitável difusão de gás de teste pela junta chapéu, deve-se conseqüentemente liberar o gás da hidráulica, conforme o parágrafo 10, após um longo armazenamento ou vai-se armazenar o aparelho sem gás de teste.

A bucha de rosca na braçadeira tem que ser lubrificada regularmente com graxa e verificada em períodos maiores. Isto esta descrito no parágrafo 11.

Os trabalhos de manutenção descritos no parágrafo 12 só são necessários quando as partes de borracha não estejam mais cumprindo a sua função por causa do envelhecimento.

MONTAGEM

- Colocar a aparelhagem em altura adequada para observação da célula de medição e dispô-la de forma que a válvula de segurança não aponte para pessoas ou objetos a serem protegidos.
- Conectar as mangueiras de silicone da saída do termostato de circulação na entrada do manto de têmpera e da saída do manto de têmpera na entrada do termostato de circulação.
- Criar meio de têmpera de 2 partes por volume de água e 1 parte por volume de meio de proteção de radiados.
- Encher termostato de circulação

EXECUÇÃO

Calibragem no ponto zero

O ponto zero da escala de volume tem que ser determinado através de uma calibragem.

Para isto aproveita-se o fato que o ar, na faixa de pressão de 1 a 50 bar e a uma faixa de temperatura de 270 a 340 K, se comporta como um gás ideal (o fator gás real desvia-se em menos de 1% de 1). Por isso, à temperatura constante (por exemplo, a temperatura ambiente) é válido para dois percursos de pistão s_0 e s_1 assim como para as pressões correspondentes p_0 e p_1 do ar preso no interior

$$(9) \quad p_0 \cdot s_0 = p_1 \cdot s_1$$

Com $s_0 = s_1 + \Delta s$ resulta após uma alteração:

$$(10) \quad s_1 = \frac{p_0}{p_1 - p_0} \cdot \Delta s$$

Ajuste grosseiro das escalas:

- Abrir totalmente as válvulas.
- Soltar o parafuso tubular da escala rotativa com um meio giro (a escala fica fácil de mover na barra de passo sem ter que mexer a roda de mão; ao giro autônomo se adiciona ainda a ação de um elemento de pressão amortecedora em contra.).
- Girar a roda de mão até chegar a uma resistência sensível.
- Sem mover a roda de mão, girar a escala rotativa na barra de passo até que a marca 0,0 se encontre acima e na escala fixa esteja indicado aprox. 48 mm.
- Soltar os parafusos estriados da escala fixa e movê-la para o lado, até que o traço a 48 mm se encontre exatamente sobre a linha mediana da escala rotativa (veja fig. 2).
- Apertar novamente os parafusos estriados, prestando atenção para que a escala fixa não faça pressão sobre a escala rotativa.

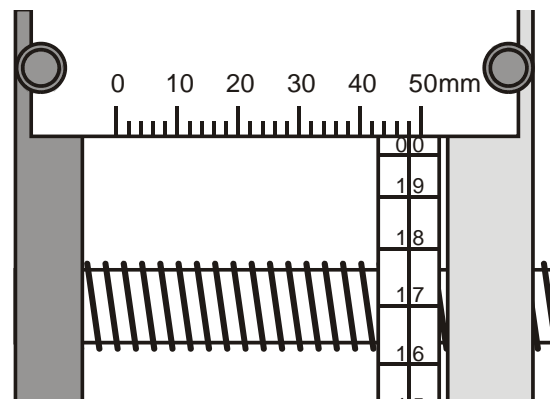


Fig. 2: indicação da posição do pistão 48,0 mm

Correção de ponto zero:

- Fechar a válvula reguladora (a pressão na célula de medição corresponde agora à pressão ambiente $p_0 = 1$ bar; o barômetro mostra, nos limites de precisão da medição, a sobrepressão de 0 bar).
- Girar a roda de mão para dentro, até que seja indicado 15 bar de sobrepressão (pressão absoluta $p_1 = 16$ bar).

- Ler a posição s_1 do pistão e calcular a partir dela o percurso de deslocamento $\Delta s = s_0 - s_1$.
- Calcular a posição zero corrigida $s_{1,corr}$ do pistão conforme Eq. 10.
- Ajustar a escala rotativa no valor corrigido.
- Caso necessário soltar um pouco a roda de mão e fixar a escala rotativa com o parafuso tubular.

Exemplo de medição:

$p_0 = 1 \text{ bar}$, $p_1 = 16 \text{ bar}$, $p_1 - p_0 = 15 \text{ bar}$
 $s_0 = 48,0 \text{ mm}$, $s_1 = 3,5 \text{ mm}$, $\Delta s = 44,5 \text{ mm}$
 o que resulta em $s_{1,corr} = 2,97 \text{ mm}$.

A escala rotativa deve, portanto ser deslocada de modo que em vez de 3,50 mm, agora sejam indicados 2,97 mm.

Observação:

Após esta calibragem de ponto zero já se obtêm resultados de medição qualitativamente corretos. Em relação a T e p , as isotermas são também registradas de forma quantitativamente correta na faixa bifásica até o ponto crítico. Não obstante, principalmente no campo líquido, as isotermas medidas se encontram algo aberta demais.

Calibragem de volume com ar como gás ideal

A relação exata entre o volume V_G na célula de medição e a indicação s na escala depende da quantidade óleo no reservatório de óleo. Além disso, o reservatório de óleo se expande proporcionalmente à pressão, o que se deve aos tubos mola no manômetro. Adicionalmente, o óleo de rícino se dilata mais do que o resto do aparelho com um aumento de temperatura, pelo que com o aumento da temperatura a pressão sobe de modo algo excessivo. Todos esses efeitos podem ser eliminados do cálculo com a correspondente calibragem com ar como gás ideal.

Da equação do gás ideal (1) resulta:

$$(11) \frac{p \cdot V}{T} = n \cdot R.$$

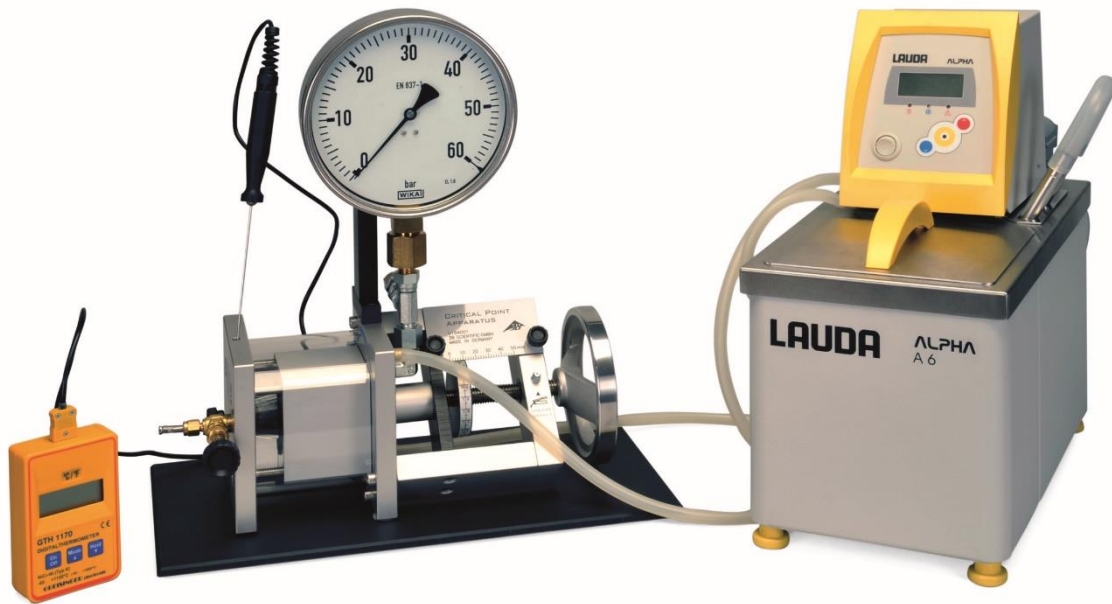


Fig. 3: Disposição de medição

Com isto, pode-se calcular a pressão absoluta conforme

$$(12) p = p_e + 1 \text{ bar}$$

a partir da sobre pressão medida p_e . Para a temperatura absoluta vale:

$$(13) T = \vartheta + \vartheta_0 \text{ com } \vartheta_0 = 273,15^\circ\text{C}$$

O volume calcula-se segundo

$$(14) V = A \cdot s$$

com $A = 3,14 \text{ cm}^2$ e a posição efetiva do pistão

$$(15) s = s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta$$

s_e : posição lida do pistão

p : pressão absoluta

ϑ : temperatura em $^\circ\text{C}$

$s_0, \beta_p, \beta_\vartheta$: parâmetros livres

Colocação da eq. (11), (12) e (13) na eq. (9) resulta:

$$(16) \frac{p \cdot (s_e + s_0 + \beta_p \cdot p - \beta_\vartheta \cdot \vartheta) \cdot A}{\vartheta + \vartheta_0} - n \cdot R = 0.$$

Se forem considerados vários pontos de medição N com diferentes temperaturas e pressões, assim calcula-se o termo

$$(17) Q = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\rho_i \cdot (s_{ei} + s_0 + \beta_p \cdot \rho_i - \beta_\vartheta \cdot \vartheta_i) \cdot A}{\vartheta_i + \vartheta_0} - n \cdot R \right)^2$$

e escolhem-se os parâmetros livres s_0 , β_p , β_ϑ e n para que Q seja mínimo.

- Inserir a mangueira de plástico com o diâmetro de 3 mm na conexão para o gás de 1/8".
- Abrir a válvula de regulagem.
- Girar a roda de mão para fora até, por exemplo, a posição de 46,0 mm.
- Criar uma sobrepressão do ar de aproximadamente 3 a 8 bar na célula de medição com um compressor ou com uma bomba de bicicleta.
- Fechar a válvula de regulagem.
- Para o registro de alguns valores de medição, variar o volume na célula de medição ou a temperatura no termostato, esperar o equilíbrio estacionário e reduzir a pressão.
- Com um software de adaptação adequado, determinar os parâmetros s_0 , β_p , β_ϑ e n de modo que a soma do quadrado de erro Q seja mínimo (compare eq. 17).
- Caso seja desejado, girar a escala giratória num valor s_0 , pelo que essa correção fica desnecessária.

Com os assim determinados parâmetros é calculada a posição "efetiva" do pistão, conforme a equação 15 a partir da posição de pistão registrada s_e , e a partir daí, conforme a equação 14 obtém-se o volume da célula de medição calibrado.

Preenchimento com gás de teste

Hexafluoreto de enxofre (SF₆) não é venenoso e inócuo para as pessoas. O valor MAK, a partir do qual surge o perigo de asfixia por expulsão do oxigênio é de 1000 ppm. Isso corresponde a aproximadamente 6 cargas de célula de medição por 1 m³ de ar.

Não obstante, o SF₆ contamina muito o meio ambiente e produz um efeito de serra 24.000 vezes maior do que CO₂. Por isso, não se deve soltar maiores quantidades no ambiente.

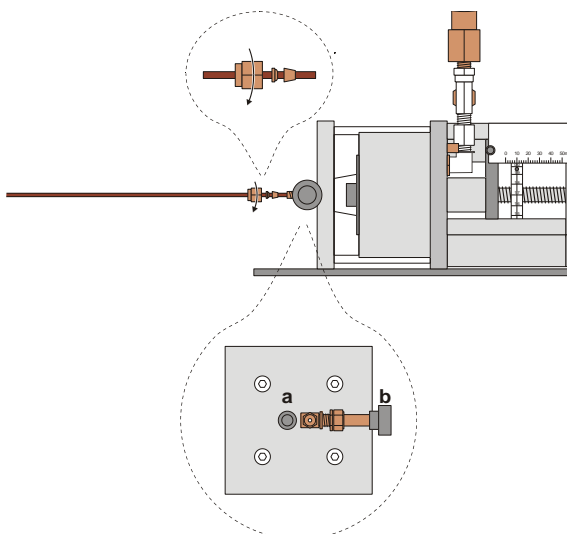


Fig. 4: Conexão da tubulação fixa (a) válvula de evacuação, (b) válvula reguladora

Conforme os princípios básicos da "boa prática de laboratório" é recomendado ligar o aparelho de ponto crítico a uma tubulação de gás (por exemplo, a garrafa de gás SH ILB e a válvula reguladora Y11 L215DLB180 da empresa Airgas (www.airgas.com)) fixa, (diâmetro externo de 1/8", e caso necessário, peças de redução, por exemplo, da empresa Swagelok (www.swagelok.com)) principalmente no caso de uso freqüente.

Um preenchimento começa com uma série de passagens de enxágües para retirar o ar da tubulação. O número de enxágües depende do comprimento da tubulação (mais precisamente da relação volume da tubulação/volume da célula de medição). Ao fazer isto, deve-se soltar o mínimo possível de gás SF₆ na atmosfera por causa da sua forte influência no efeito de serra.

- Caso necessário, retirar a proteção da conexão do gás e retirar as pontas de conexão de 1/8" soltando a porca de inserção (SW 11).
- Conectar a tubulação (caso necessário com peças de redução) na torneira para gás.
- Colocar o aparafusamento tubular incluído no fornecimento sobre a tubulação começando com a porca de inserção (veja fig. 4, seqüência e direcionamento como indicada no conector de cabos!).
- Inserir a tubulação na válvula reguladora e apertar até o ponto justo em que a tubulação já não possa ser movida só com os dedos.
- Segurar a válvula reguladora com uma chave-inglesa (SW 13) e apertar a porca de inserção em mais 270°.

Agora a conexão está hermética para o gás. Ao soltar mais adiante a porca de inserção, também se deve segurar a válvula reguladora com uma chave-inglesa.

- Colocar o pistão na posição de 10 mm com a roda de mão.
- Abrir lentamente a válvula reguladora e deixar o SF₆ penetrar até que 10 bar sejam indicados.
- Fechar a válvula reguladora.
- Abrir a válvula de evacuação, até que a indicação de pressão tenha caído a quase 0 bar.
- Fechar a válvula de evacuação.
- Após pelo menos quatro enxágües, abrir a válvula reguladora até que seja indicado novamente 10 bar.
- Fechar a válvula reguladora.
- Girar novamente a roda de mão até a marca de, por exemplo, 46 mm.
- Abrir lentamente a válvula reguladora fechá-la novamente ao atingir 10 bar.

Em caso de uso esporso da aparelhagem, é mais prático utilizar gás e teste a partir de um galão de gás MINICAN®. A conexão de gás do MINICAN® (por exemplo, da empresa Westfalen (www.westfalen-ag.de)) é montada de maneira semelhante a uma válvula de spray comum, ou seja, ela se abre quando o MINICAN® é empurrado diretamente sobre a conexão de gás.

Também aqui, o preenchimento começa com vários enxágües para eliminar o ar preso.

- Caso necessário retirar a proteção da conexão de gás.
- Levar o pistão à posição de 10 mm com a roda de mão.
- Instalar o MINICAN® com SF₆ na conexão para o gás depois de ter retirado a capinha protetora (Fig. 5).

- Empurrar o MINICAN®, abrir lentamente a válvula reguladora (b) e deixar entrar SF₆, até que cerca de 10 bar sejam indicados.
- Fechar a válvula reguladora.
- Abrir um pouco a válvula de evacuação, até que a indicação de pressão tenha caído a quase 0 bar.
- Fechar a válvula de evacuação.
- Após pelo menos quatro enxágües, empurrar o MINICAN®, abrir lentamente a válvula reguladora e deixar entrar SF₆, até que cerca de 10 bar sejam indicados.
- Fechar a válvula reguladora.
- Girar o pistão com a roda de mão até a marca de, por exemplo, 46 mm.
- Empurrar o MINICAN®, Abrir lentamente a válvula reguladora fechá-la novamente ao atingir 10 bar.

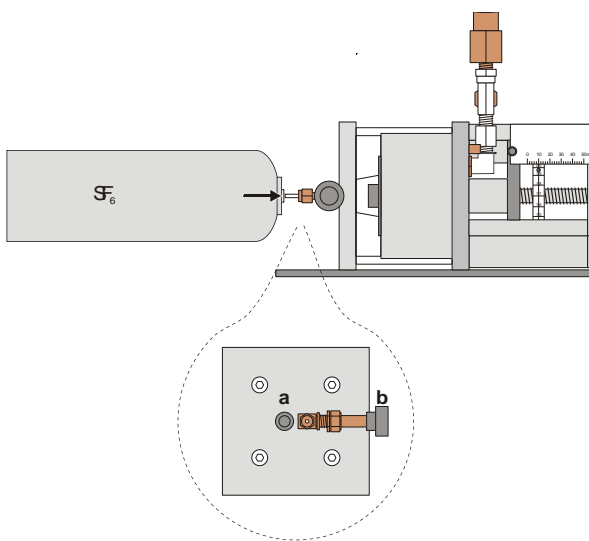


Fig. 5: Preenchimento do gás de teste com um galão de gás MINICAN® (a) válvula de evacuação, (b) válvula reguladora.

O gás preenchido pode permanecer vários dias dentro da célula de medição.

Quando não sejam realizadas experiências, o pistão deve ser girado com a roda de mão até uma posição de pressão mínima, como por exemplo, em 46 mm.

Se houver a possibilidade o aparelho deveria ficar preenchido sempre com o líquido temperador.

Registro dos isotermos

Na passagem de fase de líquido para gasoso, a área limítrofe da fase é substancialmente maior, por conta de bolhas de vapor formadas em todo o líquido, que no caso da passagem de fase de gasoso para líquido, em que a área limítrofe da fase é limitada à superfície do líquido. Para que o equilíbrio em cada registro de um valor de medição seja obtido o mais rapidamente possível, recomenda-se, portanto, o procedimento a seguir (Fig. 6):

Se a pressão SF₆ com volume máximo, ou seja, com a roda manual totalmente para fora, estiver em 8 – 10 bar, a posição do pistão é ajustada até 10 mm de baixas para altas pressões, ou seja, a roda manual é girada para dentro.

Para volumes pequenos com s_e < 10 mm, a posição do pistão é ajustada até 10 mm de altas para baixas pressões, ou seja, a roda manual é girada para fora.

Desta forma, a obtenção do equilíbrio demora aprox. 1 - 5 min, sendo que o registro dos pontos de medição na borda da área bifásica é o que mais demora.

- Com volume máximo, ajustar sucessivamente as temperaturas θ = 10°C, 20°C, 30°C, 40°C, 45°C e 50°C no termostato de circulação.
- Em cada temperatura, reduzir o volume na célula de medição até a posição do pistão 10 mm. Aguardar, em cada posição do pistão, até que seja obtido um equilíbrio estacionário e ler e anotar a posição do pistão s_e, bem como a sobrepressão p_e.
- Em seguida, iniciando no menor volume possível, aumentar o volume na célula de medição gradativamente até a posição do pistão 10 mm. Aguardar, em cada posição do pistão, até que seja obtido um equilíbrio estacionário e ler e anotar a posição do pistão s_e, bem como a sobrepressão p_e.

Durante a medição, observar o estado líquido e gasoso, a situação dinâmica na passagem de fase e a formação dos pontos de passagem em diferentes temperaturas.

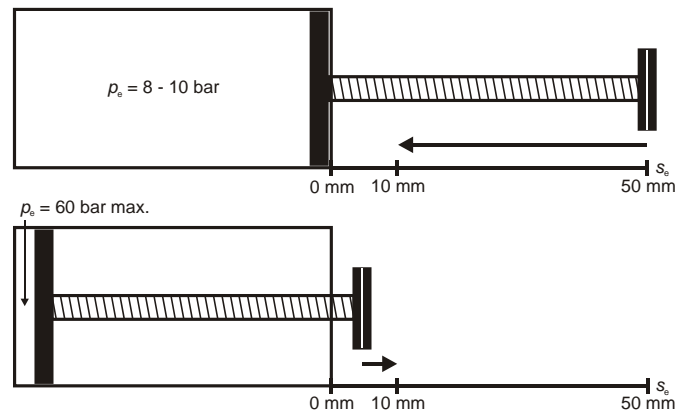


Fig. 6: Ajuste do volume em dependência da pressão.

Determinação da massa do gás

- Caso necessário retirar tubulação e montar a conexão para gás.
- Girar bastante a roda de mão, por exemplo, até 46 mm.
- Abrir um pouco a válvula reguladora e soltar o gás para o saco plástico através da conexão para gás.
- Fechar a válvula reguladora.
- Determinar a massa do gás solto levando paralelamente em conta o peso do saco vazio e o impulso do ar.
- Reduzir o volume da célula de medição até que a pressão na célula de medição tenha atingido o valor inicial.
- A partir da diferença de volume antes e depois do esvaziamento e do volume ainda presente na célula de medição, calcular a massa de gás presente inicialmente.

Alternativamente, a massa de gás também pode ser determinada de um ajuste pelos valores de literatura (p. Ex., Clegg et al. em: Landolt-Börnstein – Zahlenwerte und Funktionen, II Band, 1.Teil, Springer-Verlag, Berlim, 1971).

EXEMPLO DE MEDIÇÃO E AVALIAÇÃO

Calibragem de volume com ar como gás ideal

A minimização da grandeza Q na eq. (17) resulta, com os valores de medição da Tab. 1, nos valores de parâmetro a seguir:

$$(18) \begin{aligned} s_0 &= 0,19 \text{ mm} \\ \beta_p &= 0,023 \text{ mm/bar} \\ \beta_\vartheta &= 0,034 \text{ mm/}^\circ\text{C} \\ n &= 0,00288 \text{ mol} \end{aligned}$$

Orientação:

Os parâmetros valem para a aparelhagem utilizada aqui. A calibragem do volume é diferente para cada aparelhagem e pode ser preciso verificá-la.

Determinação da massa do gás

Massa do gás m : 1,05 g

Tab. 1: Valores de medição para calibragem do volume.

i	s_e / mm	ϑ	p / bar
1	40,0	20,0°C	6,6
2	20,0	20,0°C	12,4
3	10,0	20,0°C	23,3
4	5,0	20,0°C	41,8
5	3,5	20,0°C	53,9
6	5,0	20,0°C	41,8
7	5,0	10,0°C	38,9
8	5,0	30,0°C	45,3
9	5,0	40,0°C	49,0
10	5,0	50,0°C	53,5

Registro dos isotermos

- Calcular as pressões absolutas p a partir das sobrepressões lidas p_e e da pressão ambiente $p_0 = 1$ bar conforme equação (12) e anotar na unidade MPa (1 MPa = 10 bar) para cada temperatura ajustada na Tab. 2.
- Calcular os volumes V conforme eq. (14) com os parâmetros (18), calcular a partir daí os volumes específicos $v = V/m$ e anotar na unidade ml/g (1 cm³ = 1 ml) para cada temperatura ajustada na Tab. 2.

Representação dos isotermos no diagrama p - V (diagrama conforme Clapeyron)

- Aplicar graficamente as pressões absolutas p contra os volumes específicos v para cada temperatura ϑ (Tab. 2, Fig. 7).
- Ler, no diagrama p - v na Fig. 7, os parâmetros do ponto crítico:
 - $\vartheta_{\text{crit}} = 45^\circ\text{C}$
 - $p_{\text{crit}} = 3,74 \text{ MPa}$
 - $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$

Os valores correspondem bem aos valores de literatura $\vartheta_{\text{crit}} = 45,5^\circ\text{C}$, $p_{\text{crit}} = 3,76 \text{ MPa}$ e $\rho_{\text{crit}} = 1 / v_{\text{crit}} = 0,74 \text{ g/ml}$ para hexafluoreto de enxofre.

Os isotermos na Fig. 7 divergem até a temperatura crítica claramente do decurso de hipérbole do gás ideal e se aproximam na parte superior do decurso da hipérbole. O hexafluoreto de enxofre se comporta como gás real, que ainda não alcançou completamente o estado ideal acima da temperatura crítica.

O desvio do estado do gás ideal também é visível em um diagrama conforme Amegat, ou seja, na representação dos isotermos no diagrama p - V .

Tab. 2: Registro dos isotermos: Volumes específicos calculados a partir da posição efetiva do pistão e da massa de gás determinada, bem como pressões absolutas calculadas a partir das sobrepressões lidas.

$\vartheta = 10^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 20^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 30^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 40^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 45^{\circ}\text{C}$		$\vartheta = 50^{\circ}\text{C}$	
v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa	v ml / g	p MPa
0,651	5,24	0,678	5,37	0,724	5,28	0,792	5,14	0,841	5,23	0,913	5,28
0,652	4,75	0,680	4,91	0,729	4,40	0,811	4,48	0,853	4,93	0,947	4,90
0,657	3,88	0,683	4,00	0,741	3,60	0,839	3,92	0,883	4,44	1,017	4,53
0,659	2,96	0,690	3,15	0,757	2,92	0,874	3,54	0,922	4,09	1,069	4,38
0,666	2,07	0,716	2,13	0,801	2,68	0,923	3,37	0,969	3,89	1,203	4,24
0,668	1,65	0,775	2,12	0,860	2,67	0,983	3,35	1,022	3,77	1,350	4,16
0,696	1,64	0,925	2,13	1,009	2,66	1,101	3,35	1,078	3,74	1,498	4,09
0,995	1,63	1,221	2,11	1,158	2,65	1,396	3,33	1,139	3,72	1,642	4,06
1,293	1,62	1,816	2,10	1,754	2,63	1,696	3,31	1,196	3,71	1,789	4,01
1,889	1,61	2,411	2,09	2,349	2,63	1,993	3,30	1,254	3,71	1,937	3,97
2,485	1,60	3,007	2,09	2,348	2,63	2,290	3,32	1,315	3,70	2,079	3,93
3,079	1,60	3,603	2,09	2,944	2,63	2,290	3,30	1,373	3,71	2,229	3,87
3,674	1,61	4,199	2,09	3,541	2,62	2,587	3,27	1,434	3,70	2,371	3,80
4,271	1,61	4,795	2,09	3,838	2,60	2,880	3,20	1,492	3,70	2,517	3,73
4,867	1,60	5,092	2,06	4,130	2,52	3,463	2,98	1,553	3,70	2,662	3,66
5,461	1,59	5,388	2,03	4,716	2,36	4,045	2,77	1,611	3,70	2,804	3,60
5,463	1,60	5,976	1,91	5,889	2,06	4,627	2,57	1,670	3,68	3,095	3,44
6,057	1,60	7,155	1,70	7,066	1,82	5,797	2,23	1,671	3,69	3,386	3,30
6,059	1,61	8,336	1,52	8,247	1,62	6,972	1,95	1,730	3,67	3,386	3,30
6,654	1,59	9,519	1,38	9,429	1,46	6,974	1,95	1,789	3,67	4,544	2,80
7,248	1,56	10,703	1,26	10,613	1,33	8,152	1,73	1,849	3,67	5,710	2,41
7,250	1,58	11,890	1,15	11,797	1,21	9,332	1,55	1,909	3,66	6,884	2,09
8,431	1,42	-	-	-	-	10,515	1,41	1,966	3,66	8,063	1,85
8,432	1,42	-	-	-	-	11,697	1,28	2,114	3,64	9,239	1,65
9,615	1,30	-	-	-	-	-	-	2,262	3,60	10,420	1,49
10,803	1,18	-	-	-	-	-	-	2,555	3,50	11,604	1,35
11,985	1,09	-	-	-	-	-	-	2,844	3,38	11,609	1,35
11,988	1,09	-	-	-	-	-	-	3,425	3,14	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,008	2,90	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	4,588	2,68	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	5,756	2,31	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	6,930	2,02	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	8,107	1,79	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	9,287	1,60	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10,467	1,45	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,651	1,32	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	11,660	1,32	-	-

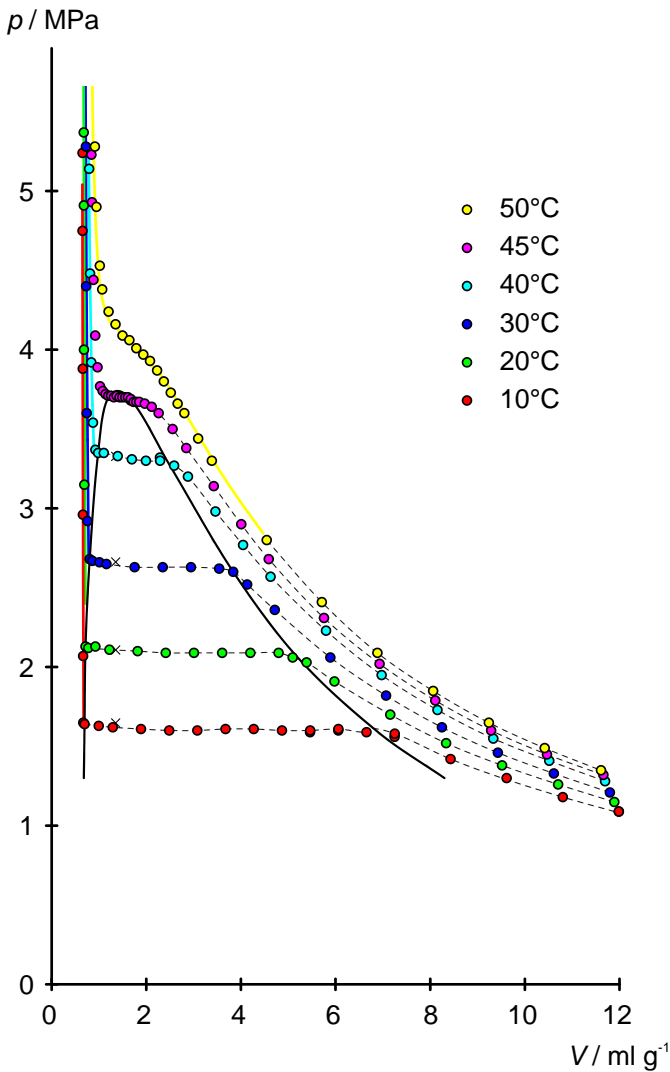


Fig. 7: Diagrama p-V do hexafluoreto de enxofre

Curva da pressão do vapor saturado

- Calcular as temperaturas absolutas T em Kelvin conforme eq. (3) a partir das temperaturas θ em graus Celsius. Ler as pressões absolutas constantes p dentro da binodal inserida na Fig. 7 e aplicar graficamente contra a temperatura absoluta T (Fig. 8).

Os pontos de medição podem ser muito bem descritos pela forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron (linha transpassada na Fig. 8):

$$(19) p = p_0 \cdot e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)} = p_0 \cdot e^{a \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right)}$$

ΔH: calor de evaporação molar
T₀: temperatura com pressão p₀

O calor de evaporação molar pode ser determinado pela aplicação de ln(p/p₀) contra 1/T₀ - 1/T e adaptação de uma reta (Fig. 9). Por via de regra, é indicado, como ponto fixo, o ponto de ebulição normal (T₀, p₀), ou seja, a temperatura de ebulição com pressão normal p₀ = 1013,25 hPa. Como, para SF₆, a pressão normal é menor que a pressão no ponto tripla, não há ponto de ebulição normal, mas um ponto de sublimação normal.

A temperatura normal de sublimação de SF₆ é de T₀ = 209,25 K (θ₀ = -63,9°C). O calor de evaporação molar no ponto de sublimação normal resulta da inclinação da reta a:

$$(20) \Delta H = a \cdot R = 2136 \text{ K} \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = 18 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

O valor diverge em aprox. 20% do valor de literatura ΔH = 22 kJ/mol (conforme folha de dados da Messer AG: 153,20 kJ/kg · 146,05 g/mol = 22,37 kJ/mol a -63,9°C), porque o ponto fixo selecionado está na curva de sublimação, além disso, o calor de evaporação molar é dependente da temperatura e não é constante, como pressuposto na adaptação.

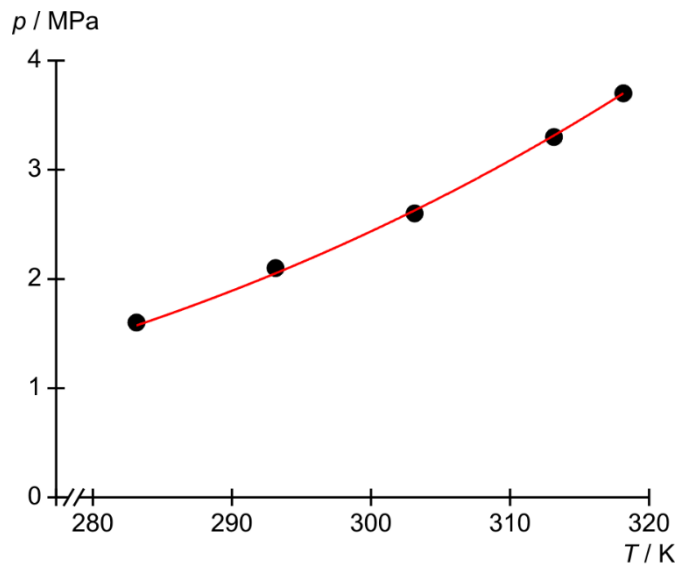


Fig. 8: Curva da pressão do vapor saturado de hexafluoreto de enxofre.

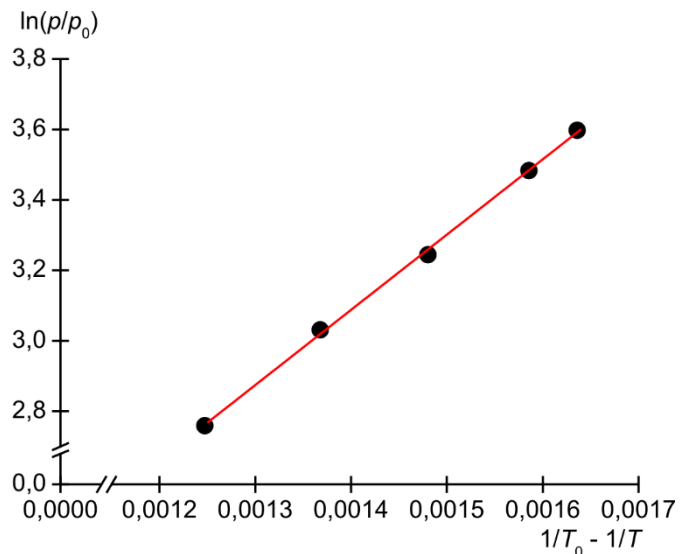


Fig. 9: Aplicação logarítmica simples dos valores de medição para determinação do calor de evaporação molar a partir de uma adaptação de reta.