

Uso da equação de van der Waals

O cálculo das propriedades de um gás usando a equação de van der Waals, ou a equação de Redlich-Kwong ou a equação virial, frequentemente envolve a solução de uma equação cúbica cuja solução pode ser trabalhosa. Existem maneiras relativamente simples de se resolver este tipo de equação utilizando programas como o Excel e usando como ponto de partida uma estimativa para a solução.

Vamos considerar a situação na qual se deseja calcular o volume molar do CH₃OH gasoso a uma temperatura de 500 K e 50 atm. Estes valores de pressão e temperatura se encontram abaixo da temperatura crítica do metanol ($T_c = 512,5$ K, $P_c = 80,8$ atm) e as constantes experimentais da equação de van der Waals para o metanol são,

$$a = 9,23 \times 10^6 \text{ cm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$$

$$b = 65,1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Para usar um sistema de unidades consistente com as constantes acima, usamos

$$R = 82,057 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1},$$

e o volume molar em cm^3 na equação

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

Esta equação leva a uma equação cúbica no volume, cuja solução pode ser relativamente penosa. Uma alternativa consiste em determinar inicialmente um valor aproximado para o volume molar usando uma equação mais simples (ignorando o termo adicional na pressão).

$$V_{\text{aprox}} \approx \frac{RT}{P} + b = 885,67 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

Este volume inicial é lançado na cela A2 da planilha Excel, e em B2 entramos com a fórmula da equação de van der Waals

$$V = \frac{RT}{\left(P + \frac{a}{V^2} \right)} + b$$

que para o nosso caso seria programado como sendo

$$V_{\text{calc}} = \frac{82,057 \times 500}{\left(50 + \frac{9,23 \times 10^6}{(A2)^2} \right)} + 65,1$$

Se a solução inicial for correta, o valor V_{calc} deveria ser igual aquele que consta em A2. Como os valores são diferentes, vamos repetir esta operação até obter concordância entre o valor na coluna A e na coluna B,

V em cm3	V calc por vdW em cm3
885.67	729.35
729.35	674.27
674.27	648.71
648.71	635.47
635.47	628.24
628.24	624.18
624.18	621.86
621.86	620.53
620.53	619.76
619.76	619.32
619.32	619.06
619.06	618.90
618.90	618.82
618.82	618.77
618.77	618.74
618.74	618.72
618.72	618.71
618.71	618.70
618.70	618.70
618.70	618.70
618.70	618.70

Comprova-se que após 19 iterações o resultado desejado é obtido já que o volume utilizado na coluna A, corresponde aquele que é calculado em B, e portanto o volume molar do metanol (conforme van der Waals)

$$V = 618,70 \text{ cm}^3$$