

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru  
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de  
Materiais

Cássia Vanessa Nova

APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS NO ESTUDO DE  
COLISÕES ENTRE ÁTOMOS E MOLÉCULAS

Bauru

2012

CÁSSIA VANESSA NOVA

APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS NO ESTUDO DE COLISÕES  
ENTRE ÁTOMOS E MOLÉCULAS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista "Julio de Mesquita Filho", sob orientação do Prof. Dr. Aginaldo Robinson de Souza.

Bauru

2012

Nova, Cássia Vanessa.

Aplicações da equação de van der Waals no estudo de colisões entre átomos e moléculas/ Cássia Vanessa Nova, 2012

108 f.

Orientador: Aguinaldo Robinson de Souza


Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2012

1. Van der Waals. 2. Colisões Moleculares. 3. Teoria Cinética. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CASSIA VANESSA NOVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.**

Aos 15 dias do mês de março do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação / FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. AMERICO SHEITIRO TABATA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON do(a) Departamento de Físico Química - Instituto de Química / Universidade Estadual de Campinas, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CASSIA VANESSA NOVA, intitulada "APLICAÇÕES DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS NO ESTUDO DE COLISÕES ENTRE ÁTOMOS E MOLÉCULAS". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

  
Prof. Dr. AGUINALDO ROBINSON DE SOUZA

  
Prof. Dr. AMERICO SHEITIRO TABATA

  
Prof. Dr. NELSON HENRIQUE MORGON

*Dedico este trabalho a minha maravilhosa e guerreira mãe, minha irmã Maíra e ao meu namorado, companheiro e amigo Marcus Vinícius.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todos os momentos bons e ruins que passei durante estes anos.

A minha mãe Lourdes, minha irmã Maira, meu namorado Marcus Vinicius, que sempre estiveram presentes na minha vida.

Sou muita grata ao meu Orientador, Professor Aguinaldo, ao qual sempre me ouviu e auxiliou em todos os momentos, com muita paciência, dedicação e sabedoria no decorrer destes anos.

Agradeço aos meus grandes e sinceros amigos de muito nível, Paula Martins, Larisa Baldo, Janaine Serega, Juliana Floriano, Ziani, Pedro Henrique Petri Xavier, Cristiane Vendrami que estiveram comigo durante este período, me ajudando, rindo ou chorando, mas estiveram ali, firmes e fortes.

Agradeço ao amigo Augusto Batagin Neto, por toda ajuda no desenvolvimento deste trabalho, sempre com muita disposição, paciência e com muito entendimento.

Agradeço a Capes pelo auxílio financeiro.

Agradeço a todas as pessoas que ajudaram na realização deste trabalho, direta ou indiretamente.

Com muito amor e carinho...

...Muito Obrigada!

*"Todas as ciências exatas são dominadas pela ideia da aproximação."*

*Bertrand Russell.*

*"A diferença entre o possível e o impossível está na vontade humana."*

*Louis Pasteur.*

## RESUMO

A teoria cinética dos gases tem como primeira aproximação o comportamento observado considerando o gás como tendo um comportamento ideal, isto é, pode ser modelado através da lei do gás ideal.

As equações de estado conhecidas, como a equação do gás ideal e de van der Waals descrevem, dentro das aproximações do modelo, situações bastante diversas.

Neste trabalho iremos utilizar a lei dos gases ideais, ou mais especificamente a implementação da Equação de van der Waals para o entendimento do fenômeno de colisões que entre átomos e moléculas.

**Palavras-chave:** Van der Waals, colisões moleculares, teoria cinética.



## **ABSTRACT**

The kinetic theory of gases has as a first approximation the observed behavior considering the gas to have an ideal behavior, ie it can be modeled by the ideal gas law.

The equations of state known as the ideal gas equation and van der Waals describe, within the approximations of the model, very different situations.

In this paper we use the ideal gas law, or more specifically the implementation of the van der Waals equation for understanding the phenomenon of collisions between atoms and molecules.

**Key words:** van der Waals, molecular collisions, kinetic theory.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de frequência das colisões moleculares no interior de um cilindro.....	26
Figura 2- Imagem demonstrativa do software SCILAB .....	33
Figura 3- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para Água no modelo ideal. ....	41
Figura 4- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para Água no modelo real.....	42
Figura 5- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para Água no modelo real e ideal. ....	42
Figura 6- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real. ....	44
Figura 7- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real e ideal. ....	44
Figura 8- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real. ....	45
Figura 9- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real e ideal. ....	45
Figura 10- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real. ....	46
Figura 11- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real e ideal. ....	46
Figura 12- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real. ....	47
Figura 13- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real e ideal. ....	47
Figura 14- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real. ....	48
Figura 15- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real e ideal. ....	48
Figura 16- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real. ....	49

Figura 17- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real e ideal. ....	49
Figura 18- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real. ....	50
Figura 19- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real e ideal. ....	50
Figura 20- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $a= 5.0$ . ....	53
Figura 21- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $a= 4.5$ . ....	53
Figura 22- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $a= 3.5$ . ....	54
Figura 23- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $a= 3.0$ . ....	54
Figura 24- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.6$ . ....	55
Figura 25- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0295$ . ....	55
Figura 26- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0250$ . ....	56
Figura 27- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0190$ . ....	56
Figura 28- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0170$ . ....	57
Figura 29- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0163$ . ....	57
Figura 30- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $a= 4.0$ . ....	58
Figura 31- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $a= 3.5$ . ....	58
Figura 32- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.5$ . ....	59

Figura 33- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.3$ . .....	59
Figura 34- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.1$ . .....	60
Figura 35- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0350$ . .....	60
Figura 36- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0300$ . .....	61
Figura 37- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0250$ . .....	61
Figura 38- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0175$ . .....	62
Figura 39- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.3$ . .....	63
Figura 40- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.25$ . .....	63
Figura 41- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.20$ . .....	64
Figura 42- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.15$ . .....	64
Figura 43- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 0.90$ . .....	65
Figura 44- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 0.70$ . .....	65
Figura 45- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0290$ . .....	66
Figura 46- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0270$ . .....	66
Figura 47- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0250$ . .....	67
Figura 48- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0230$ . .....	67

Figura 49- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0216$ .	68
Figura 50- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $a= 13.0$ .	69
Figura 51- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $a= 10.0$ .	69
Figura 52- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $a= 8.0$ .	70
Figura 53- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $a= 6.95$ .	70
Figura 54- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $a= 6.0$ .	71
Figura 55- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.10$ .	71
Figura 56- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.09$ .	72
Figura 57- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.075$ .	72
Figura 58- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.05$ .	73
Figura 59- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0280$ .	73
Figura 60- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $a= 3.2$ .	74
Figura 61- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $a= 3.0$ .	74
Figura 62- - Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.8$ .	75
Figura 63- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.5$ .	75
Figura 64- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.90$ .	76

Figura 65- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0350$ .	76
Figura 66- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0330$ .	77
Figura 67- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0300$ .	77
Figura 68- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0290$ .	78
Figura 69- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0220$ .	78
Figura 70- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.3$ .	79
Figura 71- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.25$ .	79
Figura 72- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.20$ .	80
Figura 73- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 0.90$ .	80
Figura 74- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 0.70$ .	81
Figura 75- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0320$ .	81
Figura 76- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0280$ .	82
Figura 77- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0200$ .	82
Figura 78- - Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0190$ .	83
Figura 79- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0120$ .	83
Figura 80- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.330$ .	84

Figura 81- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.280$ . .....	84
Figura 82- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 1.250$ . .....	85
Figura 83- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 0.90$ . .....	85
Figura 84- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 0.60$ . .....	86
Figura 85- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0300$ . .....	86
Figura 86- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0280$ . .....	87
Figura 87- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0250$ . .....	87
Figura 88- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0180$ . .....	88
Figura 89- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0140$ . .....	88
Figura 90- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 4.0$ . .....	89
Figura 91- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 3.60$ . .....	89
Figura 92- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 3.0$ . .....	90
Figura 93- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.50$ . .....	90
Figura 94- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $a= 2.30$ . .....	91
Figura 95- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0480$ . .....	91
Figura 96- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0430$ . .....	92

Figura 97- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0400$ . .....	92
Figura 98- - Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0360$ . .....	93
Figura 99- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro $b= 0.0250$ . .....	93
Figura 100- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para a Água. ....	95
Figura 101- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para a Água. ....	95
Figura 102- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para a Amônia. .	96
Figura 103- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para a Amônia. .	96
Figura 104- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para o Argônio. .	97
Figura 105- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para o Argônio. .	97
Figura 106- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para o Butano. ..	98
Figura 107- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para o Butano. ..	98
Figura 108- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para o Dióxido de Carbono. ....	99
Figura 109- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para o Dióxido de Carbono. ....	99
Figura 110- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para o Nitrogênio. ....	100
Figura 111- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para o Nitrogênio. ....	100
Figura 112- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para o Oxigênio. ....	101
Figura 113- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para o Oxigênio. ....	101
Figura 114- Estudo sistemático do parâmetro $a$ de Van der Waals para o Xenônio. ....	102
Figura 115- Estudo sistemático do parâmetro $b$ de Van der Waals para o Xenônio. ....	102



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros de van der Waals para o cálculo do número de colisões das substâncias selecionadas. ....	40
Tabela 2 – Massas Moleculares e raios de van der Waals das substâncias selecionadas no presente estudo.....	40
Tabela 3- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para a Água a 300K. ....	95
Tabela 4- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para a Amônia a 250K.....	96
Tabela 5- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Argônio a 125K.....	97
Tabela 6- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Butano a 400K.....	98
Tabela 7- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Dióxido de Carbono a 250K. ....	99
Tabela 8- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Nitrogênio a 125K.....	100
Tabela 9- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Oxigênio a 125K.....	101
Tabela 10- Estudo sistemático dos parâmetros $a$ e $b$ de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Xenônio a 250K. ....	102

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIações

$\lambda$	Caminho Livre Médio
$\Phi$	Diâmetro molecular
$\Delta t$	Intervalo de Tempo
$\tau$	Tempo médio da frequência de colisões
$a$	Parâmetro de van der Waals (forças de atrações intermoleculares)
Ar	Argônio
$b$	Parâmetro de van der Waals
$C$	Velocidade Média das Moléculas
$CO_2$	Dióxido de Carbono
$H_2$	Hidrogênio
$H_2O$	Água
$K$	Escala de temperatura em Kelvin
$n$	Número de Mols
$N$	Densidade numérica
$N_2$	Nitrogênio
$N_A$	Número de Avogadro
$O_2$	Oxigênio
$P$	Pressão
$R$	Constante Universal dos Gases
$T$	Temperatura
$V$	Volume
Xe	Xenônio
$Z_{AA}$	Frequência de colisões Moleculares

## SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO .....	20
1.1 - MOTIVAÇÃO DO ESTUDO .....	20
1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
1.2.1 - A EQUAÇÃO DOS GASES IDEAIS.....	22
1.2.2 - O MODELO DA TEORIA CINÉTICA DOS GASES.....	25
1.2.3 - EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS.....	27
1.2.4 - APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS.....	29
2 - METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS.....	32
2.1- A LINGUAGEM COMPUTACIONAL: SCILAB .....	32
3 - RESULTADOS.....	35
3.1 - IMPLEMENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS NA OBTENÇÃO DO NÚMERO DE COLISÕES .....	35
3.2 - IMPLEMENTAÇÃO DA EQUAÇÃO NO CÓDIGO COMPUTACIONAL .....	36
3.2.1 - COLISÕES NOS GASES IDEAIS.....	36
3.2.2 - COLISÕES NOS GASES REAIS.....	38
3.3 - NÚMERO DE COLISÕES NOS GASES SELECIONADOS.....	40
3.4 - ESTUDO SISTEMÁTICO DOS PARÂMETROS DE VAN DER WAALS E SUAS IMPLICAÇÕES .....	52
4 - CONCLUSÃO .....	105
REFERÊNCIAS.....	106

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - MOTIVAÇÃO DO ESTUDO

Muitos trabalhos vêm sendo desenvolvido visando explicar e esclarecer o desvio comportamental dos gases reais e ideais. (Kontogeorgis, 2010).

Reações químicas podem ser rápidas ou lentas, os fatores que afetam essas reações estão relacionados com o movimento das moléculas, ou seja, as colisões moleculares. Para que uma reação ocorra é necessário que haja colisões entre as moléculas, que essas tenham orientação favorável e energia suficiente, essa energia é denominada energia cinética. (Atkins, 1986)

O modelo desenvolvido para explicar o comportamento dos gases é chamado de teoria cinética dos gases. O estabelecimento da equação geral dos gases partiu de uma precondição básica: a de que a lei dos gases é válida em todas as condições de temperatura, pressão e volume. Mais tarde descobriu-se que a equação apresentava algumas restrições.

Na Teoria Cinética dos Gases buscamos explicar os fenômenos importantes no comportamento da matéria no estado gasoso como, por exemplo, as velocidades de migração das moléculas, os fenômenos de colisão com as paredes e inter moleculares e a distribuição da energia entre as partículas (Macàk, 1999.). Esta teoria tem a sua fundamentação teórica na física estatística e leva em consideração a natureza particular da matéria para o entendimento dos fenômenos experimentais observados.

Mostramos um breve histórico da Teoria Cinética dos Gases, desde o modelo conceitual simples, ou seja, a relação entre o comportamento microscópico da matéria, e as propriedades que apresenta à escala macroscópica, até chegarmos a Equação de van der Waals.

Também veremos algumas possíveis aplicações tecnológicas deste estudo, como a importância das substâncias selecionadas, as colisões entre átomos e moléculas. A relevância deste estudo para o melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem durante os processos químicos e físicos na técnica de sputtering.

No capítulo 2, descreveremos a metodologia e os materiais utilizados neste trabalho, ou seja, os gases selecionados e a linguagem computacional.

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 3, juntamente com a implementação da Equação de van der Waals para a obtenção do número de colisões. A implementação do código computacional utilizado para a confecção dos gráficos, bem como o número de colisões dos gases selecionados. Por fim, será mostrado um estudo sistemático dos parâmetros de van der Waals, bem como suas implicações.

As conclusões deste trabalho serão apresentadas no capítulo 4.

### 1.1.2- OBJETIVO

No presente trabalho, apresentamos por meio de discussões teóricas e representações gráficas, o número de colisões dos gases reais em relação aos gases ideais e os desvios de comportamento quando submetidos a determinadas condições de estado.

O número de colisões entre todas as partículas presentes no sistema é a quantidade de interesse.

Os gráficos foram desenvolvidos com base na equação de van der Waals, onde buscamos avaliar o uso da equação dos gases reais e obter melhor entendimento no processo de colisões que ocorrem, por exemplo, durante o processo de deposição no interior da câmara de *sputtering*.

## 1.2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.2.1 - EQUAÇÃO DOS GASES IDEAIS

A teoria cinética dos gases descreve o comportamento deste estado de agregação através de um modelo conceitual simples. Este modelo constitui um dos mais belos exemplos da relação entre o comportamento microscópico da matéria e as propriedades que apresenta à escala macroscópica.

A teoria cinética teve na sua origem um caráter mecanicista. Bernoulli, em 1738, afirma que a pressão de um gás se deve ao impacto das partículas que o compõem nas paredes do recipiente onde está contido. Contudo, a teoria tal como hoje é compreendida teve a sua origem em 1859 quando James Clarck Maxwell introduz o conceito de desordem molecular, refletindo o caráter aleatório do movimento molecular (Nunes, 2002).

De acordo com Atkins (Atkins, 1986), estudos mais relevantes sobre o comportamento dos gases deram início com experimentos dos físicos Robert Boyle, Gay-Lussac e seus sucessores. Em 1661, Boyle em seu experimento verificou que, mantendo constante a temperatura (T), o aumento de pressão (P) é acompanhado por uma diminuição do volume (V) da amostra. Por outro lado, as variações de pressão e volume verificadas eram tais que o produto  $P \times V$  se mantinha constante, isto é, P e V são grandezas inversamente proporcionais:

$$P = \frac{1}{V} \quad (1)$$

Em 1787, Jacques Charles, inventor do balão de hidrogênio, verificou experimentalmente que existe uma relação entre volume e temperatura para uma pressão constante. Louis Joseph Gay-Lussac, em 1802, chegou ao mesmo resultado, ou seja, "Sob uma mesma pressão, o volume de um gás varia linearmente com a temperatura" (Frank e Grobman, 2006). Portanto, temos a equação:

$$V = V_0 (1 + \alpha T) \quad (2)$$

Onde,  $V$  e  $V_0$  representam os volumes gasosos, à temperatura de  $t$  °C e 0 °C, respectivamente; o coeficiente de dilatação  $\alpha$  assume para todos os gases o valor de  $1/273,15$ .

Outro cientista que contribuiu no desenvolvimento dos estudos dos gases foi Amadeo Avogadro quando, em 1811, desenvolveu a hipótese conhecida como Lei de Avogadro “volumes iguais de gases diferentes contêm igual número de moléculas quando medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão”:  $V_1 / V_2 = n_1 / n_2$ , ao qual levou a descoberta do chamado número de Avogadro:  $6,023 \times 10^{23}$  um valor constante, válido para todas as substâncias, que corresponde ao número de moléculas contidas em um mol (Atkins, 1986).

Em 1834 Clapeyron, um dos criadores da termodinâmica, reunindo os trabalhos experimentais de Boyle, Charles, Gay-Lussac e Avogadro chegou a equação da Lei dos gases ideais, conhecida como equação de estado (Rusanov, 2010).

$$PV = nRT \quad (3)$$

Onde,  $P$  é a pressão,  $V$  o volume,  $n$  o número de mols,  $R$  a constante universal dos gases e  $T$  a temperatura. Esta equação de estado tem como característica principal a correlação entre os diversos parâmetros que descrevem o comportamento de uma amostra gasosa nas CNTP (Condições Normais de Temperatura e Pressão).

A teoria cinética dos gases tem como primeira aproximação o comportamento observado considerando o gás como tendo um comportamento ideal, isto é, pode ser modelado através da lei do gás ideal.

As equações de estado conhecidas, como a equação do gás ideal e de van der Waals descrevem, dentro das aproximações do modelo, situações bastante diversas. No caso da lei do gás ideal, a validade e comparação com os resultados experimentais limitam-se á valores de Temperatura e Pressão próximas das CNPT, isto é, ocorrem desvios significativos em sistemas submetidos à alta pressão e baixa temperatura (Jacobsohn, 1999).

Estas aproximações podem ser parcialmente contornadas se incluímos outros parâmetros na descrição do estado gasoso como, por exemplo, a interação entre as

partículas e o volume próprio das mesmas. Uma equação que apresenta uma boa concordância com os resultados experimentais, mesmo em condições de alta pressão e baixa temperatura, é a equação de estado de van der Waals, que será abordada no presente trabalho.



### 1.2.2 - O MODELO DA TEORIA CINÉTICA DOS GASES

Segundo Atkins, (1986), os gases são constituídos por grande número de moléculas, esféricas, pequenas quando comparadas com as dimensões do recipiente de volume  $V$  onde estão contidas e com grandes distâncias percorridas entre colisões sucessivas, isto é,

$$\Phi \ll \sqrt[3]{V} \quad e \quad \Phi \ll \lambda \quad (4)$$

Onde,  $\Phi$  é o diâmetro molecular e  $\lambda$  é o caminho livre médio.

As moléculas estão em movimento contínuo e aleatório, deslocando-se em todas as direções e em trajetórias retas, são independentes umas das outras e só interagem durante as colisões elásticas de curta duração, ou seja, só existe interação entre as moléculas durante um intervalo de tempo  $\Delta t$ :

$$\Delta t \ll \lambda / C \quad (5)$$

Onde  $\bar{C}$  é a velocidade média das moléculas.

Um fenômeno de extrema importância para o desenvolvimento deste trabalho é a frequência das colisões moleculares  $Z_{AA}$ . Para entendermos o mesmo consideremos, de acordo com a figura abaixo, uma molécula de diâmetro  $d$ , e, trajetória reta, dentro de um tubo cilíndrico de diâmetro  $2xd$ , seção de choques  $\pi d^2$ , geratriz  $\bar{C}t$ , no tempo  $t$ :

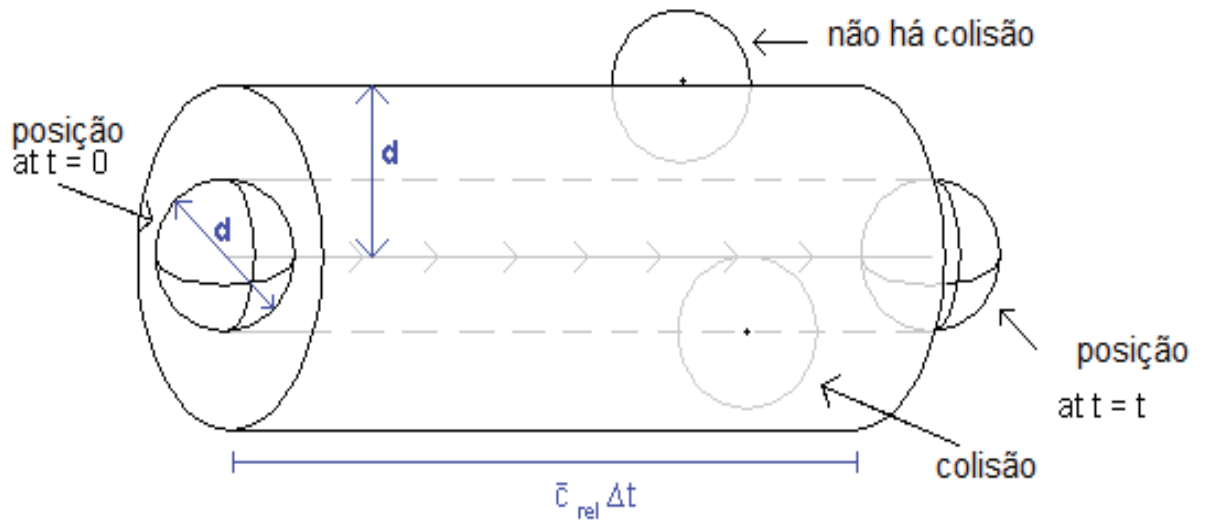


Figura 1- Diagrama de frequência das colisões moleculares no interior de um cilindro.

A quantidade de colisões é dada por,  $\sigma = \pi d^2$ . Se as moléculas entrarem no interior do cilindro, ocorrem colisões. Consideramos, no entanto, que a duração da colisão, o tempo de dois átomos em contato de superfície, é maior que zero.

O número de colisões médio para um gás cuja densidade numérica é  $N$  será dado por:

$$Z_{AA} = N\pi d^2 \bar{c} t \quad (6)$$

O caminho livre médio então será:

$$\lambda = \frac{\bar{c} t}{n\pi d^2 \bar{c} t} = \frac{1}{n\pi d^2} \quad (7)$$

Maxwell e Boltzmann após estudos introduziram um novo parâmetro para a expressão, obtendo assim, a equação:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2} = \frac{KT}{p\sqrt{2} \sigma} \quad (8)$$

O tempo médio entre colisões será dado por  $\tau = \lambda / \bar{C}$ , logo, temos a frequência de colisão:

$$\tau = \frac{C}{\lambda} = \sqrt{2}\pi d^2 C n \quad (9)$$

Boltzmann afirma que nenhum gás conhecido tem exatamente as propriedades que atribuímos a um gás ideal. Assim assumimos que os átomos de um gás nobre podem ser considerados como esferas elásticas e sólidas, cuja única interação são colisões elásticas sem forças atrativas ou repulsivas. (Frank, 2006)

O número total de colisões num gás é  $NxV/2$  e por unidade de volume entre duas moléculas do mesmo tipo é:

$$Z_{AA} = \frac{1}{2} v \frac{N}{V} = \frac{\sqrt{2}}{2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \pi d^2 \bar{C} \quad (10)$$

ou

$$Z_{AA} = \pi d^2 \left( \frac{4kT}{\pi m} \right)^{1/2} \left( \frac{N}{V} \right)^2 \quad (11)$$

De acordo com a equação 11, concluímos que  $Z_{AA}$  é o número de colisões, e diretamente proporcional a  $T^{1/2}$  e ao quadrado da densidade numérica.

### 1.2.3 - EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Em 1873, J.D. van der Waals propôs uma equação diferente, pois observou que a equação geral dos gases ideais não correspondia ao observado em gases reais. Isto porque para gases ideais assume-se que, de acordo com a teoria cinética dos gases ideais, não existem forças atrativas e/ou repulsivas entre as partículas do gás e que o volume de cada partícula era zero. Van der Waals introduziu na equação  $PV = nRT$  mais dois parâmetros, relacionados com o tamanho e as forças intermoleculares (Valderrama, 2003).

A origem do interesse de van der Waals pelo assunto abordado na sua tese terá sido um tratado da autoria de Rudolph Clausius onde o calor era considerado como um fenómeno provocado pelo movimento molecular. Estas ideias levaram van der Waals a procurar uma explicação para o deslocamento das isotérmicas no comportamento PVT de substâncias puras, encontradas por Andrews entre 1861 e 1869 as quais revelavam a existência de temperaturas críticas. Resultou a equação de estado proposta na base de que as moléculas ocupam um volume e exercem forças intermoleculares entre si (conhecidas como "forças de van der Waals").

A equação de estado de van der Waals permitia prever a condensação dos gases e o ponto crítico das substâncias - a transição do estado líquido para o gasoso e vice versa, ocorria de forma contínua. Esta equação constituiu um avanço muito significativo relativamente à equação de estado dos gases perfeitos.

Van der Waals reescreveu a equação dos gases ideias e publicou uma nova equação, conhecida como equação de van der Waals para os gases reais (Valderrama, 2010).

Num gás real, a pressão é menor do que a prevista pela lei dos gases ideais devido à existência de forças atrativas intermoleculares. Por isso, a pressão é corrigida pela expressão  $a^2/V^2$ . Da mesma forma, moléculas reais têm volume. O parametro  $a$  está relacionado com as forças de atrações intermoleculares e o parametro  $b$  é uma função do diâmetro esférico da molécula do gás, conhecido como diâmetro de van der Waals (Rusanov, 2010).

Entender os fenómenos de atração e repulsão que ocorrem durante as colisões moleculares nos gases, tem levado a um enorme número de publicações por mais de cem anos. (Frank, 2006)

Assim, para  $n$  moles de gás, a equação genérica é:

$$(P + n^2 a / V^2) (V - nb) = nRT \quad (12)$$

Nesta equação podemos incluir os efeitos da não idealidade do comportamento do gás ideal, dada pela equação de van der Waals e assim obter resultados mais próximos aos de um gás real.

#### 1.2.4 - APLICAÇÕES TECNOLÓGICAS

Os avanços ocorridos, nas últimas décadas, na área de nanotecnologia, apresentaram-nos novas fronteiras do conhecimento a serem exploradas, em especial no entendimento dos fenômenos que ocorrem durante colisões entre átomos e moléculas (Cismondi, 2010). Nesta área um dos desafios é entender como ocorrem as colisões entre átomos e moléculas, as suas propriedades físico-químicas dependem de suas características intrínsecas como, por exemplo, a sua composição química (Galdikas, 2008).

O entendimento do fenômeno de colisões tem atraído muitos estudos tanto do ponto de vista teórico como experimental e novas abordagens estão sendo propostas para a formulação de materiais com propriedades inusitadas como a produção de semicondutores (Hu e Lou, 2008).

Outras aplicações tecnológicas vêm adquirindo espaço na ciência e na tecnologia, onde podemos citar a produção de células solares, sensores óticos etc. Outra abordagem sendo utilizada é a deposição de filmes finos sobre substratos poliméricos.

Na maioria destes desenvolvimentos a técnica de crescimento dos filmes utilizada é a de *Sputtering* (Mason, 1994). Esta técnica de *sputtering* começou a ser utilizada como um processo de deposição de filmes por volta de 1800 (Smith, 1995). É um processo pelo qual átomos são removidos de um sólido, devido ao bombardeamento por íons energéticos, e depositam-se em um substrato. A deposição de íons, átomos ou moléculas na superfície dos substratos depende de vários fatores químicos e físicos.

Na câmara de deposição utiliza-se um plasma que é formado quando aplicamos uma diferença de potencial entre dois eletrodos imersos em um gás em

baixa pressão, já que se trata de um sistema fechado em que há colisões entre átomos (Rosnagel, 1988). Íons que se formam no alvo são acelerados pelo campo elétrico existente entre os eletrodos e colidem com o catodo, ou substrato. Os átomos ejetados do alvo são espalhados em todas as direções da câmara de vácuo, atingindo o substrato, que está disposto sobre o anodo da descarga, levando assim a formação do filme (Sttzin, 1993).

Observa-se que, durante a interação entre os átomos e a parede, vários fenômenos ocorrem em virtude da energia adquirida pelo átomo até o momento da colisão com a superfície do substrato. Para o entendimento do crescimento do filme temos que levar em consideração alguns fenômenos que ocorrem entre os eletrodos na câmara, ou seja, as colisões entre as partículas que são liberadas no alvo e as partículas do plasma, a velocidade da efusão das partículas, a condução térmica, o caminho livre-médio das partículas que irão colidir com o substrato, e os valores de pressão, temperatura e número de partículas presentes no meio reacional (Umarov, 1998).

Durante o processo de *sputtering* três efeitos importantes ocorrem: espalhamento das partículas, ejetadas do alvo, pelo plasma, ejeção de íons negativos do alvo, e pulverização catódica reativa. À medida que a ocorre um aumento da pressão dentro da câmara, existe uma grande dispersão das partículas que saem do alvo, que colidem com as partículas que constituem o sistema. Este fenômeno leva a uma conseqüente diminuição da energia cinética das partículas e uma baixa na taxa de deposição das partículas no substrato (Westwood, 1978).

Os fatores que mais influenciam a deposição do filme, antes que os átomos atinjam o substrato é a quantidade de partículas, na câmara, por unidade de volume, a temperatura de trabalho, a velocidade média das partículas, a distância média que

as moléculas percorrem sem colidir umas com as outras (caminho livre-médio) e o número de colisões das partículas com a parede da câmara e com outras partículas presentes (Townes, 1944).

Neste trabalho partiremos da equação da lei dos gases ideais, ou mais especificamente a implementação da Equação de van der Waals para o entendimento do fenômeno de colisões (Schimid, 2010). Uma das justificativas é que as condições de trabalho experimentais, como o alto vácuo (baixa pressão) e pequeno número de partículas (baixa densidade) possibilitam tal análise. Também, nesta técnica são utilizados átomos de Ar, Zn, Fe e moléculas de N<sub>2</sub>, entre outros (Shibagaki, 2005).

## 2- METODOLOGIAS COMPUTACIONAIS

Neste capítulo serão descritos o software utilizado e os procedimentos empregados para a geração dos gráficos no decorrer deste trabalho. Inicialmente será apresentada uma descrição geral da confecção dos gráficos, a seguir serão descritos os procedimentos para manipulação deles e por fim será apresentada uma descrição dos estudos realizados, enfatizando, principalmente, os conceitos e características básicas que diferenciam os gases reais e ideais.

Os cálculos das magnitudes dos parâmetros envolvidos ( $P$ ,  $V$ ,  $T$ ,  $Z$ ) relativos aos gases envolvidos neste trabalho foram feitos utilizando a equação de Clayperon e de Van der Waals, para uma quantidade de matéria equivalente a um mol. As condições termodinâmicas adotadas foram as de variação de pressão e temperatura. Por fim, serão apresentadas as alterações dos parâmetros de van der Waals dos gases selecionados.

### 2.1 - A LINGUAGEM COMPUTACIONAL: SCILAB

Este trabalho foi baseado no software Scilab, um software científico para computação que fornece um ambiente computacional aberto para aplicações científicas. Foi desenvolvido em 1990 por pesquisadores do INRIA (Institut National de Recherche en Informatique et en Automatique) e do ENPC (École Nationale des Ponts et Chaussées), é agora mantido e desenvolvido pelo Consorcio Scilab desde seu desenvolvimento em maio de 2003. (<http://www.scilab.org>, acessado em 30 de setembro de 2011)

Distribuído gratuitamente via Internet desde 1994, o Scilab é atualmente usado em diversos ambientes industriais e educacionais pelo mundo. A linguagem provê um ambiente para interpretação, com diversas ferramentas numéricas.

Scilab inclui centenas de funções matemáticas com a possibilidade de adicionar interativamente programas de várias linguagens ( FORTRAN, C, C++, Java). Possui sofisticadas estruturas de dados, incluindo listas, polinômios, sistemas lineares), um interpretador de linguagem de programação de alto nível. O usuário pode definir novos tipos de informação e operações sobre esses tipos. Varias ferramentas se encontram disponiveis no software como por exemplo, graficos 2D e



3D, animação, álgebra, matrizes, polinômios, funções, interpolações, otimização diferencial e não diferencial, estatística, processamento de sinais, Interface com o Computer Algebra Maple Interface com Fortran, C, C++, Java.

A Figura 2 mostra a interface do software, como exemplo de imagens e gráficos que podem ser gerados a partir do Scilab.

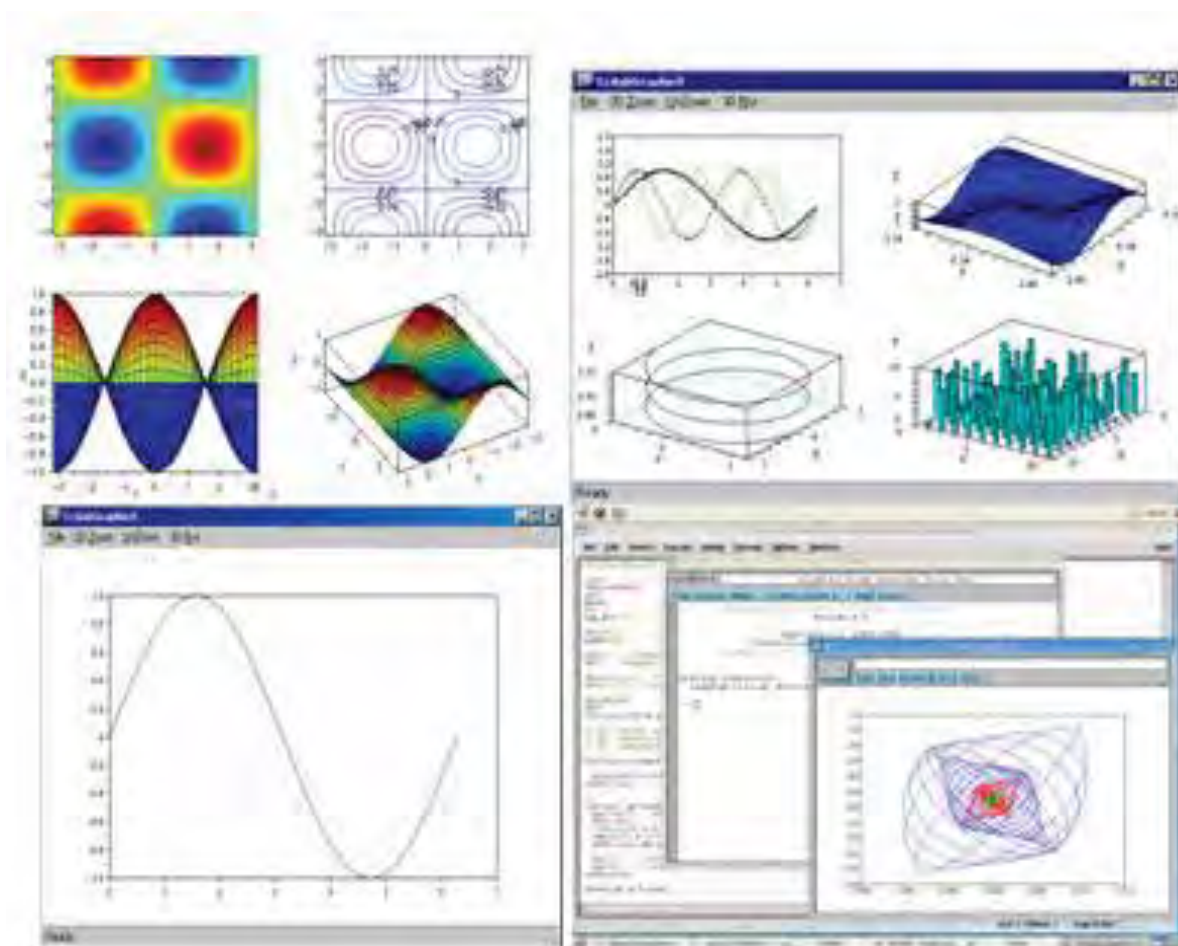


Figura 2- Imagem demonstrativa do software SCILAB

A Figura acima é uma imagem genérica de alguns trabalhos que podem ser desenvolvidos a partir do software Scilab.

Simulação computacional é uma abrangente área que tem contribuído para o melhor entendimento da ciência. Por possuir uma enorme compreensão dos fenômenos físicos e químicos da matéria gasosa, possibilitam uma estreita ligação entre a teoria e a área experimental.

É essencial reconhecer que a simulação científica não substitui a teoria e a experiência, mas contribui muito para o avanço tecnológico. (Rino e Studart, 1999).

Simulações computacionais podem conduzir a novos discernimentos teóricos e descobertas experimentais.

Atualmente, simulações têm sido realizadas para prever o comportamento em escala atômica de moléculas ou reações químicas em diversos sistemas.

A grande vantagem da simulação computacional, é que o universo acessível a ela não está limitado a processos que ocorrem apenas naturalmente. Portanto, problemas cujos princípios científicos básicos não estão abordados por métodos numéricos avançados que podem possibilitar, por exemplo, a melhoria do processamento e desempenho de materiais estruturais, o melhor entendimento de diversos fenômenos físicos e químicos, a previsão do comportamento de diversos sistemas biológicos. (Bernholc, 1999)

Dentre as várias áreas de pesquisa onde simulações científicas têm sido largamente utilizadas insere-se, sem dúvida, a investigação das propriedades gerais de materiais e processos artificiais de produção de novos materiais. Uma comparação dos dados obtidos pela simulação com resultados experimentais pode levar ao entendimento das interações microscópicas. (Rino e Studart, 1999).

### 3- RESULTADOS

#### 3.1 - IMPLEMENTAÇÃO DA EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS NA OBTENÇÃO DO NÚMERO DE COLISÕES

O presente trabalho foi desenvolvido com base na equação de van der Waals, abaixo temos a implementação da equação com a mudança das variáveis para obtenção do numero de colisões, considerando a representação da equação 12 que trata do volume molar.

Equação de Van der Waals

$$RT = \left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) \quad (13)$$

Mudança de variável:

$$V_m = \frac{V}{N} \quad (14)$$

$$\frac{1}{V_m} = \frac{N}{V} = n_v \quad (15)$$

Onde,  $n_v$  é o inverso do volume molar.

Substituindo (13) em (12) temos:

$$RT = \left( P + an_v^2 \right) \left( \frac{1}{n_v} - b \right) \quad (16)$$

$$RT = \left( P + an_v^2 \right) \left( \frac{1 - bn_v}{n_v} \right) \quad (17)$$

$$RTn_v = \left( P + an_v^2 \right) (1 - bn_v) \quad (18)$$

$$(a \cdot b)n_v^3 - an_v^2 + (R \cdot T + P \cdot b)n_v - P = 0 \quad (19)$$

Finalmente temos os polinômios:

$$An_v^3 + Bn_v^2 + Cn_v + D = 0 \quad (20)$$

$$A = a \cdot b \quad B = -a \quad C = R \cdot T + P \cdot b \quad D = -P \quad (21)$$

Onde,

$A$ ,  $B$ ,  $C$  e  $D$ , estão relacionados aos parâmetros e as constantes da equação de van der Waals.

### 3.2 - IMPLEMENTAÇÃO DA EQUAÇÃO NO CÓDIGO COMPUTACIONAL

As equações apresentadas neste trabalho foram desenvolvidas a partir da implementação da equação de Van der Waals para obtenção do número de colisões e aplicadas no software Scilab.

É importante observar que estamos estudando a implementação da equação de van der Waals para moléculas iguais,  $Z_{AA}$ , ou seja, colisões entre mesma molécula, onde  $Z_{AA}$  é uma função de volume, raio e densidade do gás real, desta forma o mesmo não ocorre para um gás ideal, pois no gás ideal o número de colisões diminui com o aumento da temperatura, devido a densidade do gás e a temperatura crescente, portanto para um gás ideal a característica do gráfico será sempre uma hipérbole, independente do gás.

Para um gás real, não temos uma hipérbole, mas sim uma função que necessita ser analisada e estudada por suas características diferenciadas, ao qual será discutido nos próximos tópicos deste trabalho.

Nos tópicos 3.2.1 e 3.2.2 são apresentados os códigos computacionais para as colisões dos gases ideais e reais. As soluções obtidas foram testadas em um software online (<http://pessoal.sercomtel.com.br/matematica/medio/polinom/raizes3g.htm>) para um conjunto de amostras, e os resultados obtidos foram significativos.

#### 3.2.1 - COLISÕES NOS GASES REAIS

Início do código computacional com as linhas de comandos abaixo:

Clear	1
Clf	2

Os parâmetros de Van der Waals e os dados necessários para gerar o gráfico:

a=;	3
b=;	4
m_med=;	5
ra=;	6
R=0.08206;	7
na=6.023e23;	8

As matrizes identificam o real e o imaginário:

i1=[1 0 0];	9
i2=[0 1 0];	10
i3=[0 0 1];	11

Igualando os raios, pois estamos trabalhando com a mesma molécula:

rb=ra;	12
--------	----

Variando as pressões:

P=1;	13
for j=1:6	14

Temperatura:

T=1;	15
------	----

Iniciando os testes das matrizes:

teste1=0;	16
teste2=0;	17
teste3=0;	18

Variando as temperaturas:

```
for i=1:800, 19
```

Implementação da Equação de Van der Waals:

```
c_rel=sqrt((8*8314*T)/(acos(-1.)*m_med)); 20
prefactor=sqrt(2.)*acos(-1.)*((ra+rb)**2)*c_rel; 21
A=a*b; 22
B=-a; 23
C=((R*T)+(P*b)); 24
D=-P; 25
p=poly([D,C,B,A],'x','coef'); 26
z1=i1*roots(p); 27
z2=i2*roots(p); 28
z3=i3*roots(p); 29
if sqrt(z1*conj(z1))==z1 then teste1=1; x1(i)=T; y1(i)=prefactor*na*1000.*z1; end, 30
if sqrt(z2*conj(z2))==z2 then teste2=1; x2(i)=T; y2(i)=prefactor*na*1000.*z2; end 31
if sqrt(z3*conj(z3))==z3 then teste3=1; x3(i)=T; y3(i)=prefactor*na*1000.*z3; end,
yideal(i)=(prefactor*P*na*1000)/(R*T); 32
xideal(i)=T; 33
T=T+1; 34
end; 35
P=P+10; 36
```

Finalmente as cores e o comando para plotar:

```
clear y1, clear y2, clear y3, clear x1, clear x2, clear x3, 37
plot2d(xideal,yideal,style=j) 38
clear yideal, clear xideal, 39
end; 40
```

### 3.2.2 - COLISÕES DOS GASES IDEAIS

```
clear
clf
```

```

a=;
b=;
m_med=;
ra=;
R=0.08206;
na=6.023e23;
i1=[1 0 0];
i2=[0 1 0];
i3=[0 0 1];
rb=ra;
P=1;
for j=1:6
T=1;
teste1=0;
teste2=0;
teste3=0;
for i=1:400,
c_rel=sqrt((8*8314*T)/(acos(-1.)*m_med));
prefactor=sqrt(2.)*acos(-1.)*((ra+rb)**2)*c_rel;
A=a*b;
B=-a;
C=((R*T)+(P*b));
D=-P;
p=poly([D,C,B,A],'x','coef');
z1=i1*roots(p);
z2=i2*roots(p);
z3=i3*roots(p);
if sqrt(z1*conj(z1))==z1 then teste1=1; x1(i)=T; y1(i)=prefactor*na*1000.*z1; end,
if sqrt(z2*conj(z2))==z2 then teste2=1; x2(i)=T; y2(i)=prefactor*na*1000.*z2; end,
if sqrt(z3*conj(z3))==z3 then teste3=1; x3(i)=T; y3(i)=prefactor*na*1000.*z3; end,
yideal(i)=(prefactor*P*na*1000)/(R*T);
xideal(i)=T;
T=T+1;
end;
P=P+10;
if teste1==1 then plot2d(x1,y1,style=0)
c3=get('current_axes');
p3=c3.children.children(1);
set(p3,'mark_foreground',j); end,
if teste2==1 then plot2d(x2,y2,style=0)
c3=get('current_axes');
p3=c3.children.children(1);
set(p3,'mark_foreground',j); end;
if teste3==1 then plot2d(x3,y3,style=0)
c3=get('current_axes');
p3=c3.children.children(1);
set(p3,'mark_foreground',j); end;
clear y1, clear y2, clear y3, clear x1, clear x2, clear x3,
plot2d(xideal,yideal,style=j)
clear yideal, clear xideal, end;

```

### 3.3 - NÚMERO DE COLISÕES NOS GASES SELECIONADOS

Os gases utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram selecionados por sua larga utilização em diversos estudos e aplicações teóricas e experimentais, como a técnica de *sputtering*, por exemplo, além da disponibilidade dos parâmetros necessários para este estudo.

A Tabela 1 apresenta as substâncias, as temperaturas e críticas, além dos parâmetros a e b de van der Waals para obtenção dos gráficos.

A Tabela 2 apresenta as massas moleculares e os raios atômicos das substâncias selecionadas.

Tabela 1 – Parâmetros de van der Waals para o cálculo do número de colisões das substâncias selecionadas.

Substâncias	Temperatura Crítica (K)	a (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	b (l/mol)
Água	647,14	5,537	0,0305
Amônia	405,5	4,225	0,0371
Argônio	150,87	1,355	0,0320
Butano	425,12	13,89	0,1164
Dióxido de carbono	304,13	3,658	0,0429
Nitrogênio	126,21	1,370	0,0387
Oxigênio	154,59	1,382	0,0319
Xenônio	289,77	4,192	0,0516

Tabela 2 – Massas Moleculares e raios de van der Waals das substâncias selecionadas no presente estudo.

Substâncias	Massa Molecular (g/mol)	Raio Molecular de Van der Waals
Água	18	2,75x10 Å
Amônia	17	2,16x10 Å
Argônio	39	1,79x10 Å
Butano	58	2,86x10 Å
Dióxido de Carbono	28	2,26x10 Å
Nitrogênio	28	1,85x10 Å
Oxigênio	32	1,77x10 Å
Xenônio <sup>1</sup>	131	2,39x10 Å

1- Xenônio possui massa atômica.



As substâncias da Tabela 1 possuem vasta aplicabilidade em fenômenos físicos e químicos. A água como sabemos, é o solvente universal. A amônia tem papel fundamental na indústria e na agricultura. O oxigênio e o nitrogênio são essenciais para a vida humana, assim como os demais gases são de interesse científico teórico e experimental.

Além da importância citada acima, estas substâncias são utilizadas na técnica de *sputtering*, no interior da câmara onde ocorre o processo de colisões.

Os resultados obtidos estão apresentados nos gráficos abaixo. Observe que para gases ideais as isobáricas seguem sempre o mesmo padrão, ou seja, uma hipérbole, a única variação presente nestes gráficos é o número de colisões que varia para cada gás, já que cada um possui número atômico, densidade e raio atômico único.

Quando implementamos a equação de van der Waals para os gases selecionados observamos variação no número de colisões e na temperatura crítica, temperatura esta que o gás não pode ser liquefeito somente por pressão.

Mostraremos um desvio de comportamento dos gases reais em relação aos gases ideais.

Na Figura 3 mostramos a isobárica de um sistema ideal para uma molécula de água.

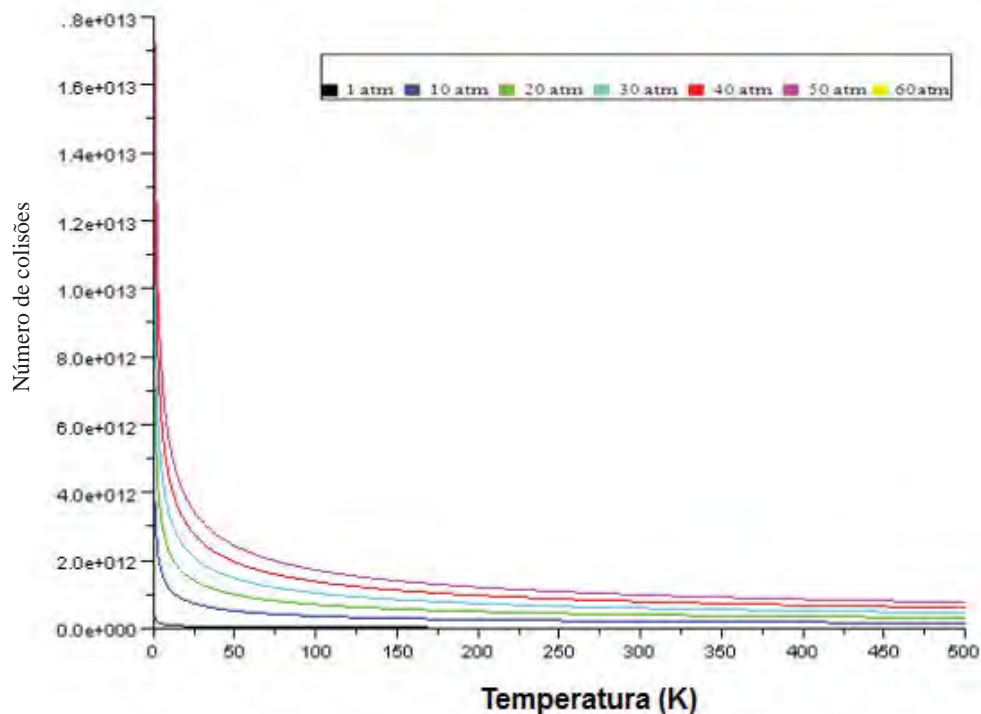


Figura 3- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para Água no modelo ideal.

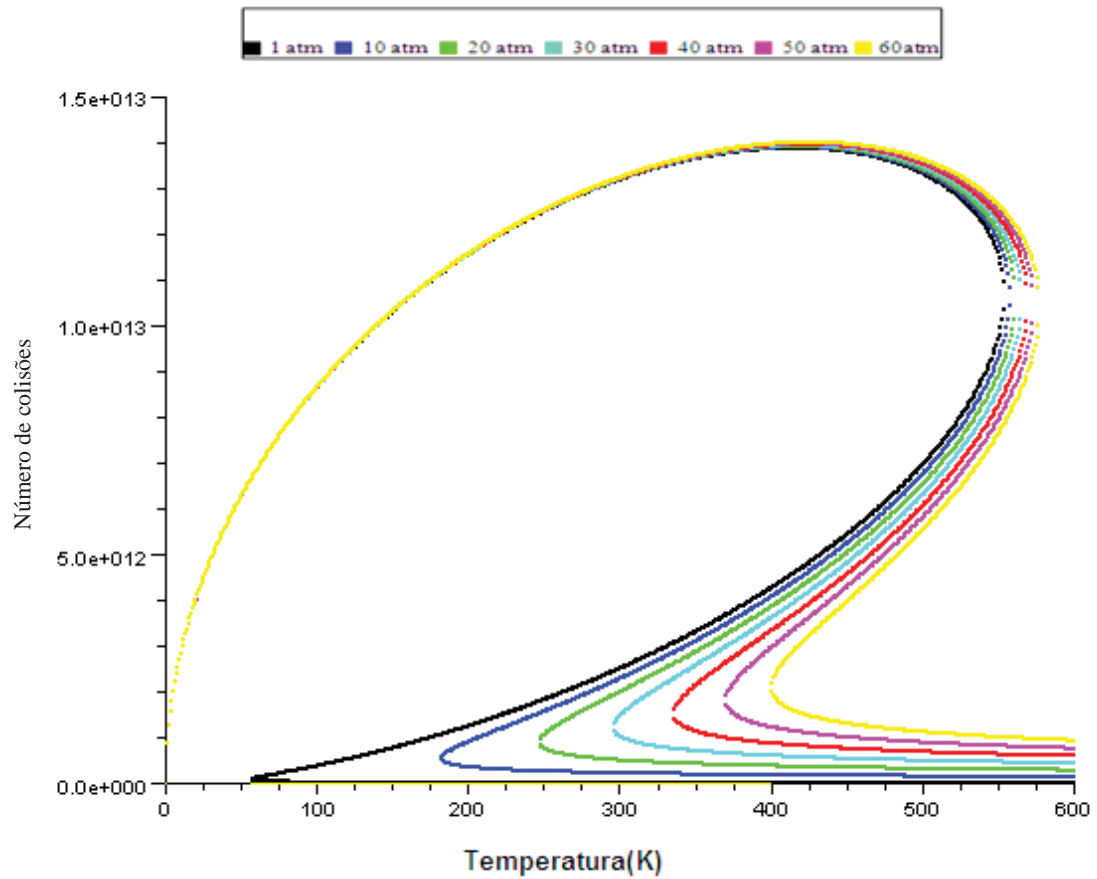


Figura 4- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para Água no modelo real.

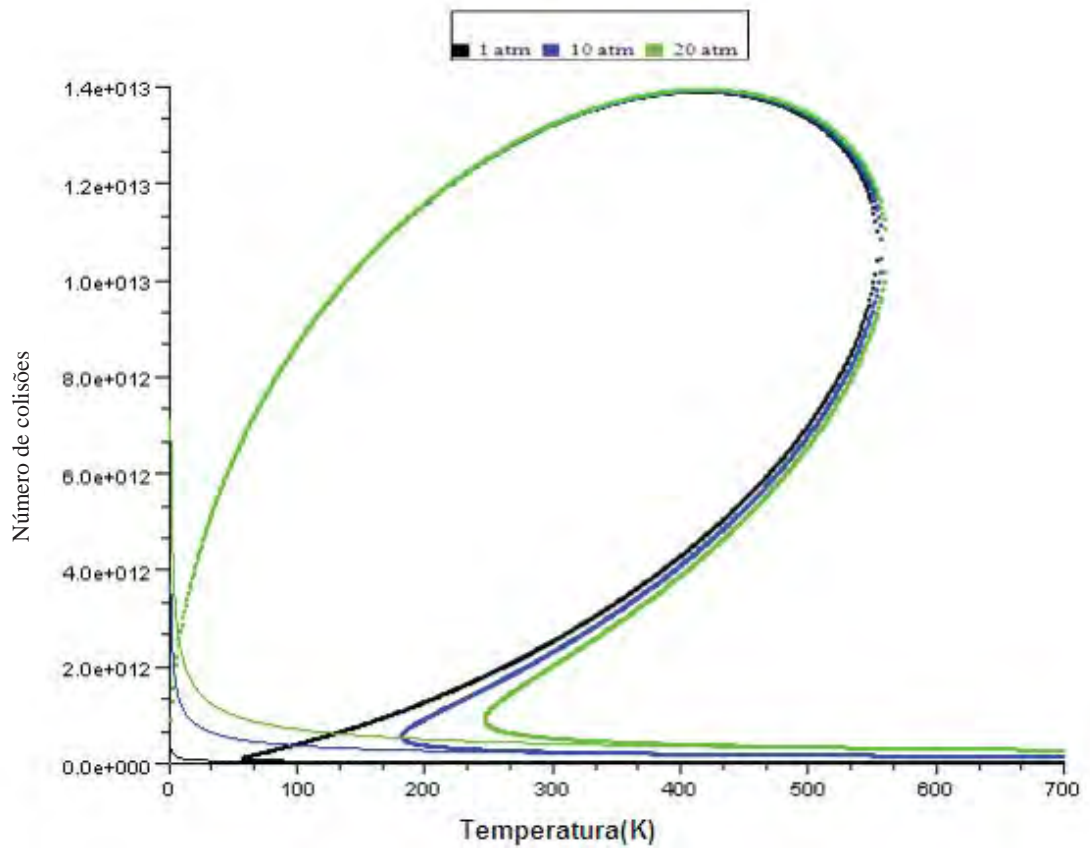


Figura 5- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para Água no modelo real e ideal.

Note que na Figura 3 temos uma isobárica do gás ideal para a Água. Na Figura 4 temos um mol de água, porém num sistema ideal, observe que para este sistema temos uma discrepância quando comparado com o ideal, pois analisando a Figura 4 é possível encontrar três possíveis valores de  $Z_{AA}$  a uma mesma pressão, isto ocorre para todos os gases. Na figura 5, temos o modelo real e ideal para melhor visualização.

As próximas figuras possuem as mesmas características para os gases ideais, portanto serão expostas de maneira direta neste trabalho, contendo apenas as legendas respectivas.

As isobáricas dos gases reais serão discutidas no decorrer deste trabalho com tabelas explicativas, de acordo com suas características.

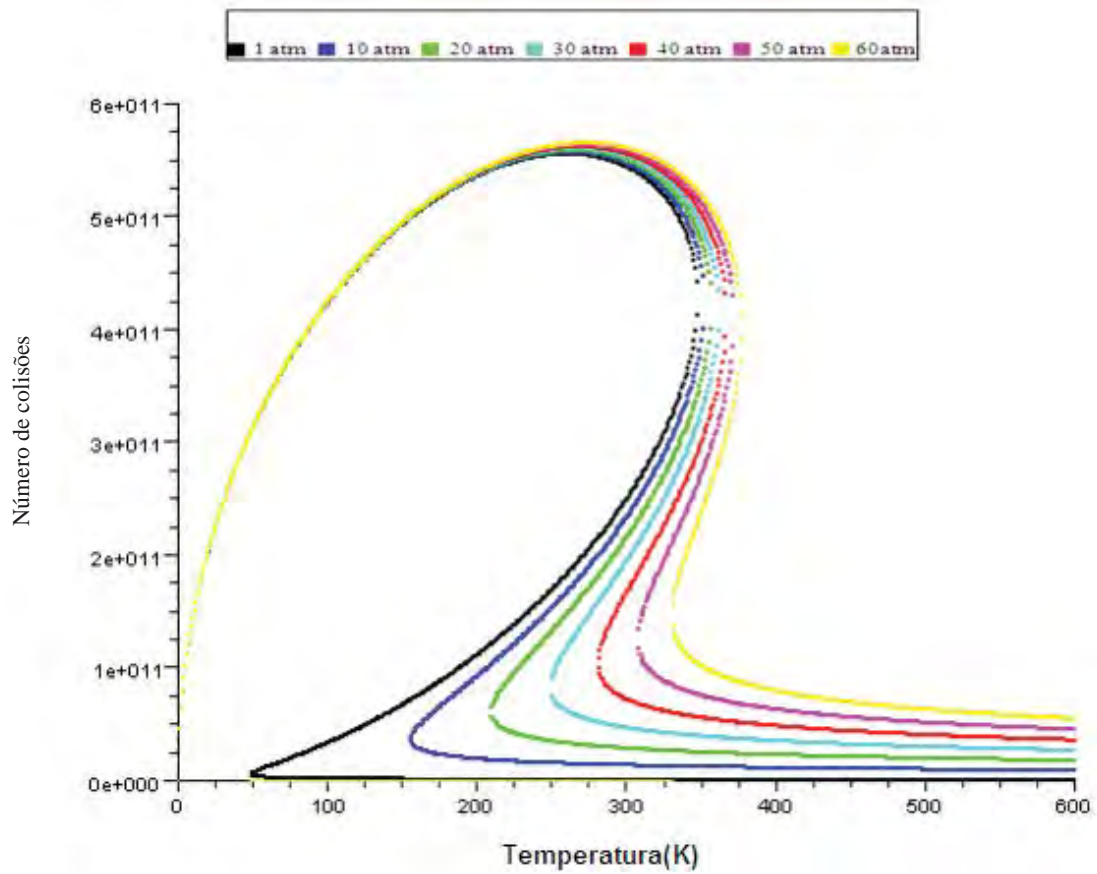


Figura 6- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real.

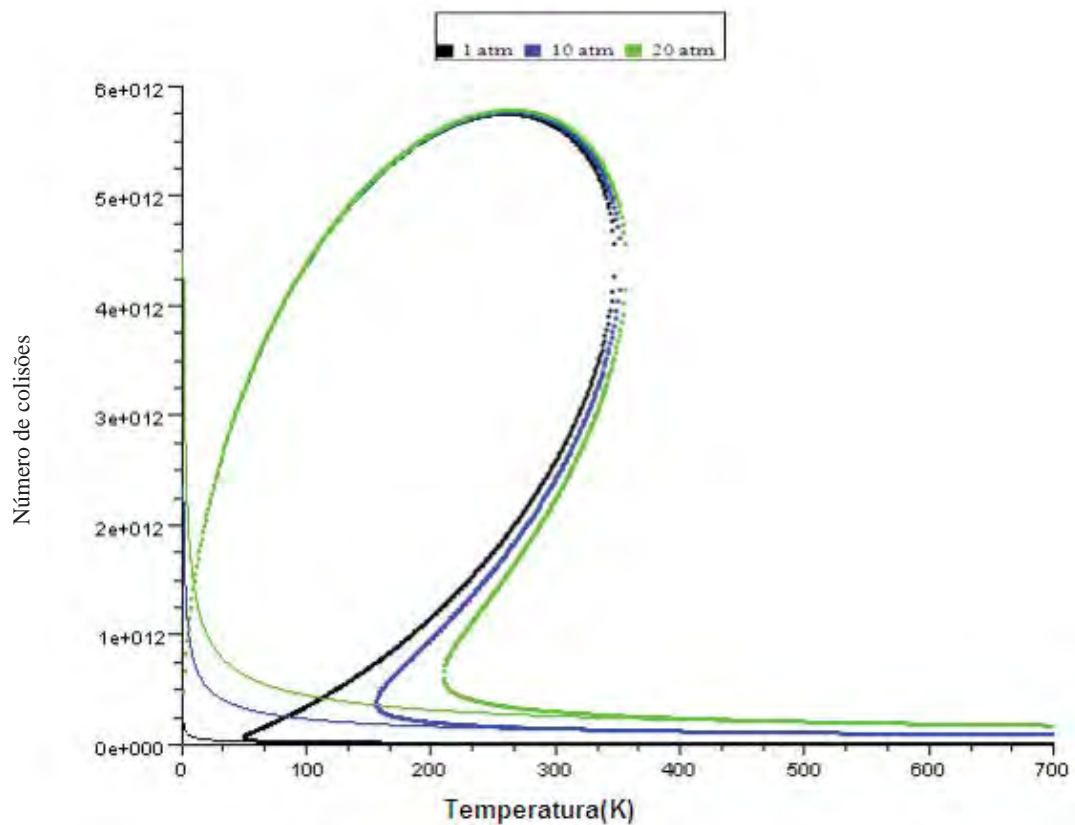


Figura 7- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real e ideal.

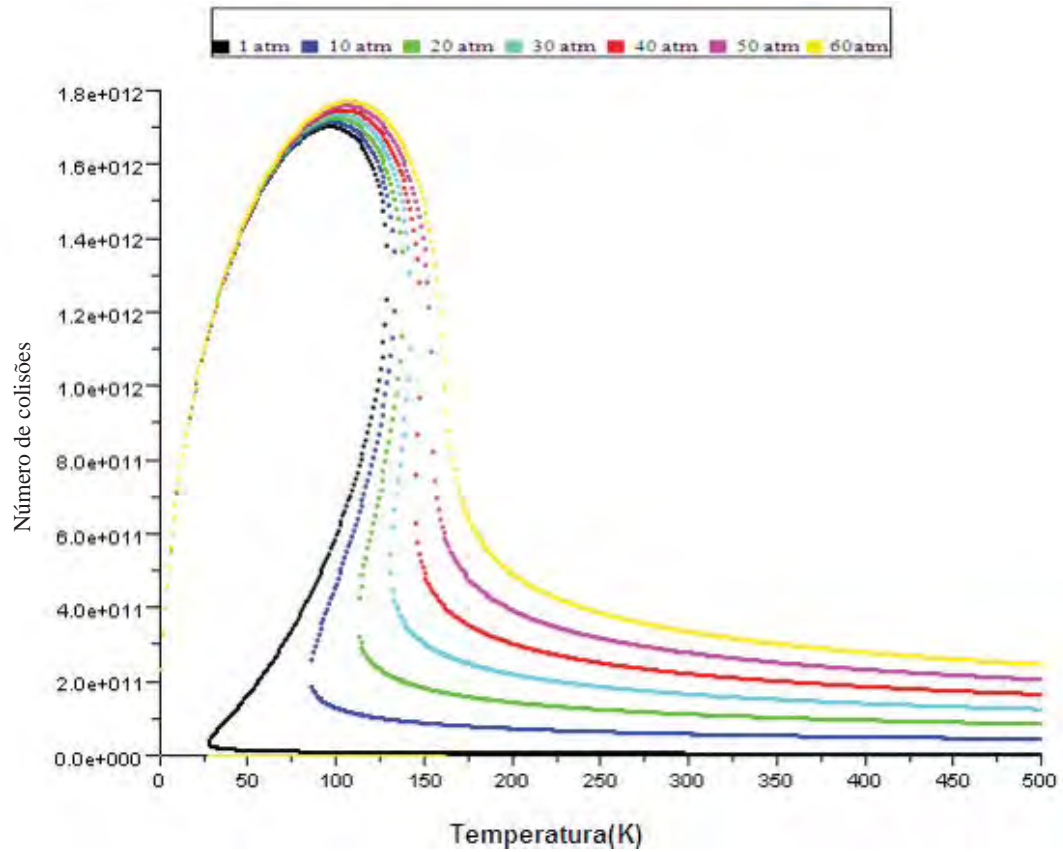


Figura 8- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real.

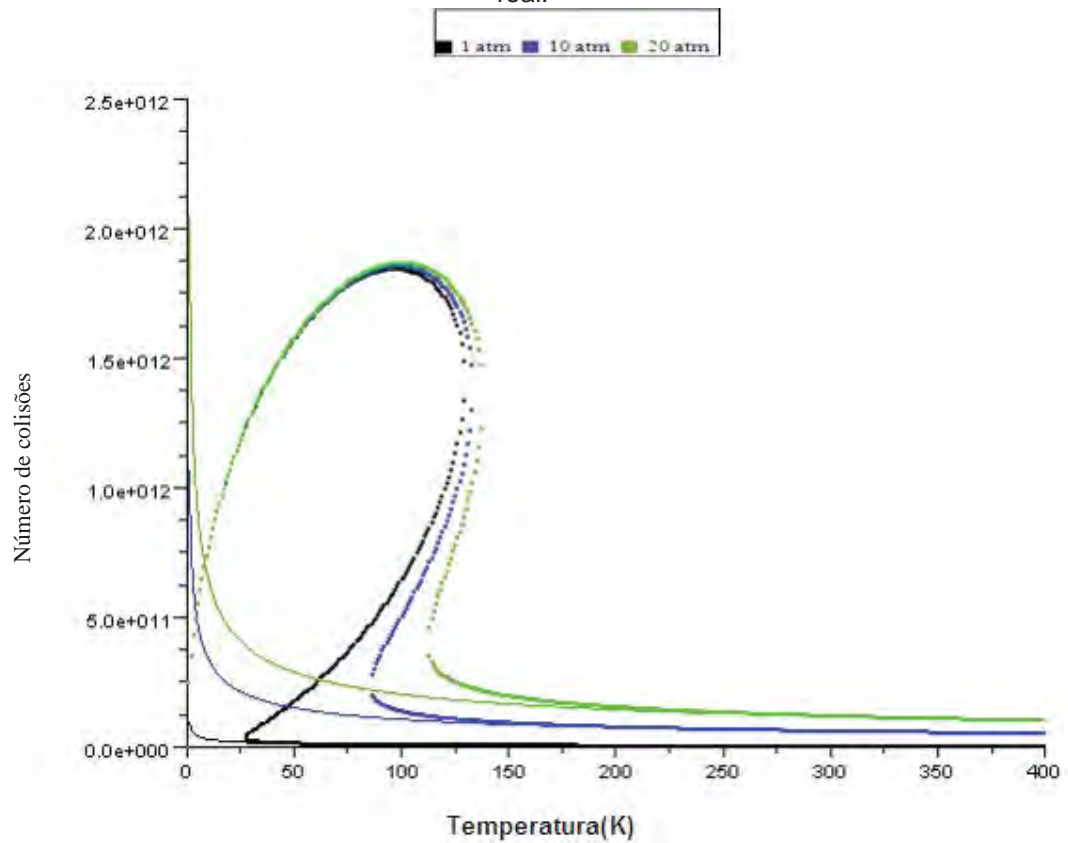


Figura 9- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real e ideal.

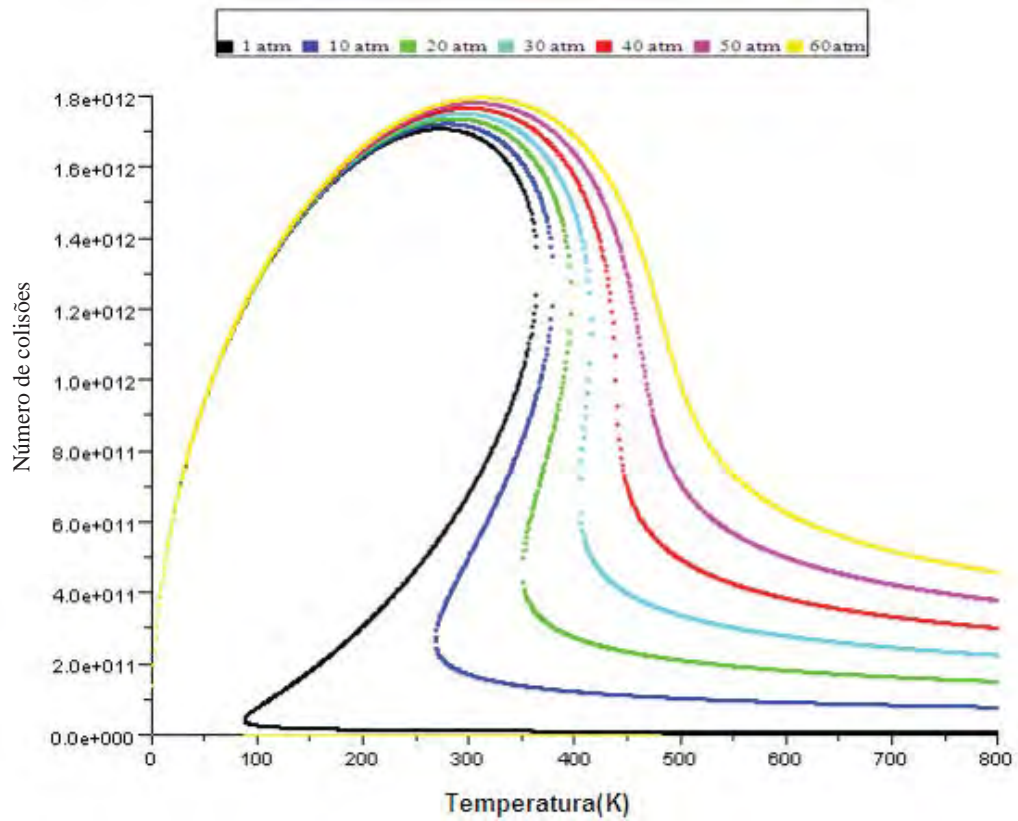


Figura 10- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real.

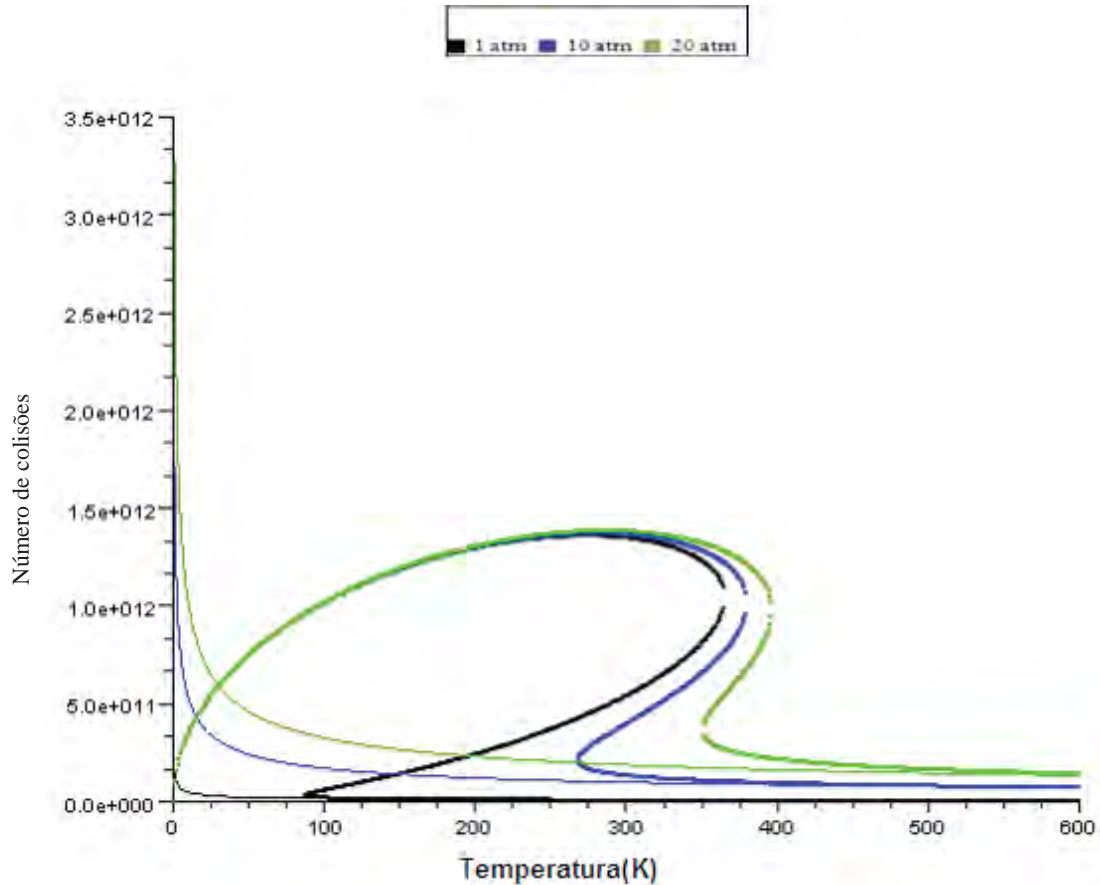


Figura 11- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real e ideal.

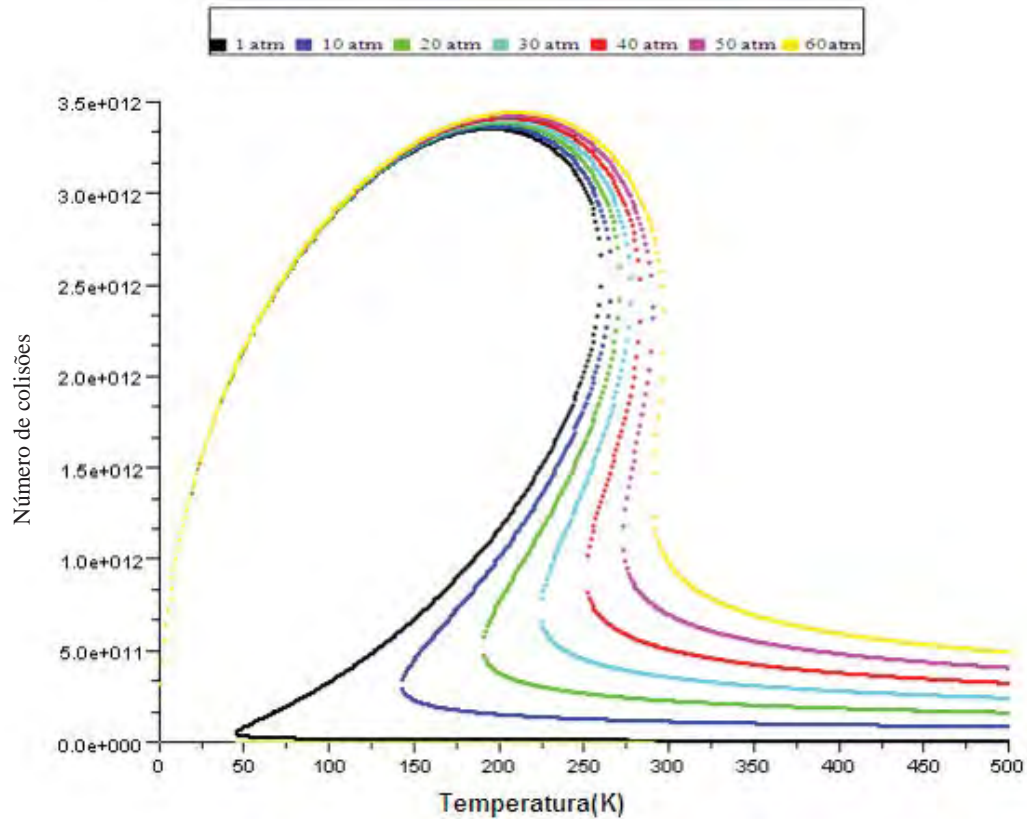


Figura 12- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real.

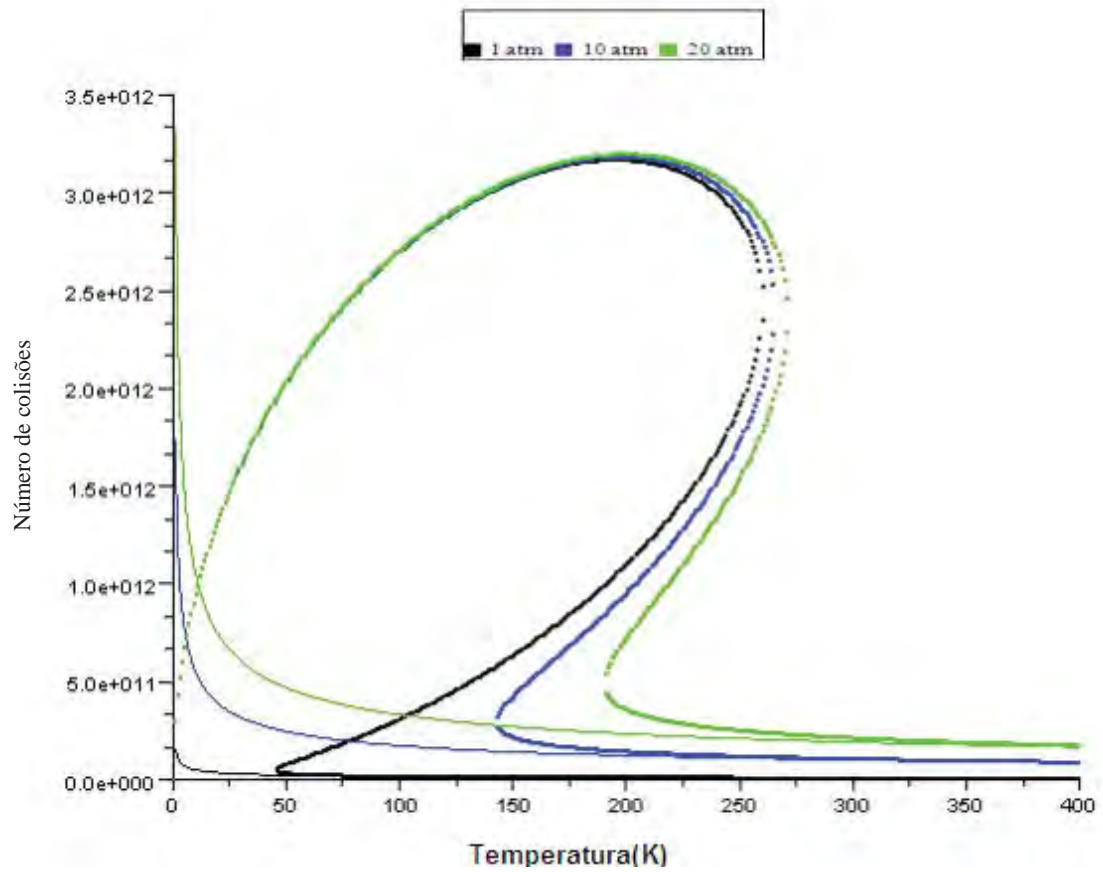


Figura 13- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real e ideal.

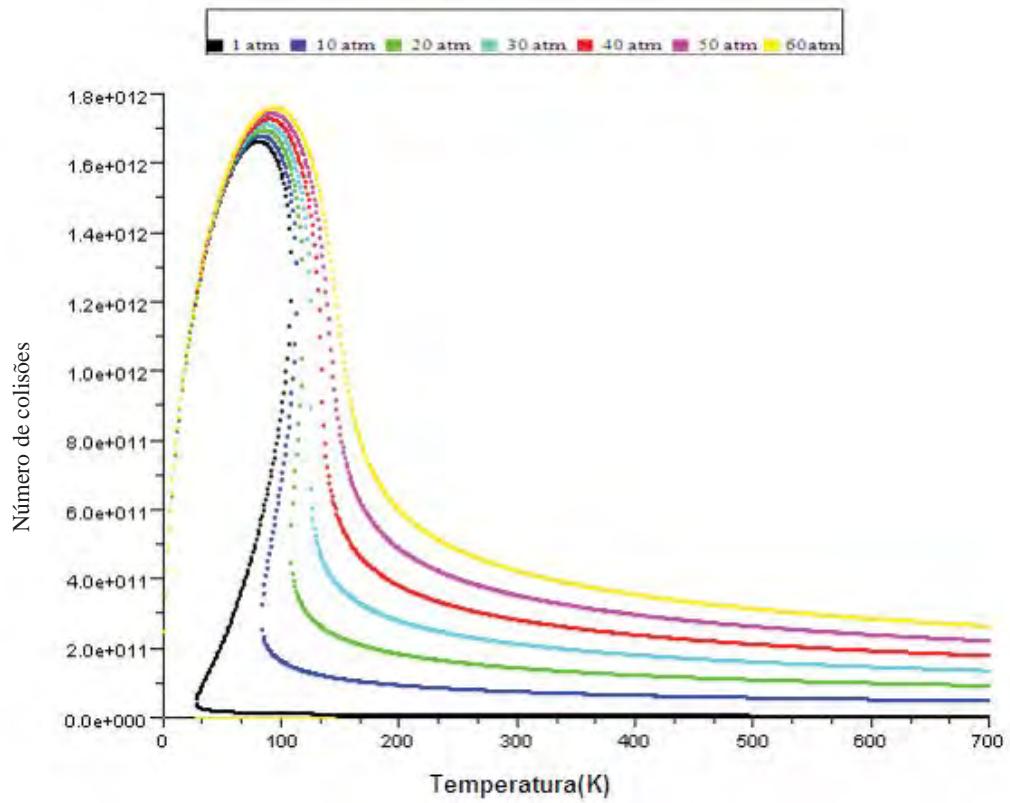


Figura 14- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real.

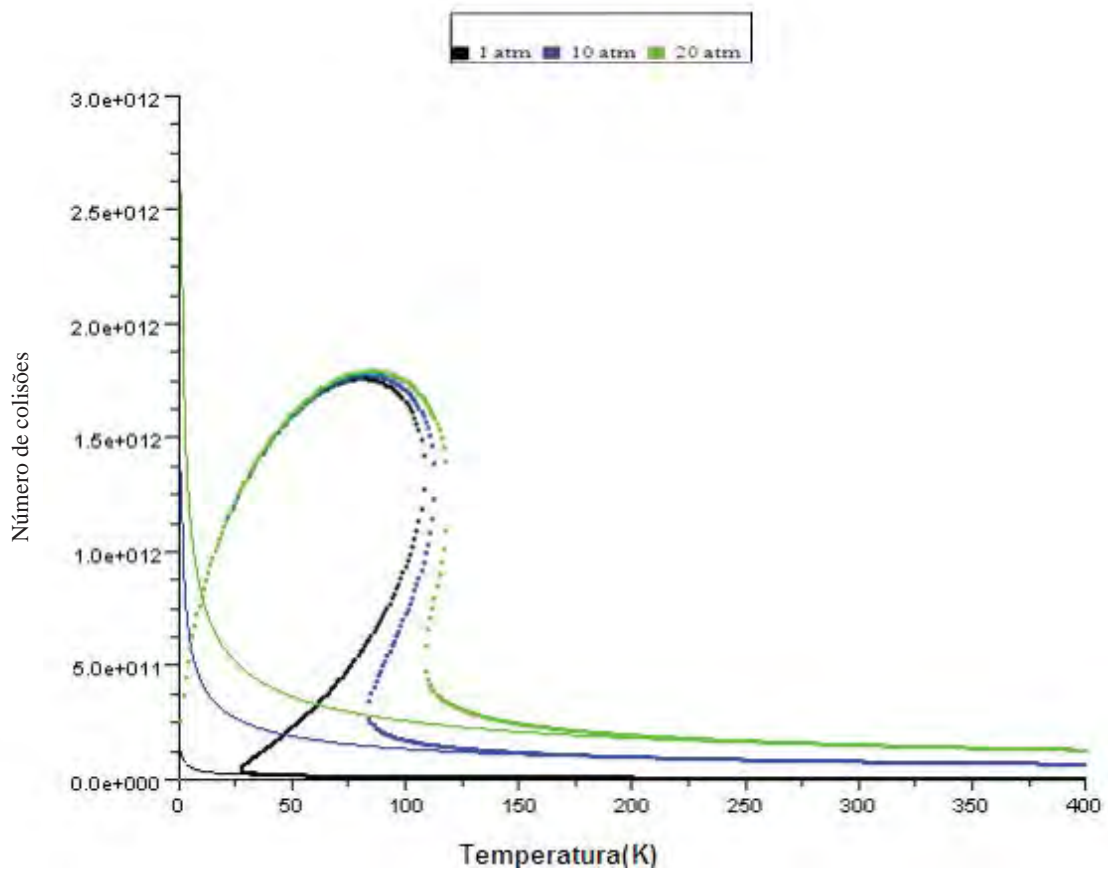


Figura 15- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real e ideal.



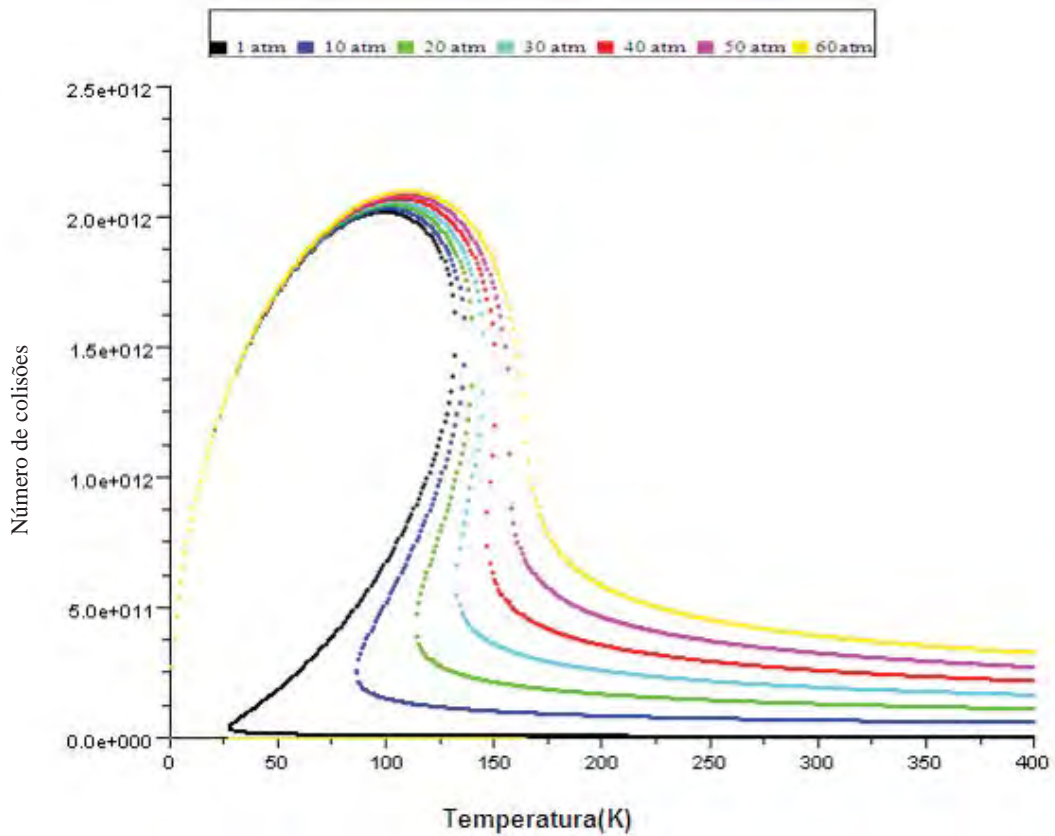


Figura 16- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real.

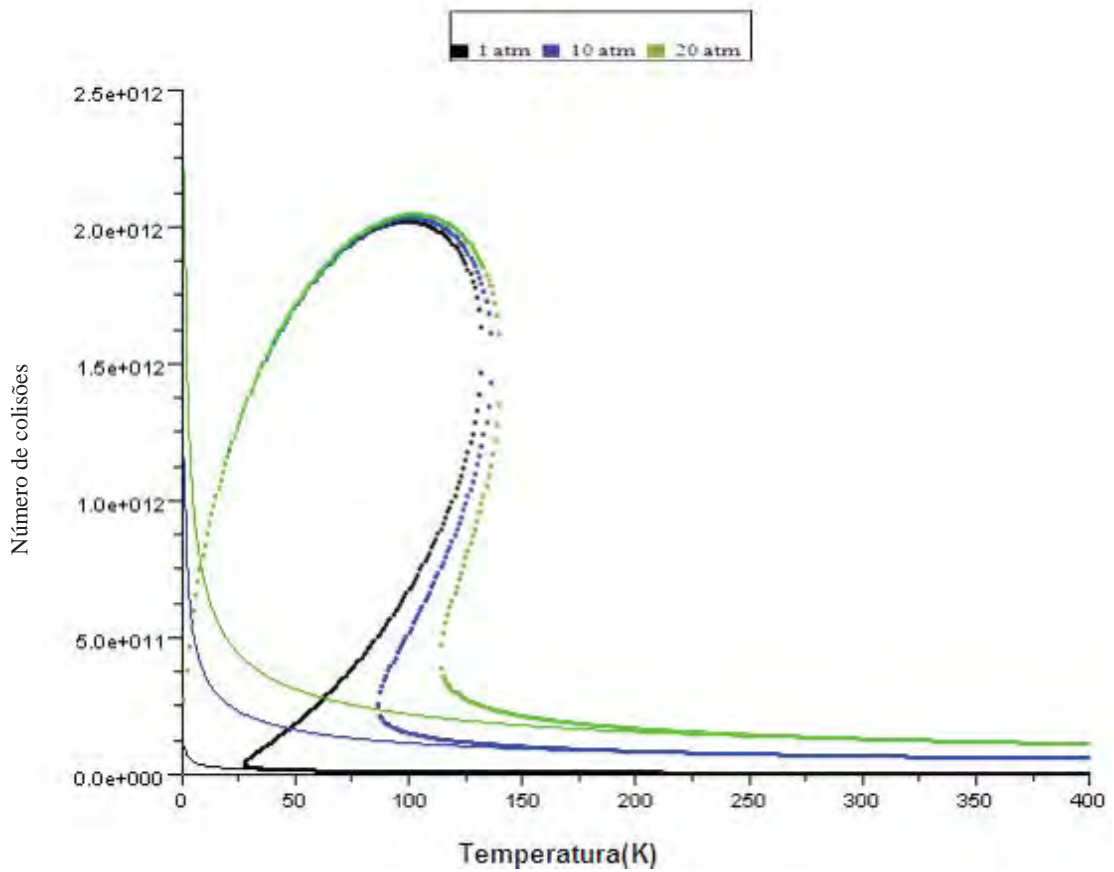


Figura 17- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real e ideal.

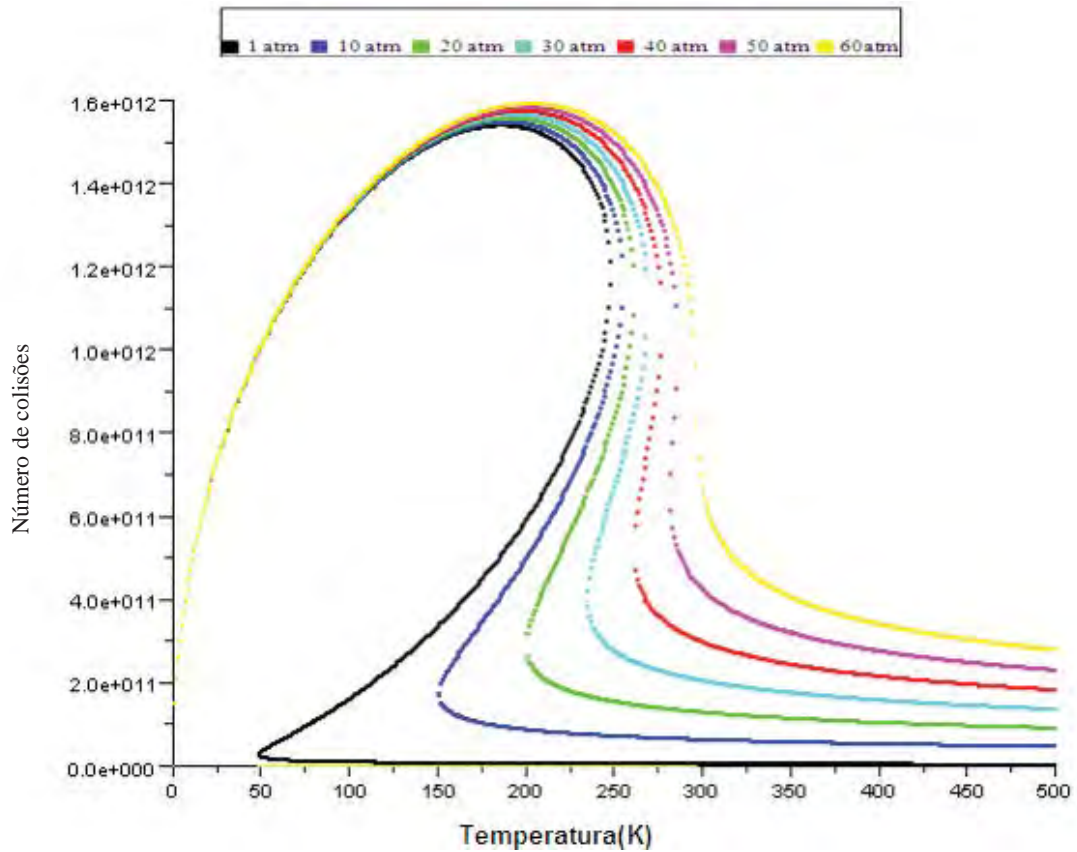


Figura 18- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real.

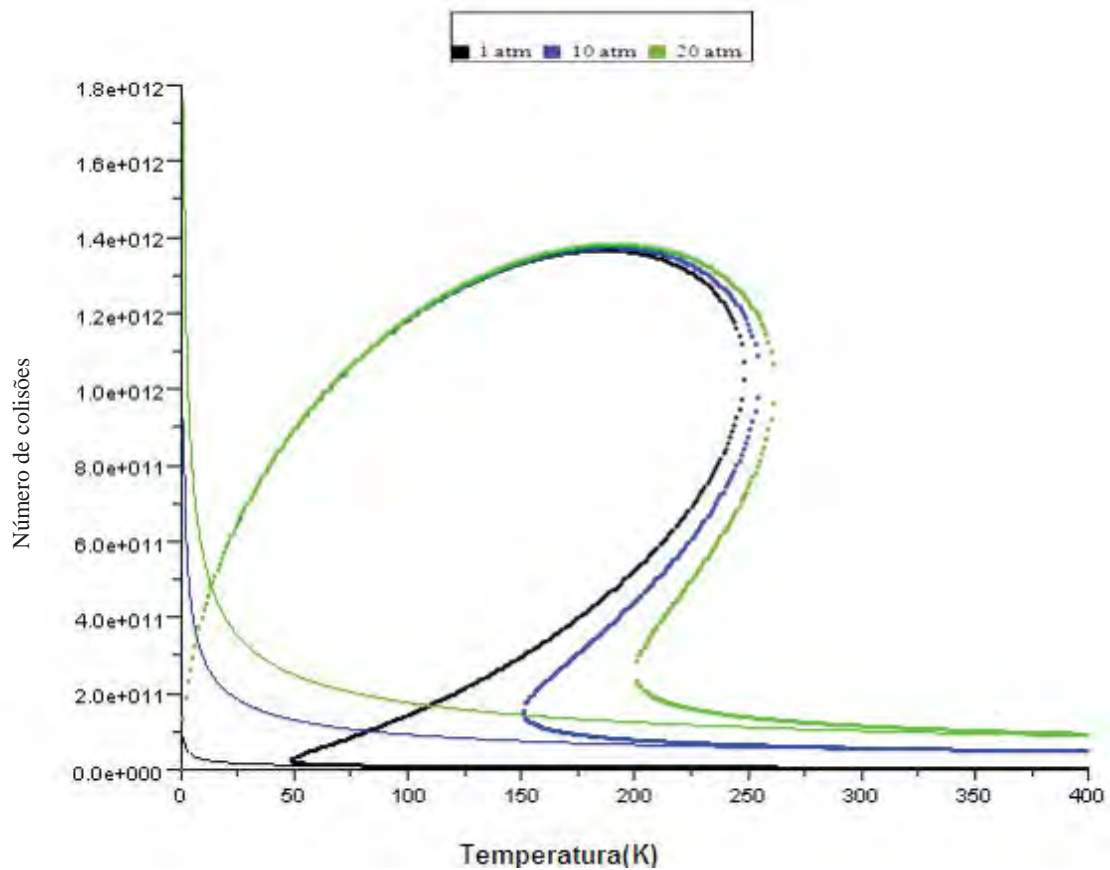


Figura 19- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real e ideal.

Todas as figuras possuem características semelhantes quanto ao comportamento dos gases analisados. Observamos claramente em diversos pontos dos gráficos, onde temos uma mesma pressão dois possíveis números de colisões.

Veremos abaixo um estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para os gases selecionados.

### 3.4 - ESTUDO SISTEMÁTICO DOS PARÂMETROS DE VAN DER WAALS E SUAS IMPLICAÇÕES

Nesta etapa, foram trabalhadas as alterações e as implicações dos parâmetros de van der Waals para as substâncias selecionadas. Primeiro será apresentado as alterações do parâmetro  $a$  e em seguida as alterações do parâmetro  $b$  para os gases.

As alterações dos parâmetros  $a$  e  $b$ , foram escolhidos através de testes, para cada gás foram feitos testes diminuindo e aumentando cada parâmetro individualmente, até chegarmos aos resultados demonstrados nos gráficos.

Ao alterar estes parâmetros, observa-se que as características visuais dos gráficos não sofrem grandes alterações, pois eles continuam com o mesmo padrão, porém, ao analisar os dados, percebem-se divergências no número de colisões no comportamento das funções.

Ao término das figuras, mostraremos uma tabela para cada gás selecionado neste estudo com pontos específicos para comparações, análises e discussões dos resultados obtidos.

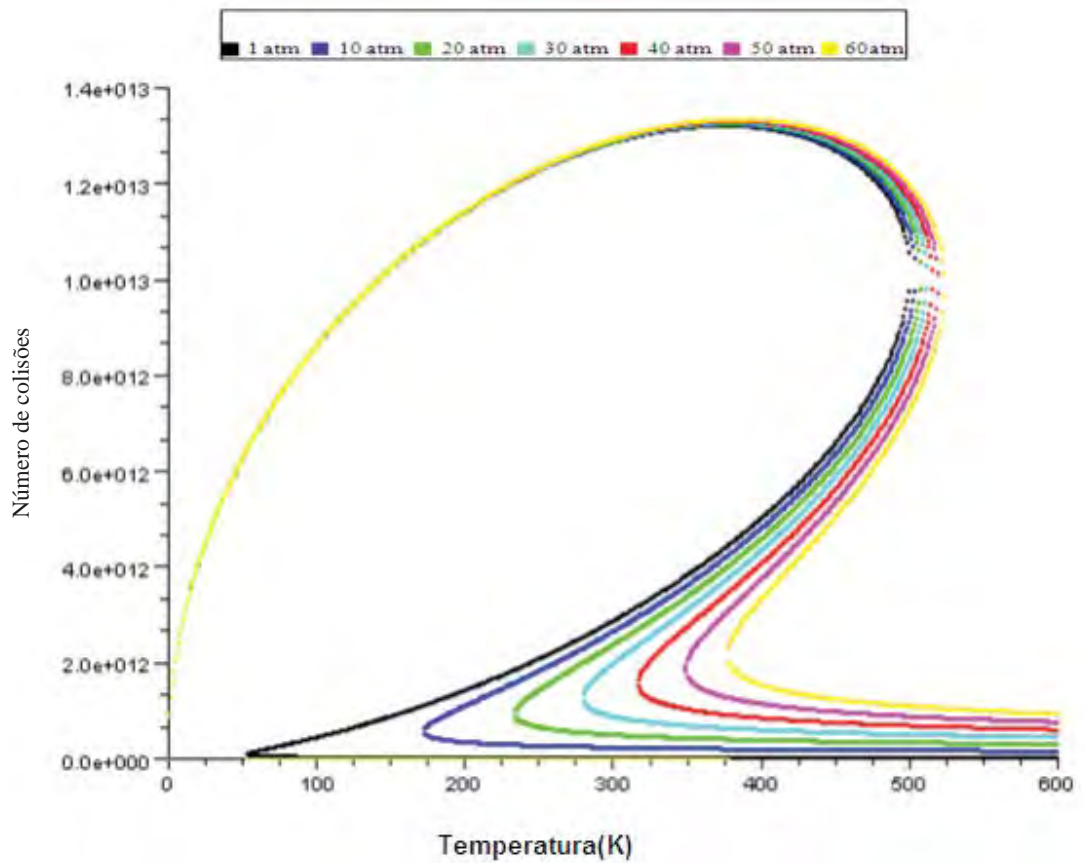


Figura 20- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 5.0$ .

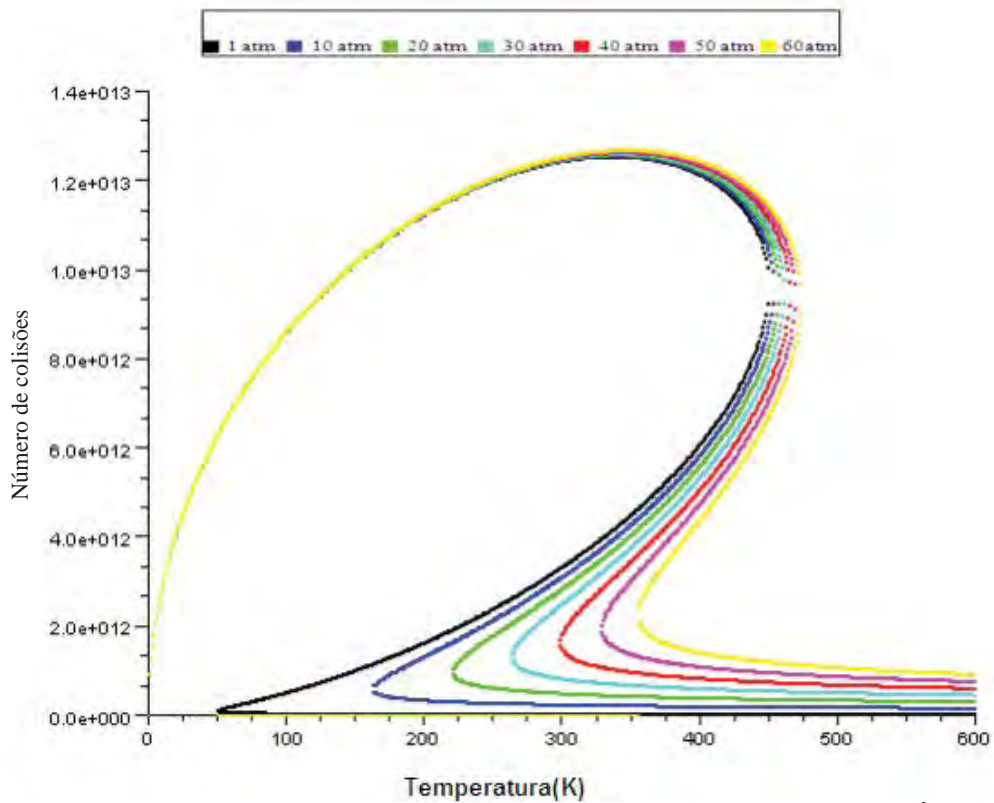


Figura 21- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 4.5$ .

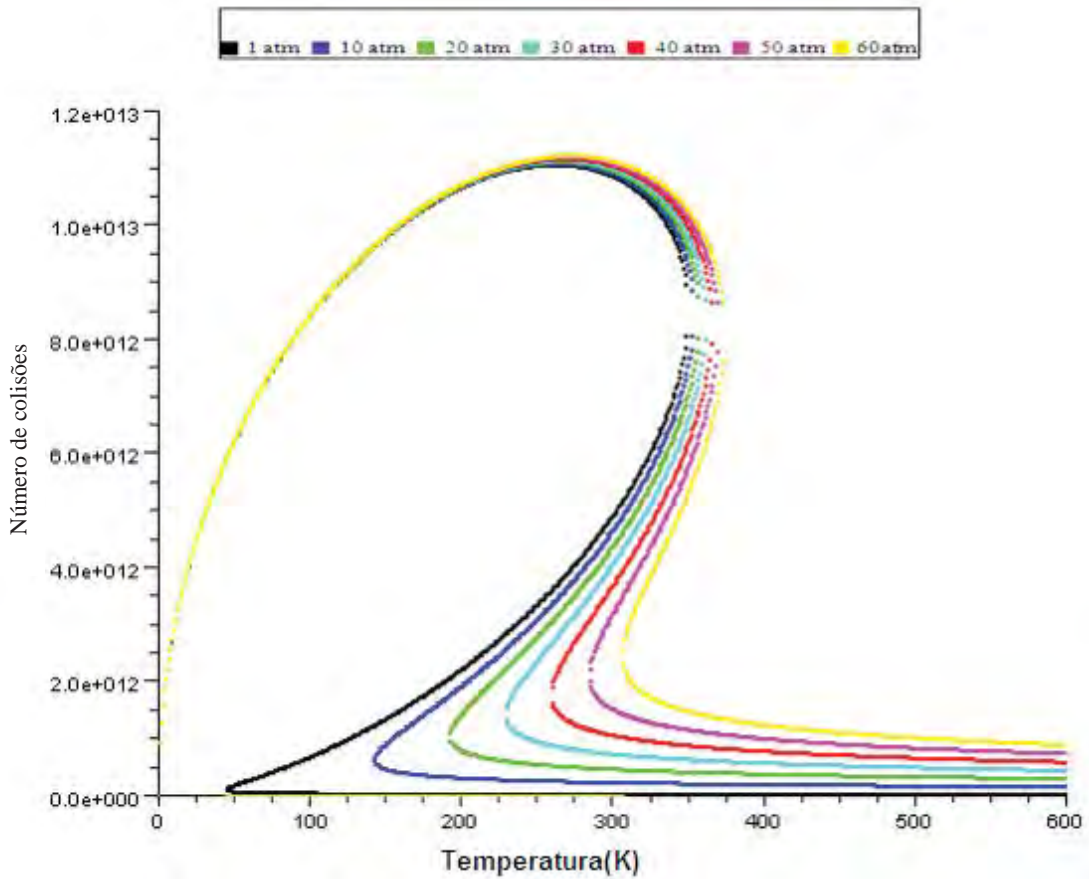


Figura 22- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 3.5$ .

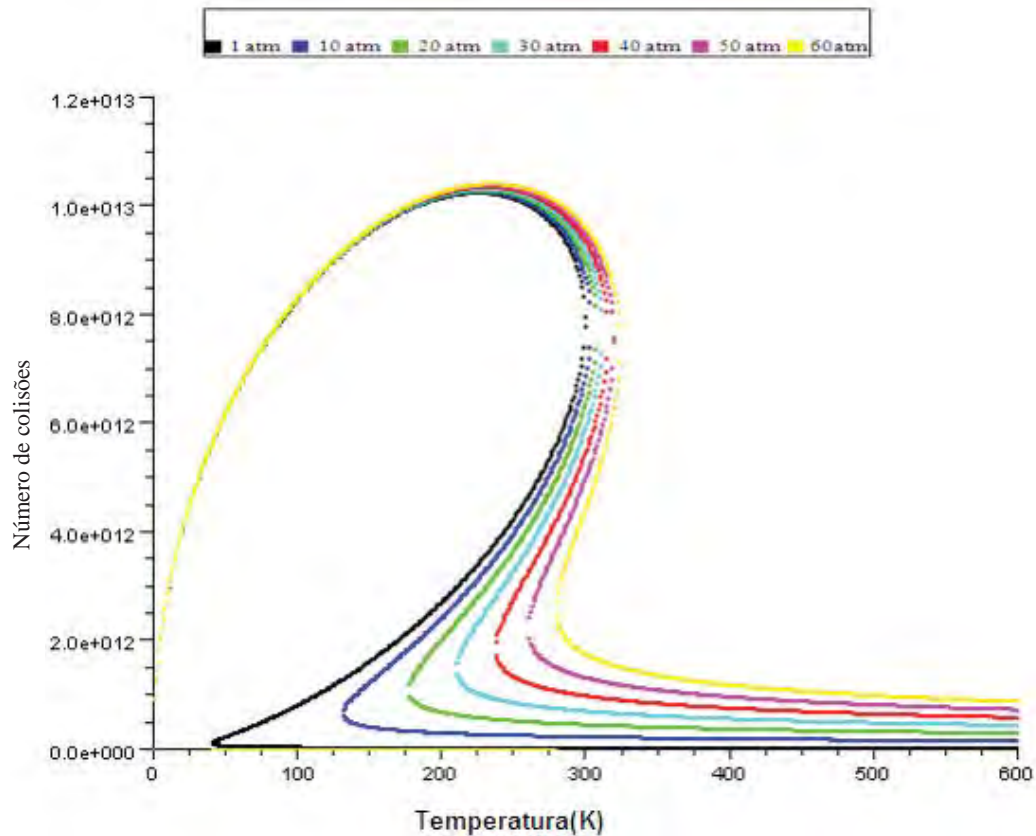


Figura 23- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 3.0$ .

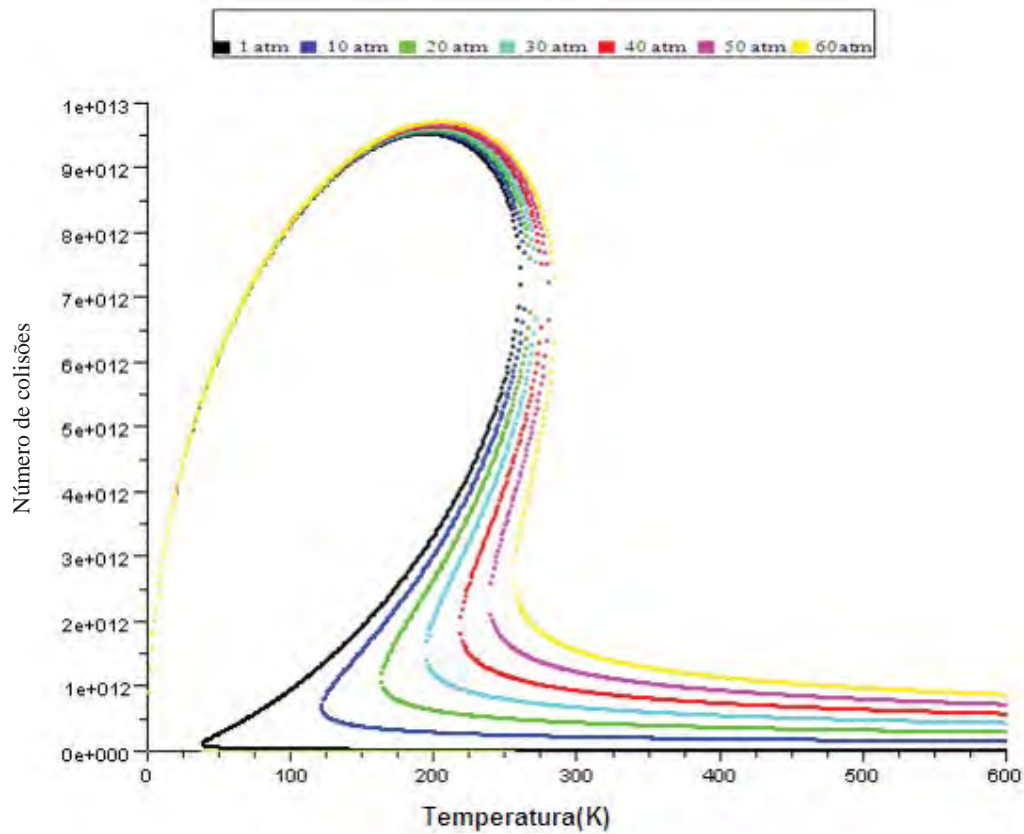


Figura 24- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 2.6$ .

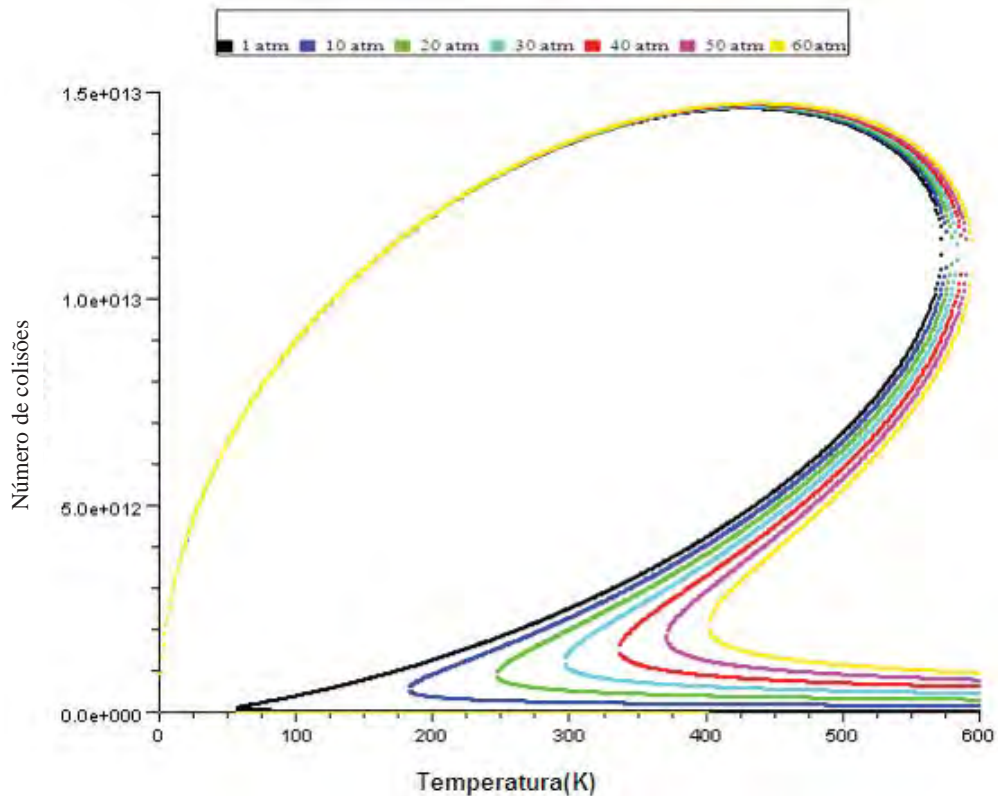


Figura 25- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0295$ .

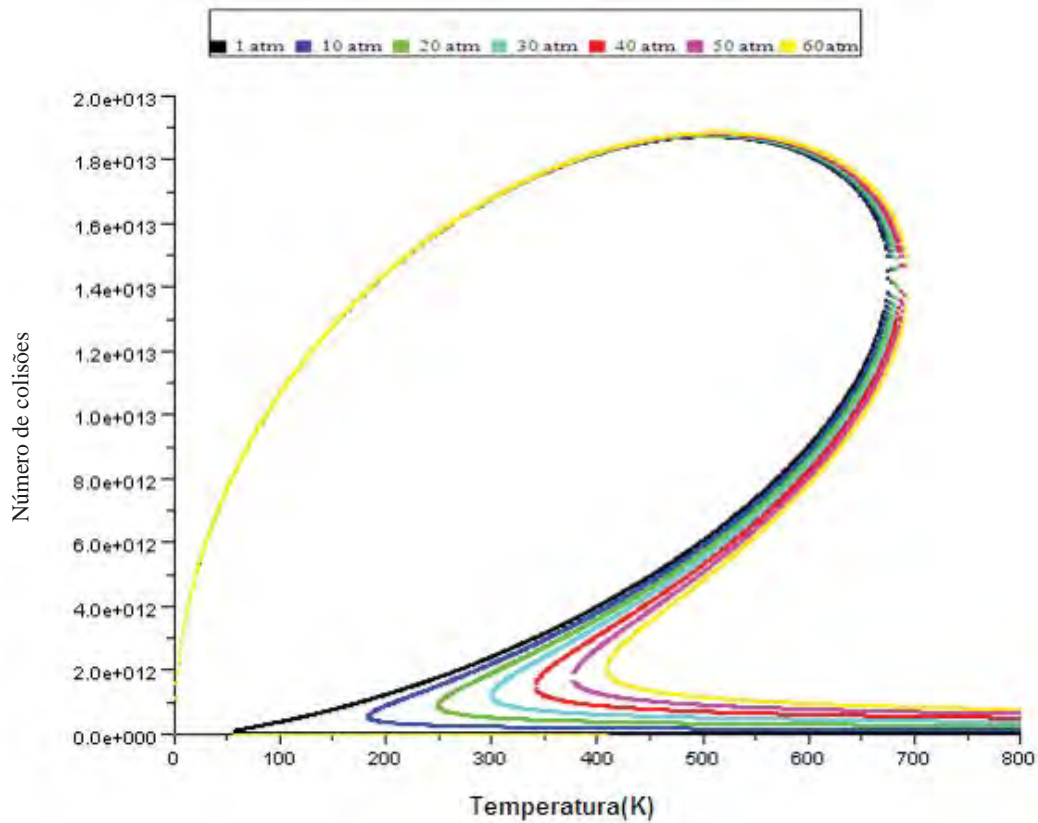


Figura 26- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0250$ .

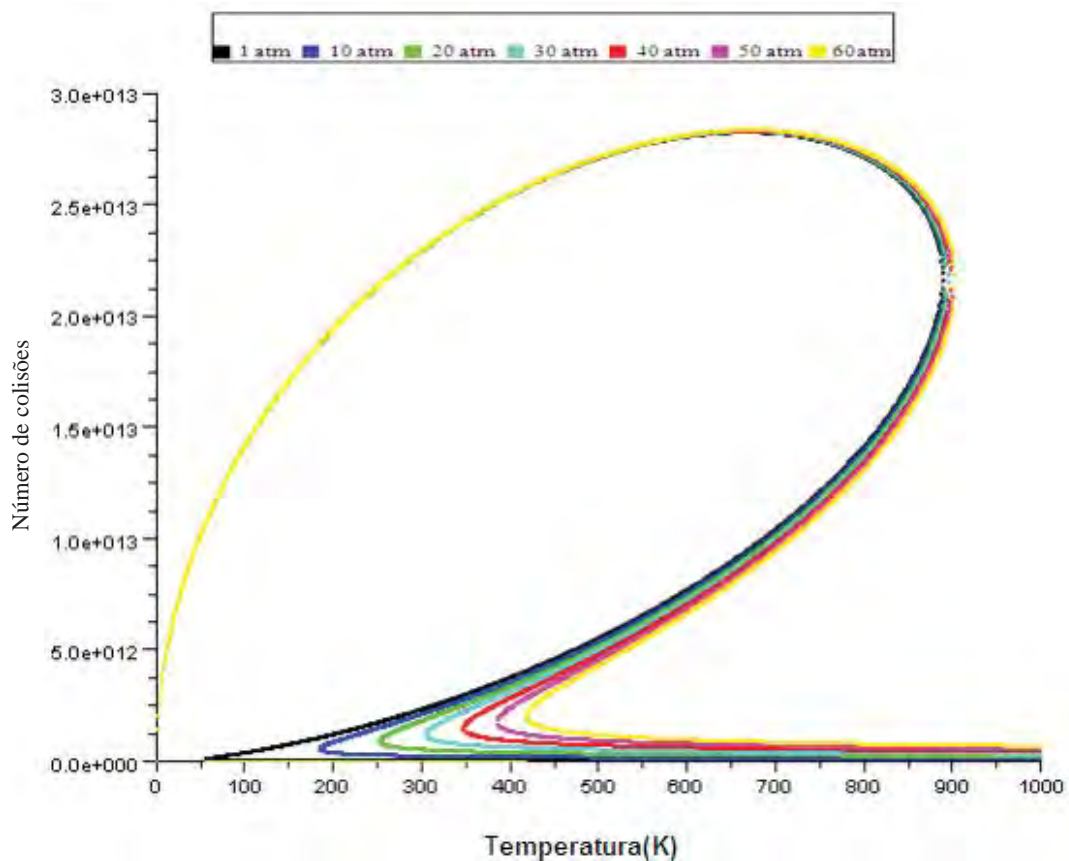


Figura 27- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0190$ .



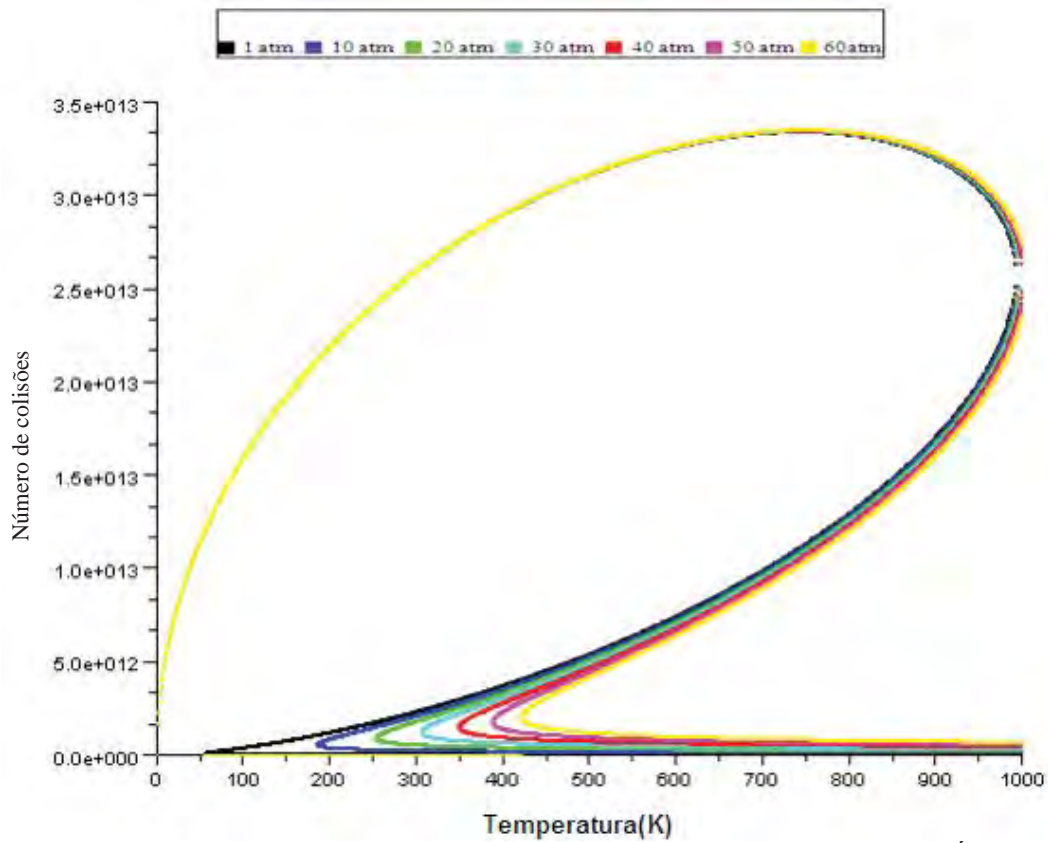


Figura 28- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0170$ .

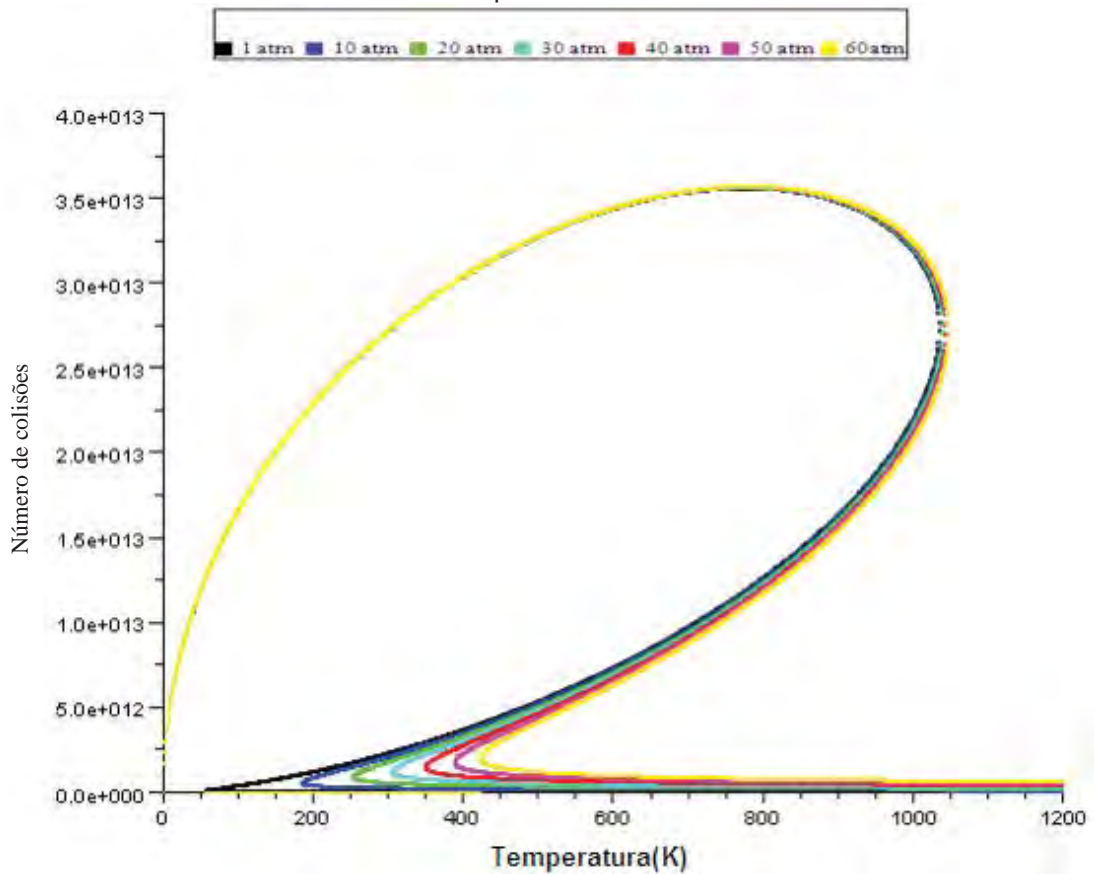


Figura 29- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Água no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0163$ .

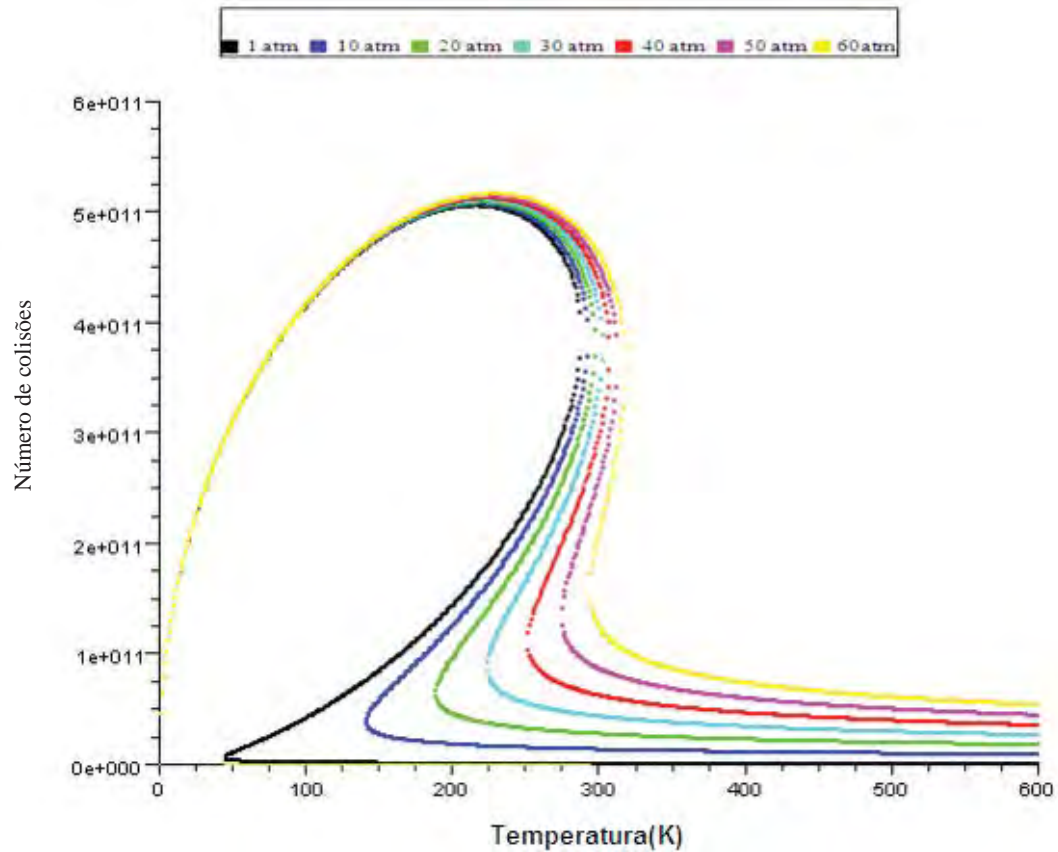


Figura 30- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 4.0$ .

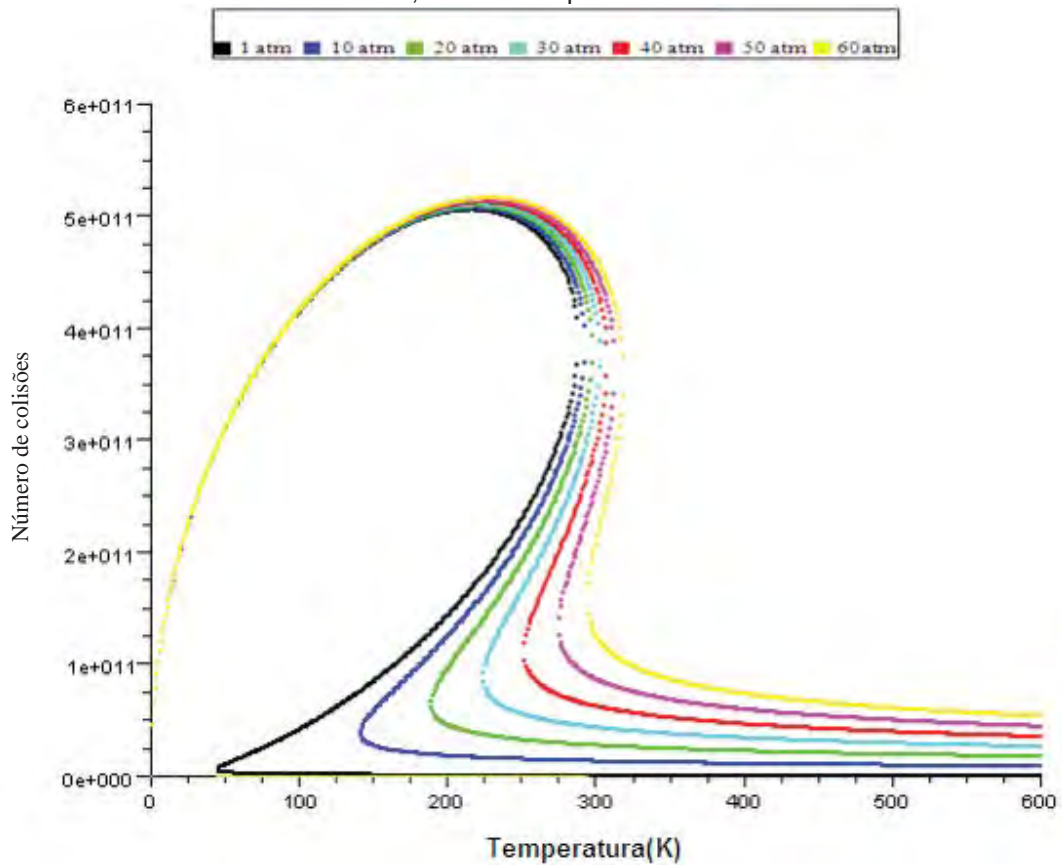


Figura 31- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 3.5$ .

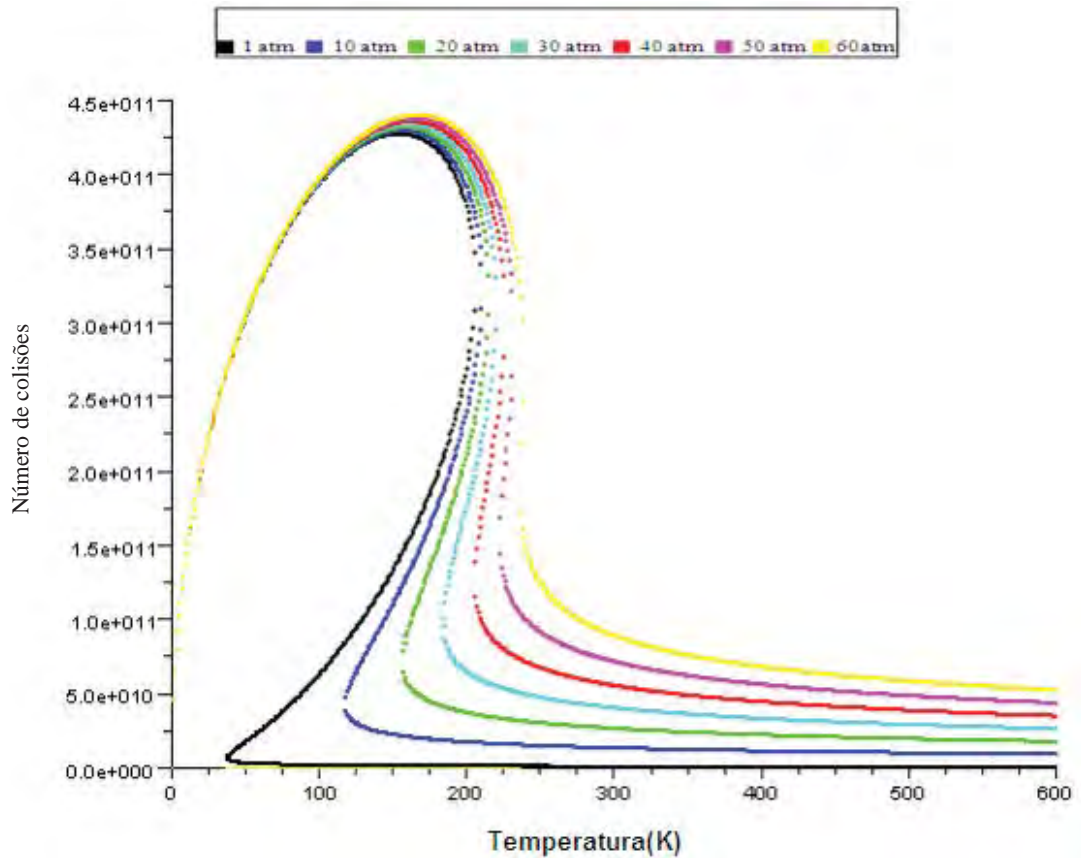


Figura 32- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 2.5$ .

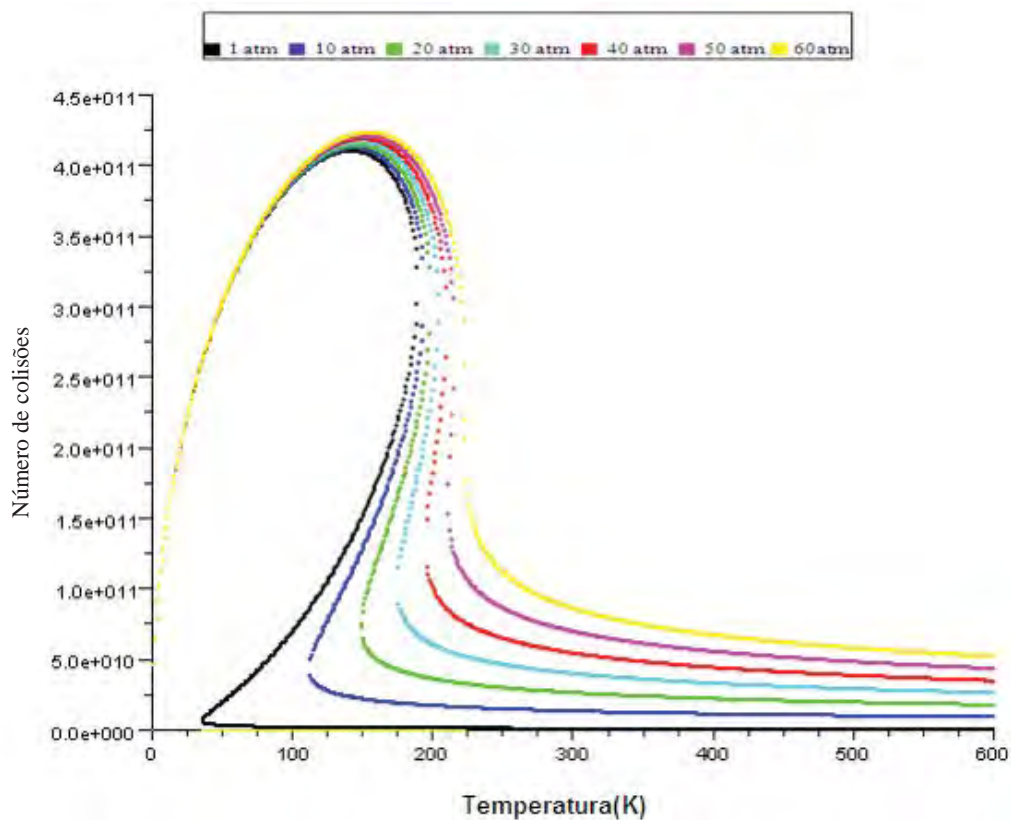


Figura 33- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 2.3$ .

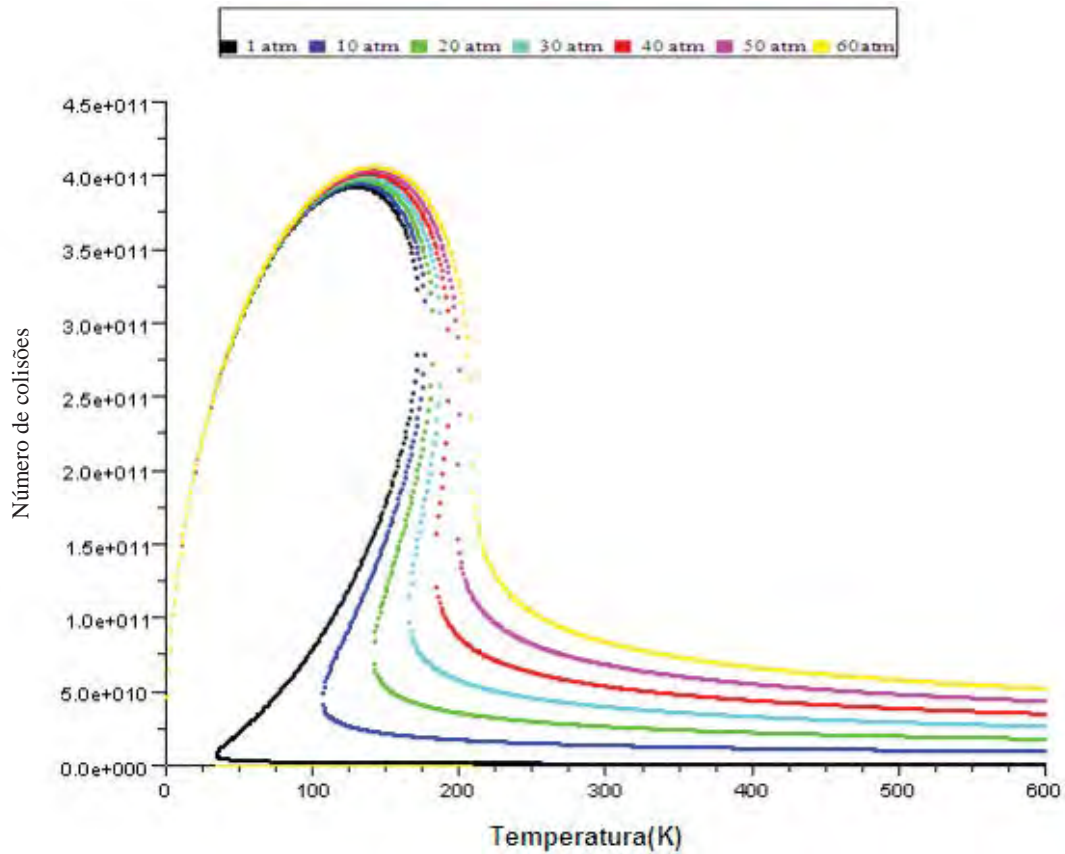


Figura 34- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 2.1$ .

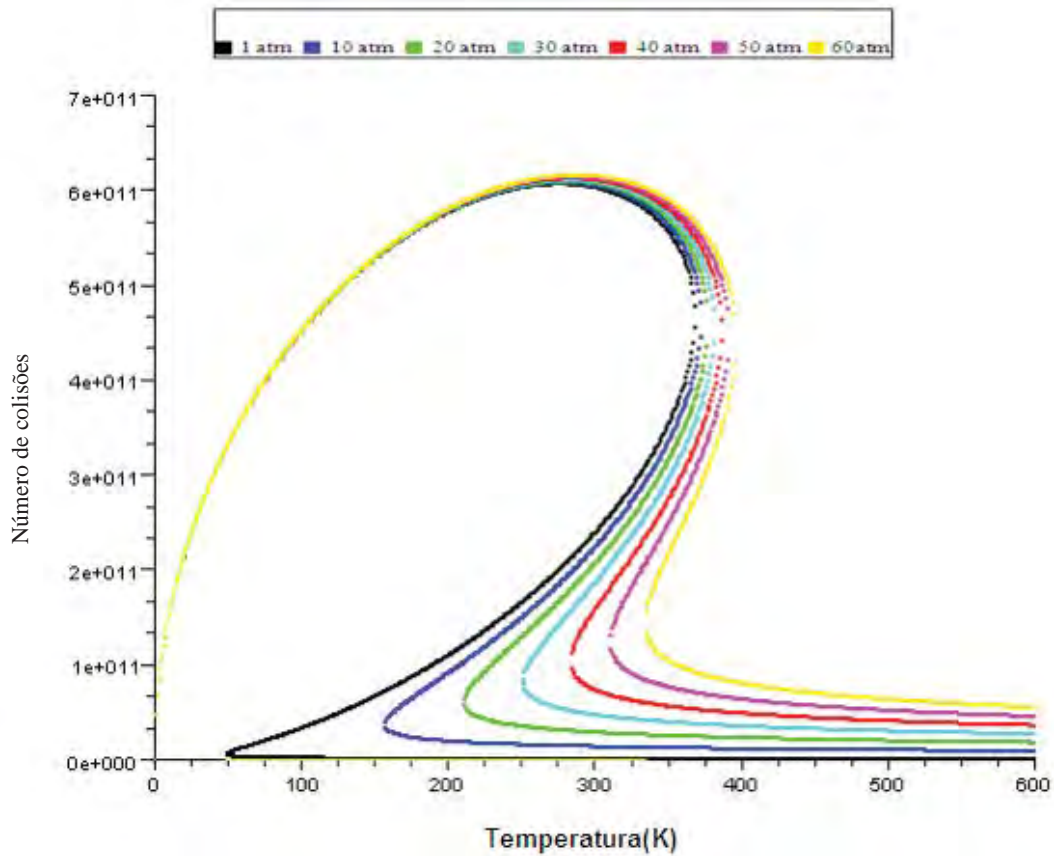


Figura 35- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0350$ .

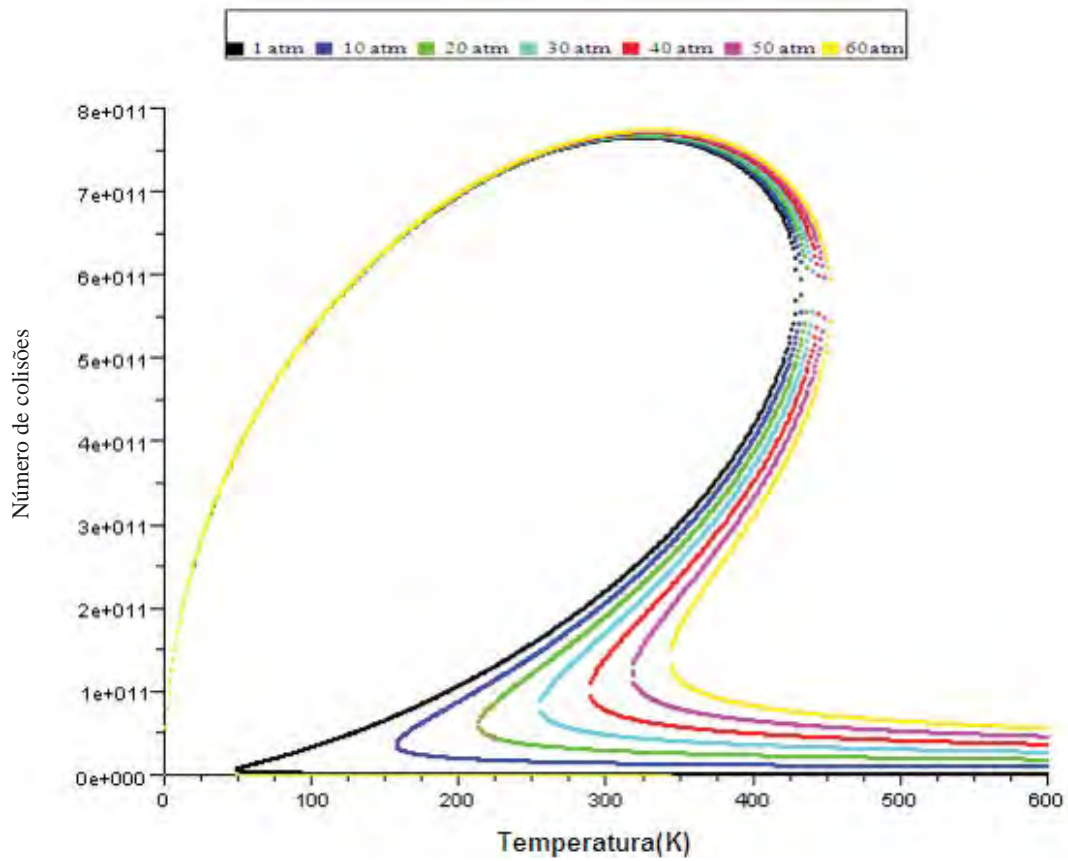


Figura 36- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0300$ .

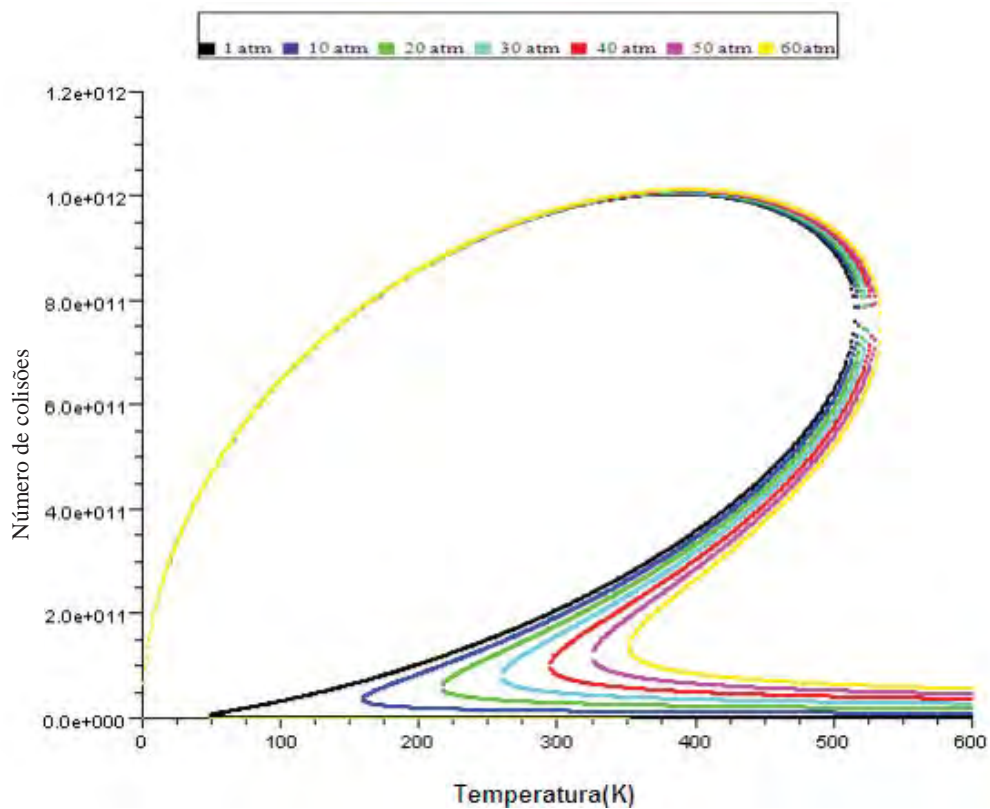


Figura 37- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0250$ .

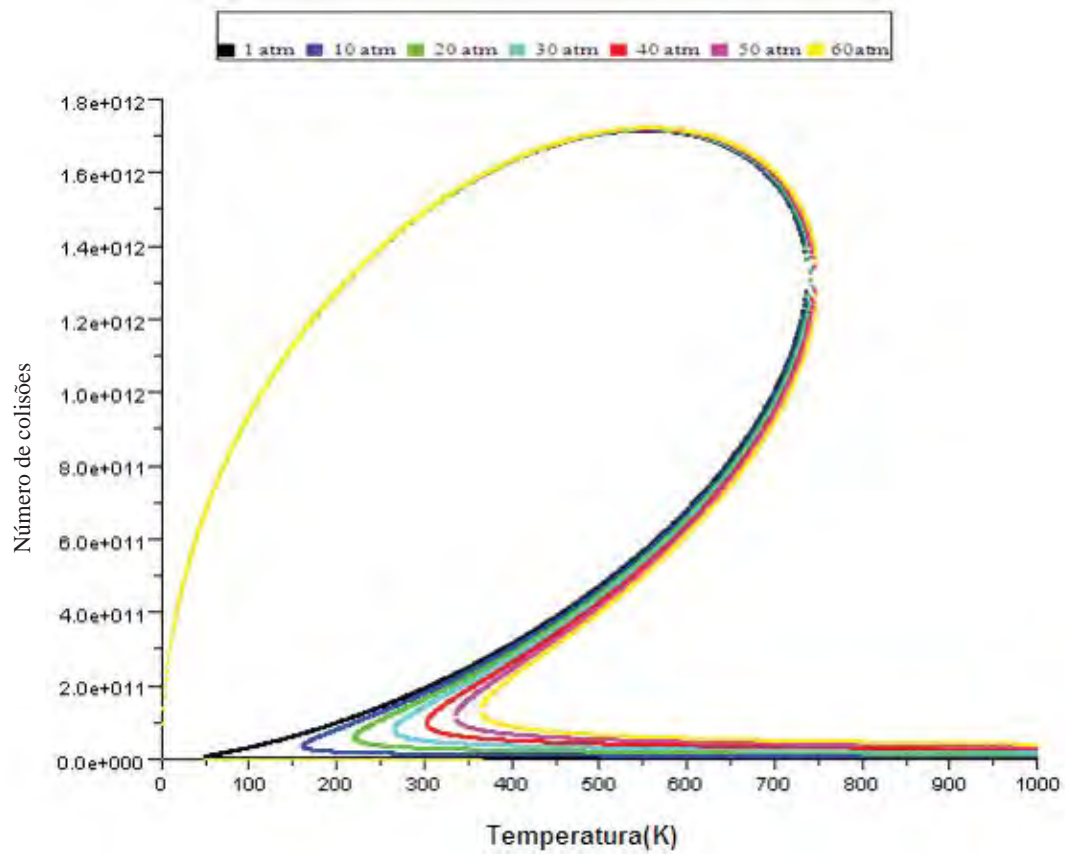


Figura 38- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para a Amônia no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0175$ .

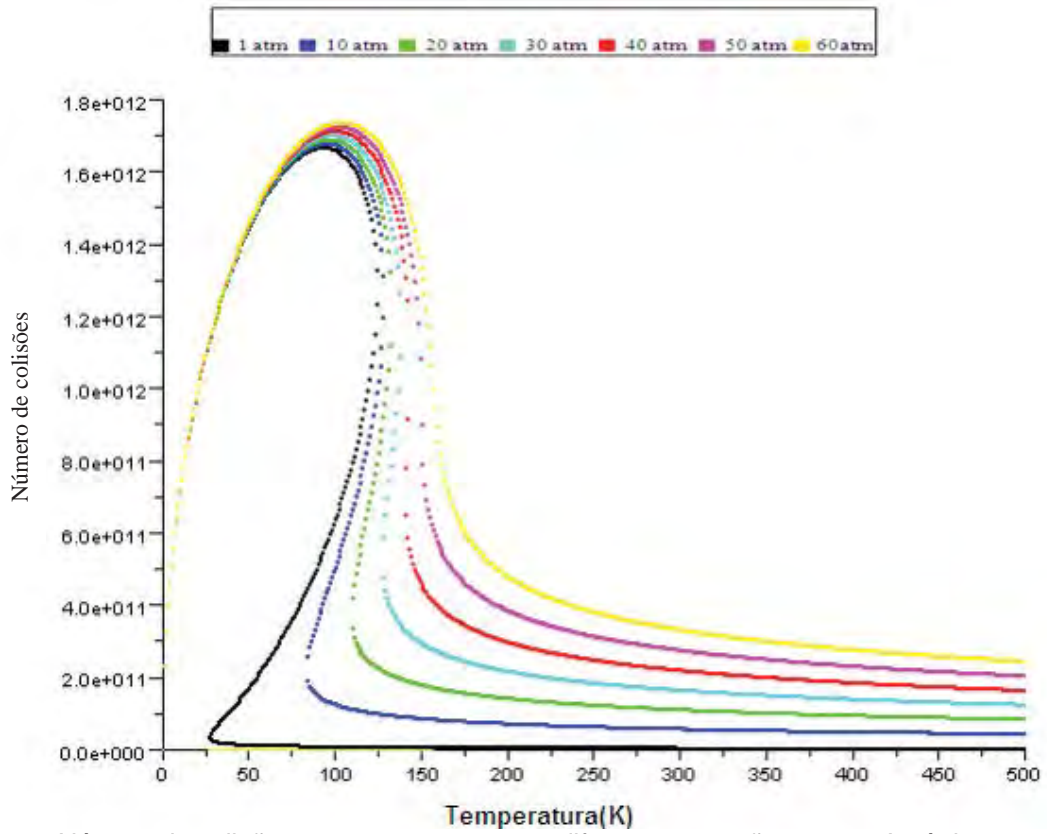


Figura 39- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 1.3$ .

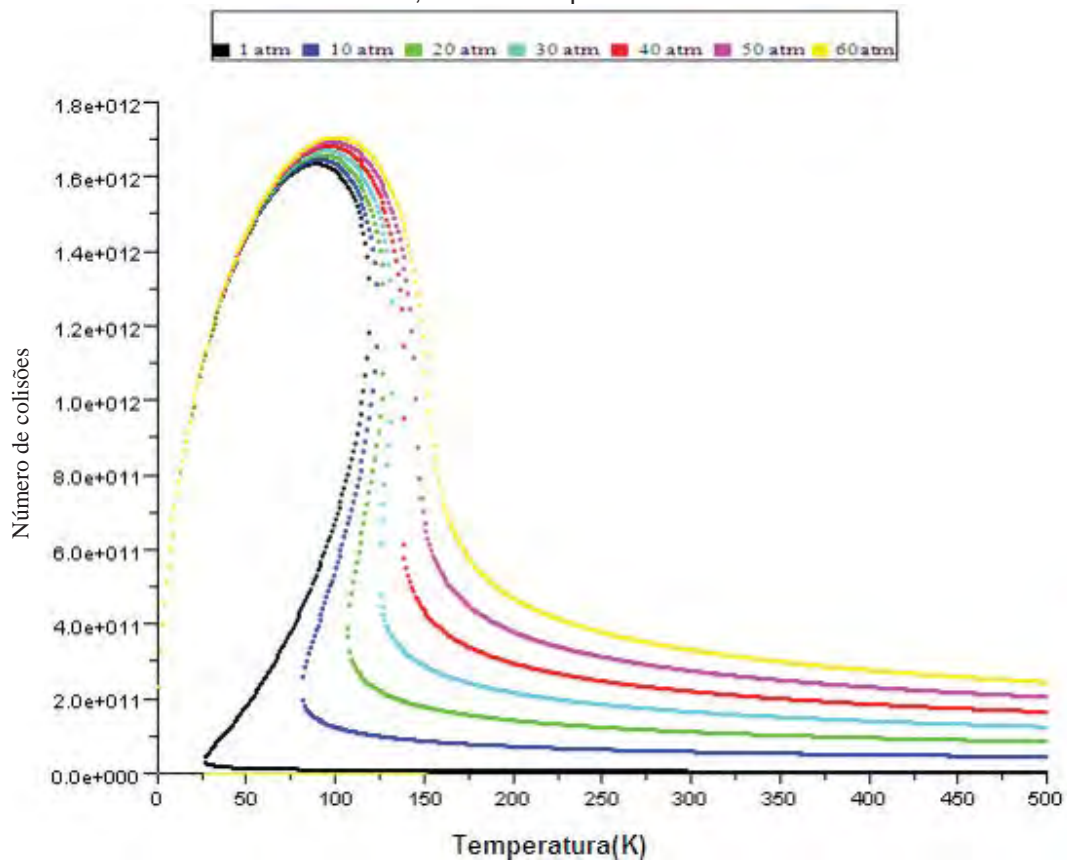


Figura 40- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 1.25$ .

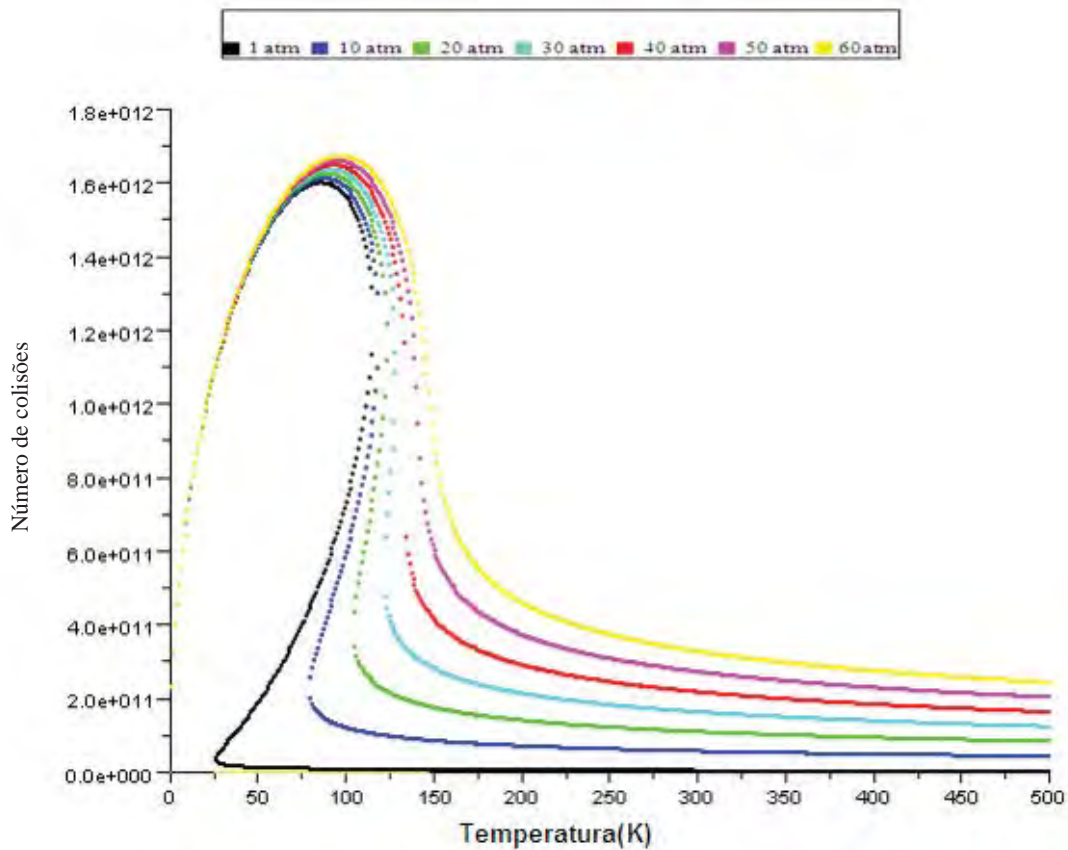


Figura 41- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 1.20$ .

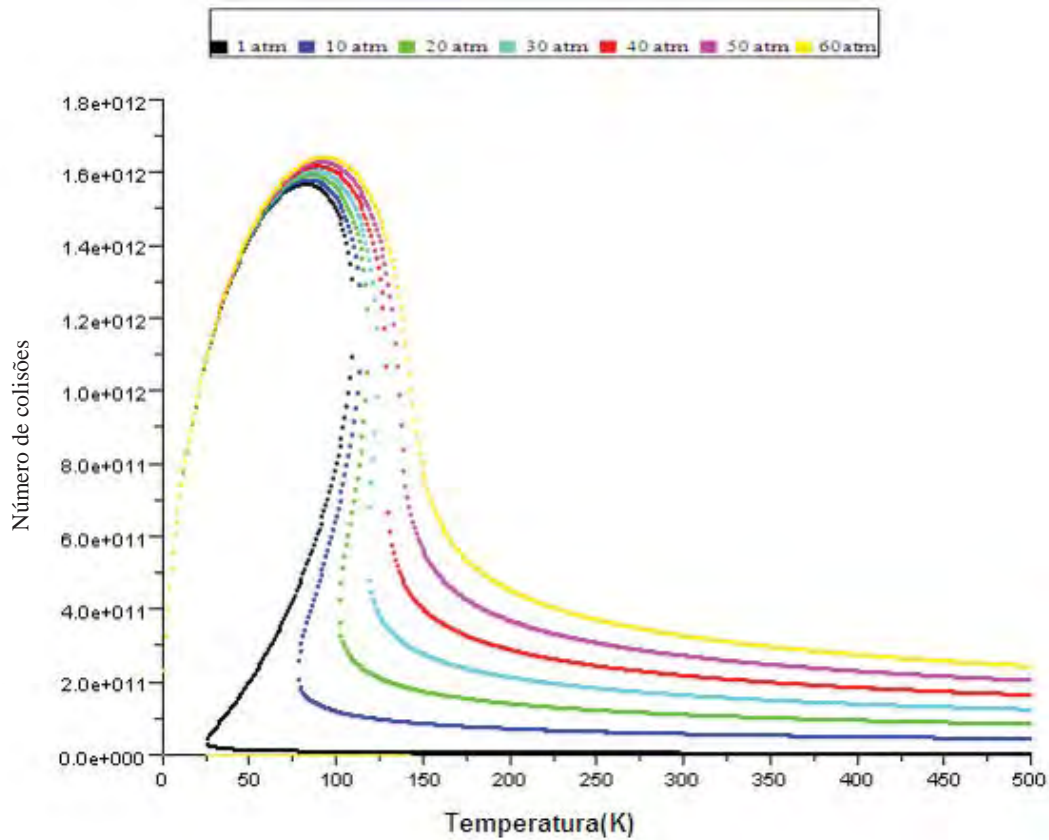


Figura 42- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 1.15$ .



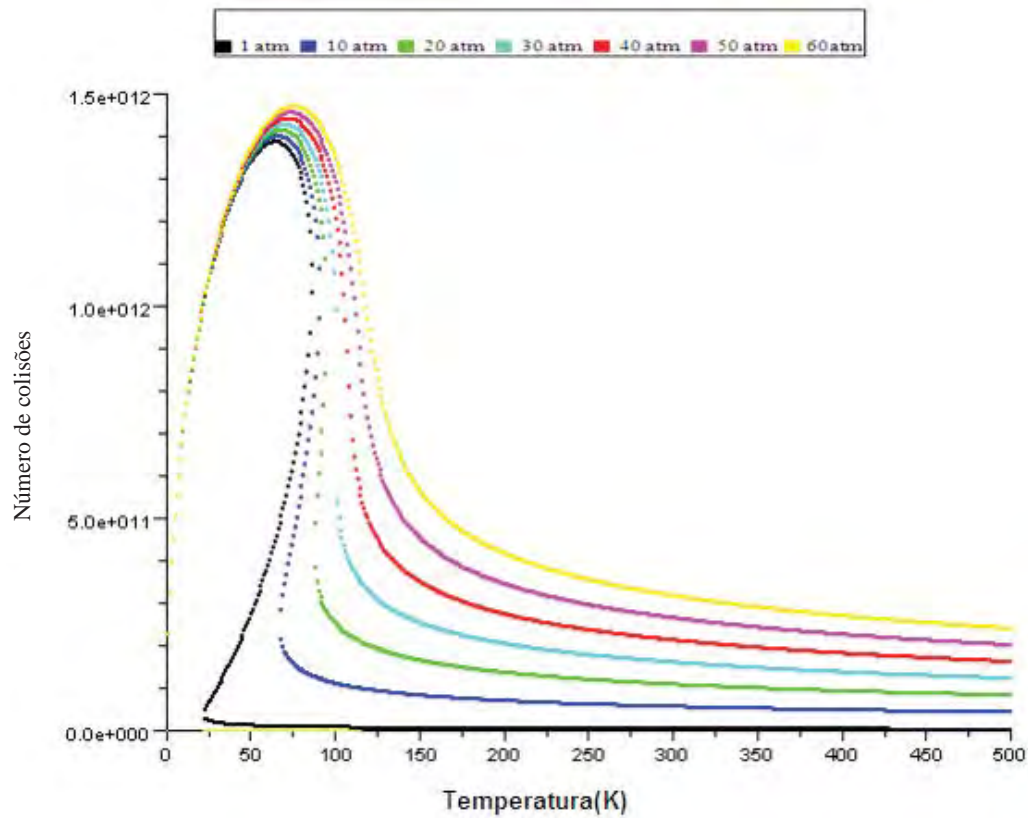


Figura 43- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 0.90$ .

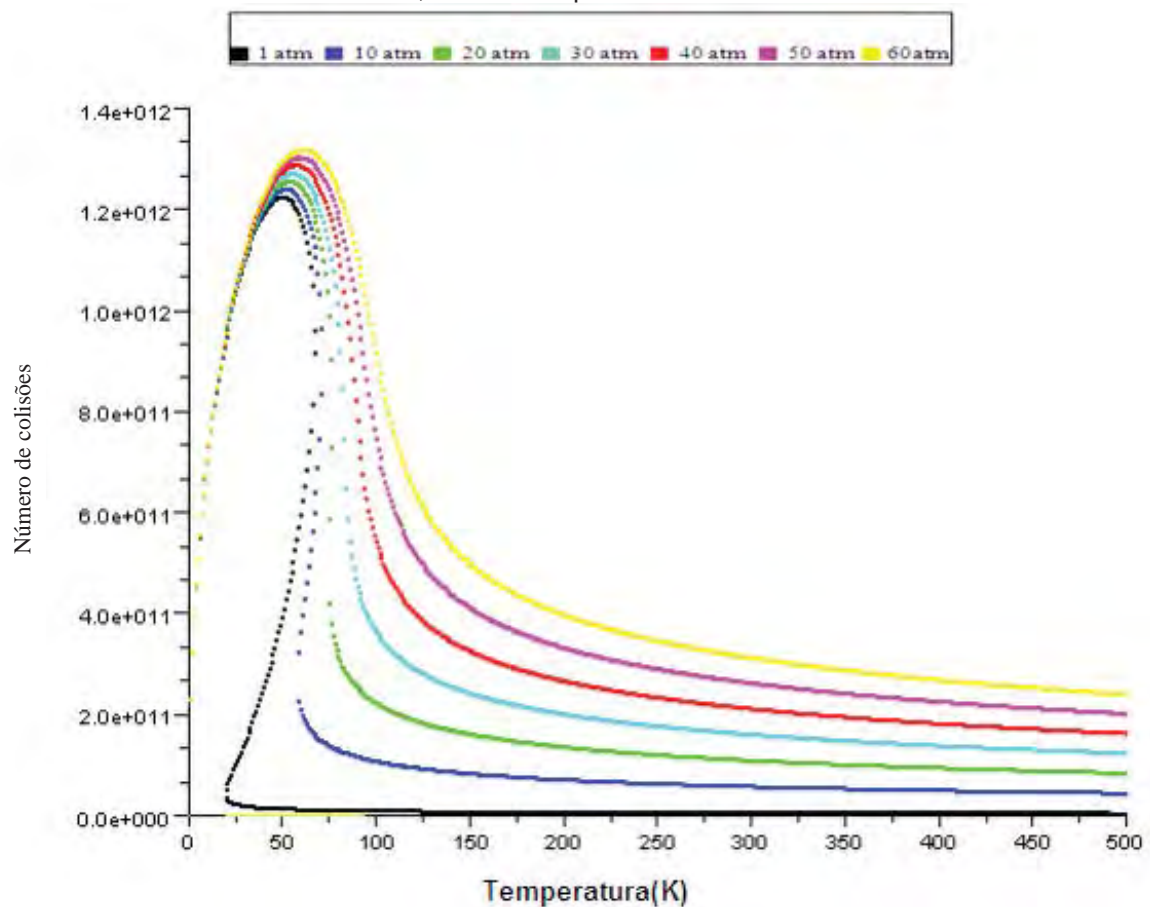


Figura 44- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 0.70$ .

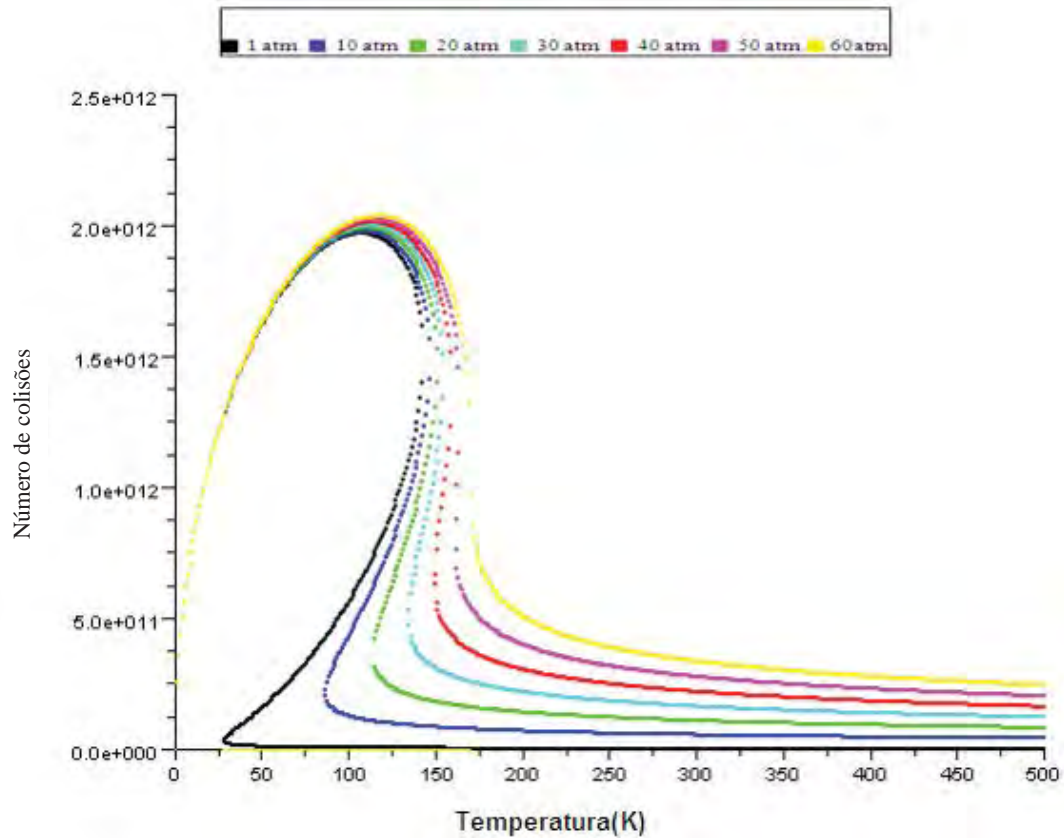


Figura 45- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0290$ .

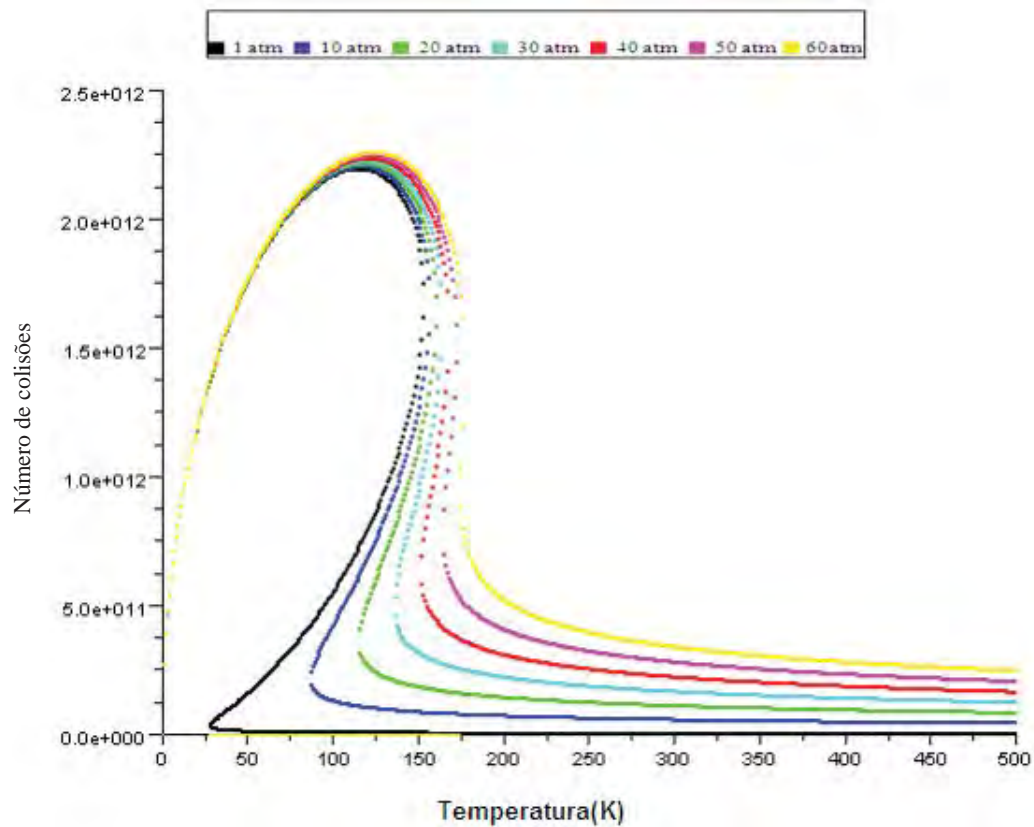


Figura 46- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0270$ .

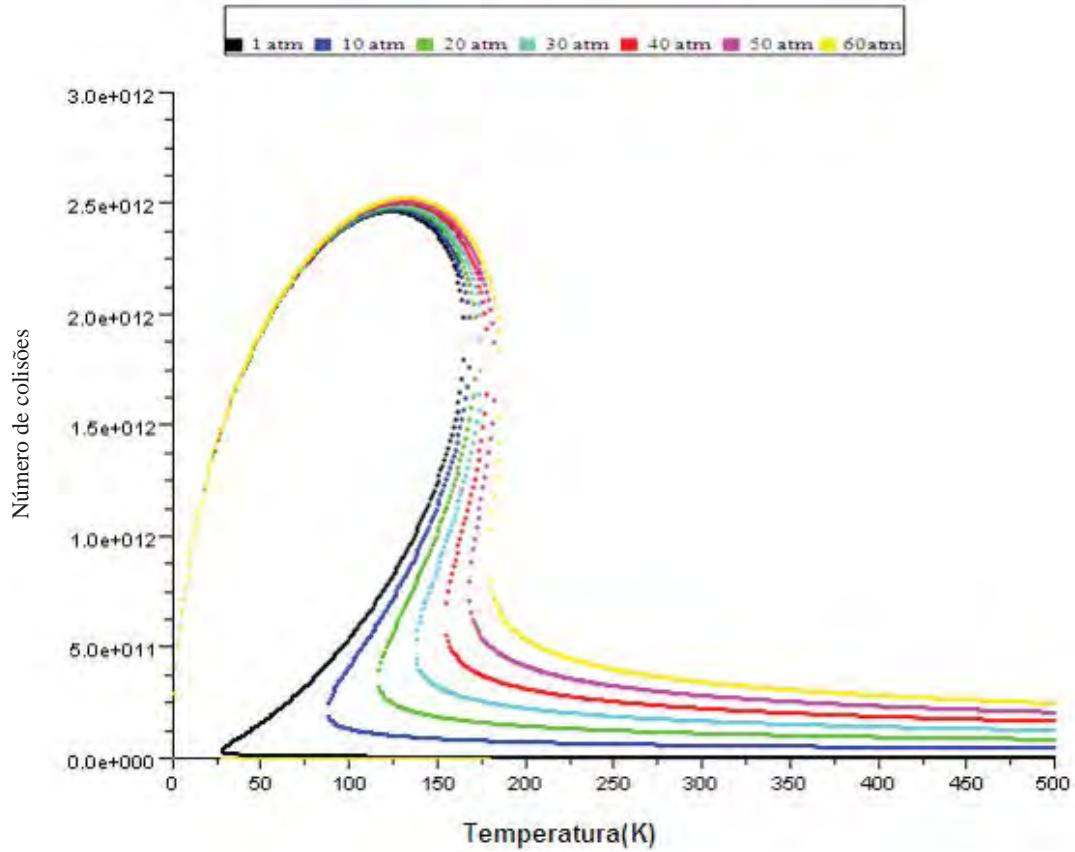


Figura 47- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0250$ .

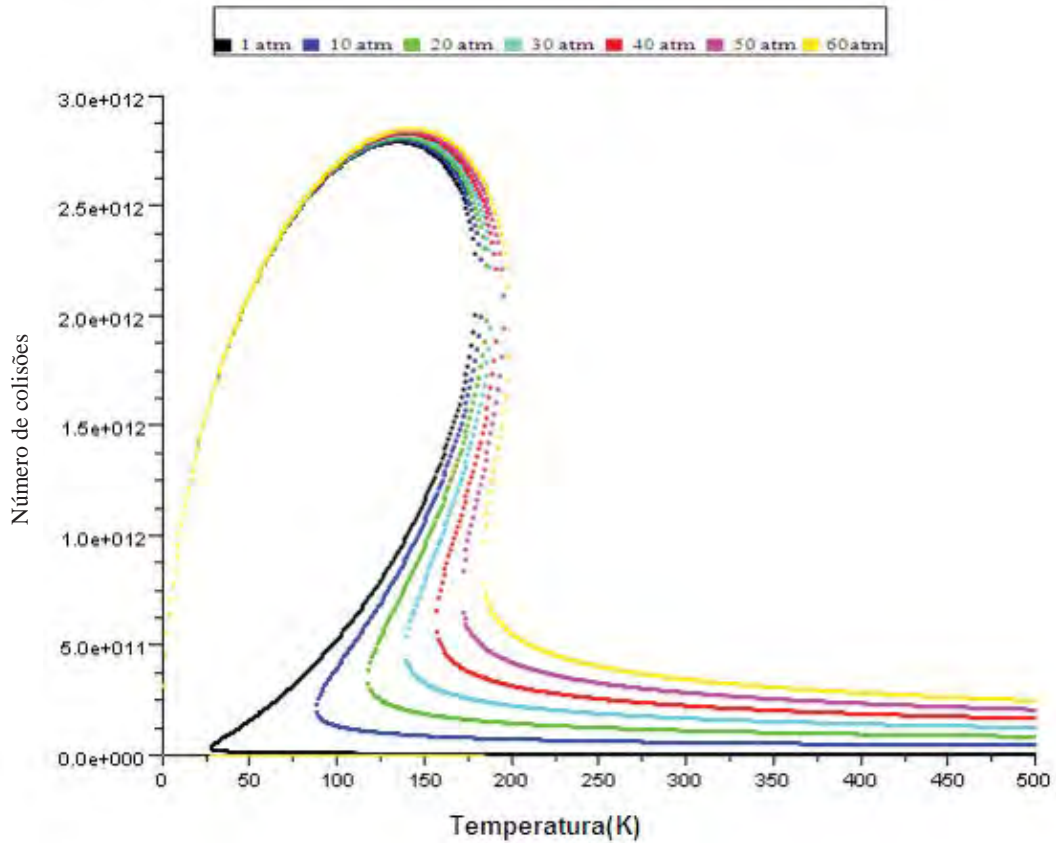


Figura 48- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0230$ .

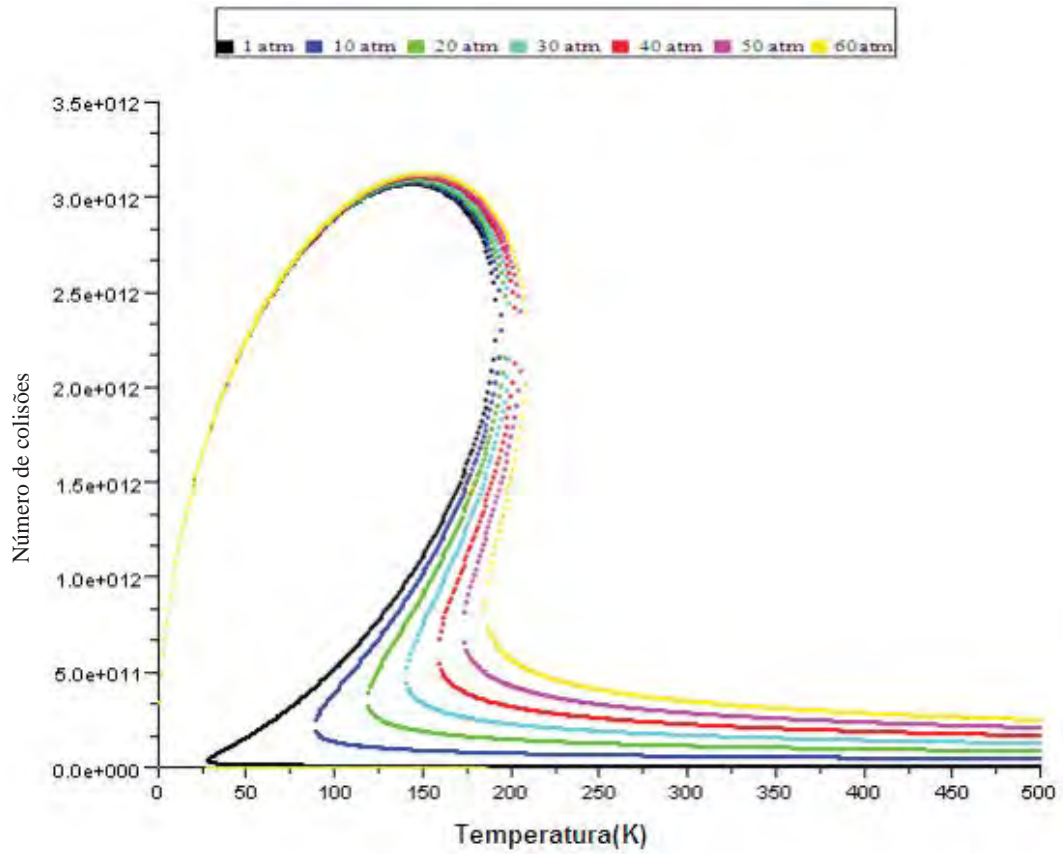


Figura 49- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Argônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0216$ .

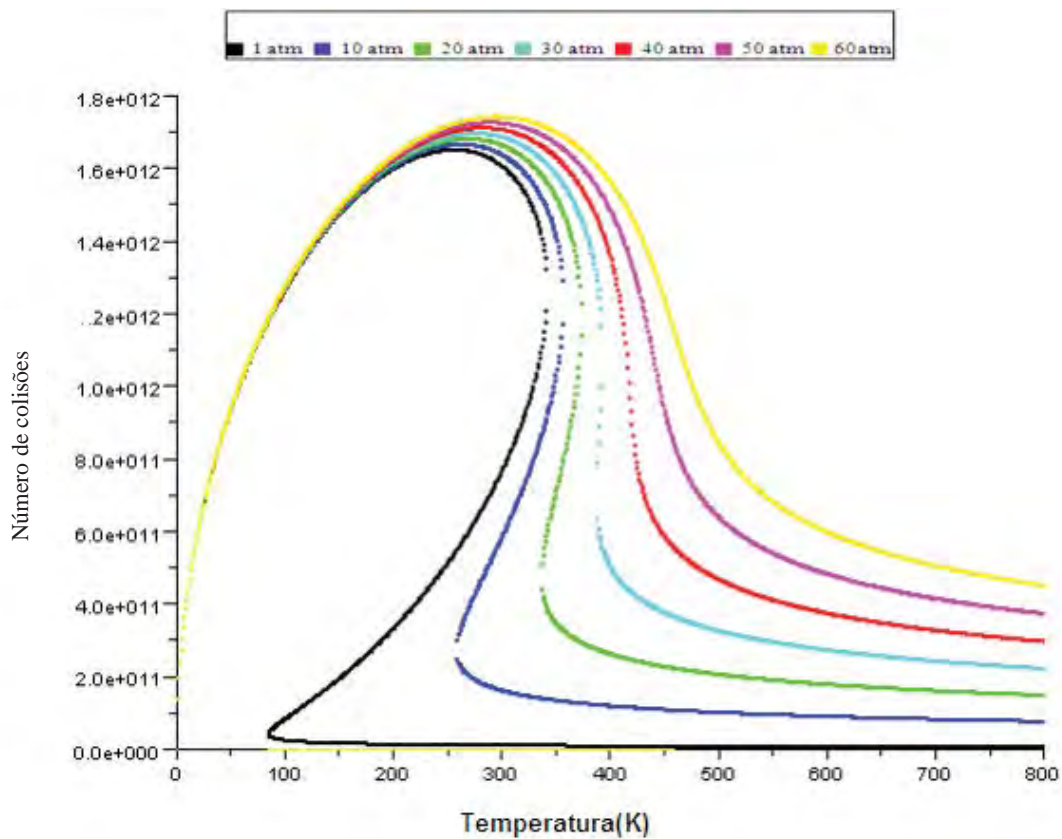


Figura 50- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 13.0$ .

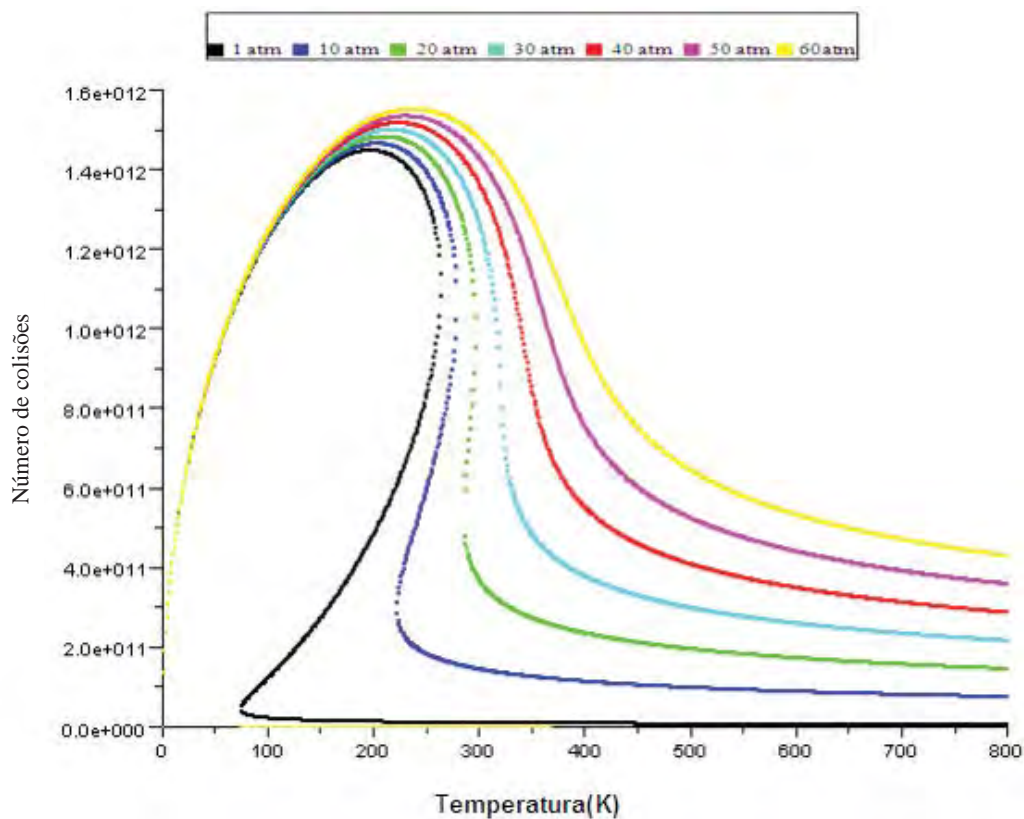


Figura 51- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 10.0$ .

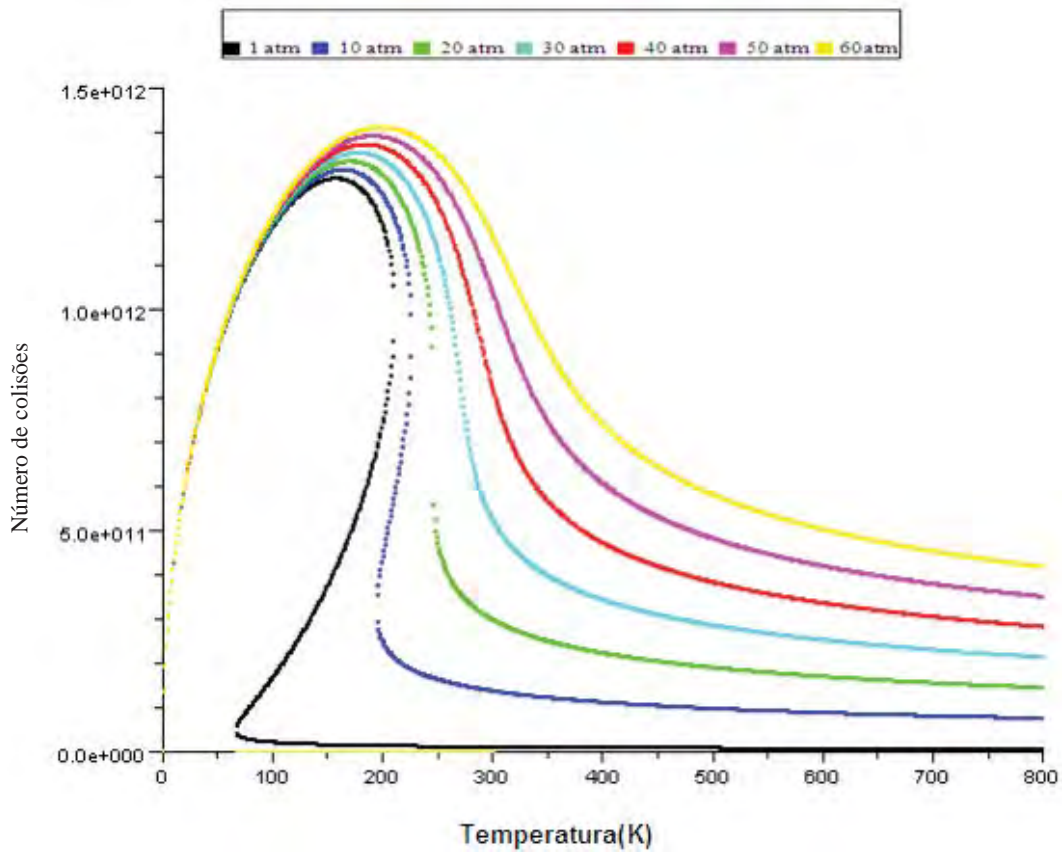


Figura 52- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 8.0$ .

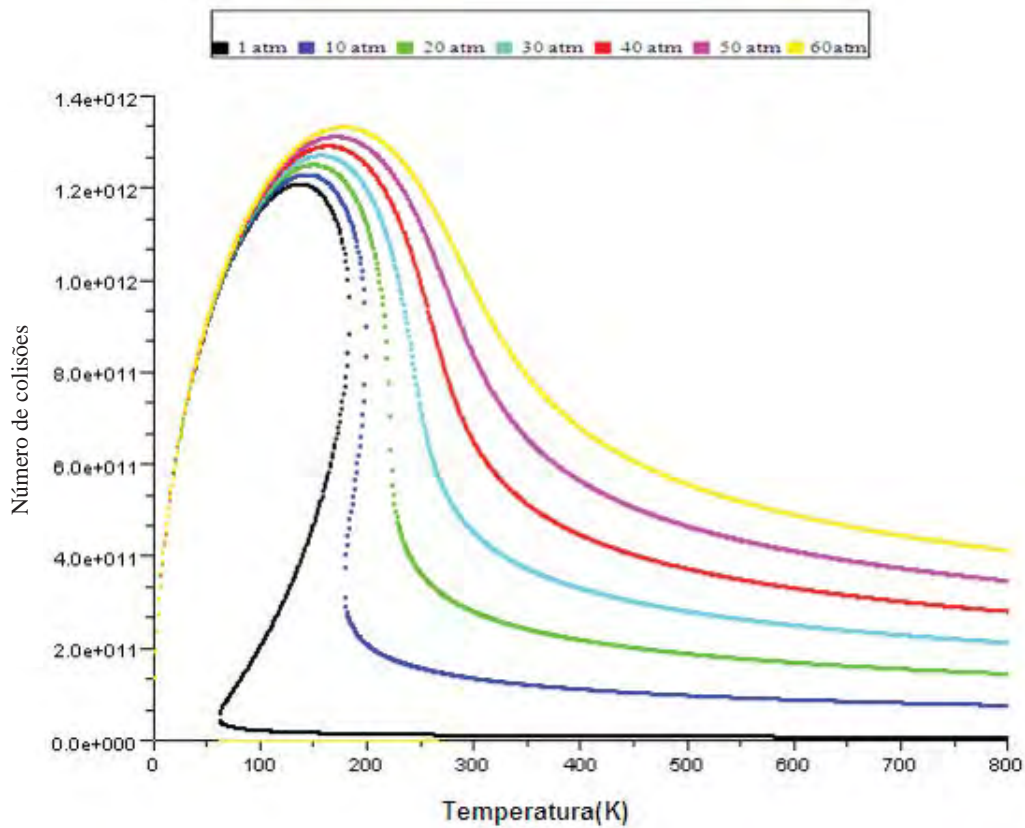


Figura 53- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 6.95$ .

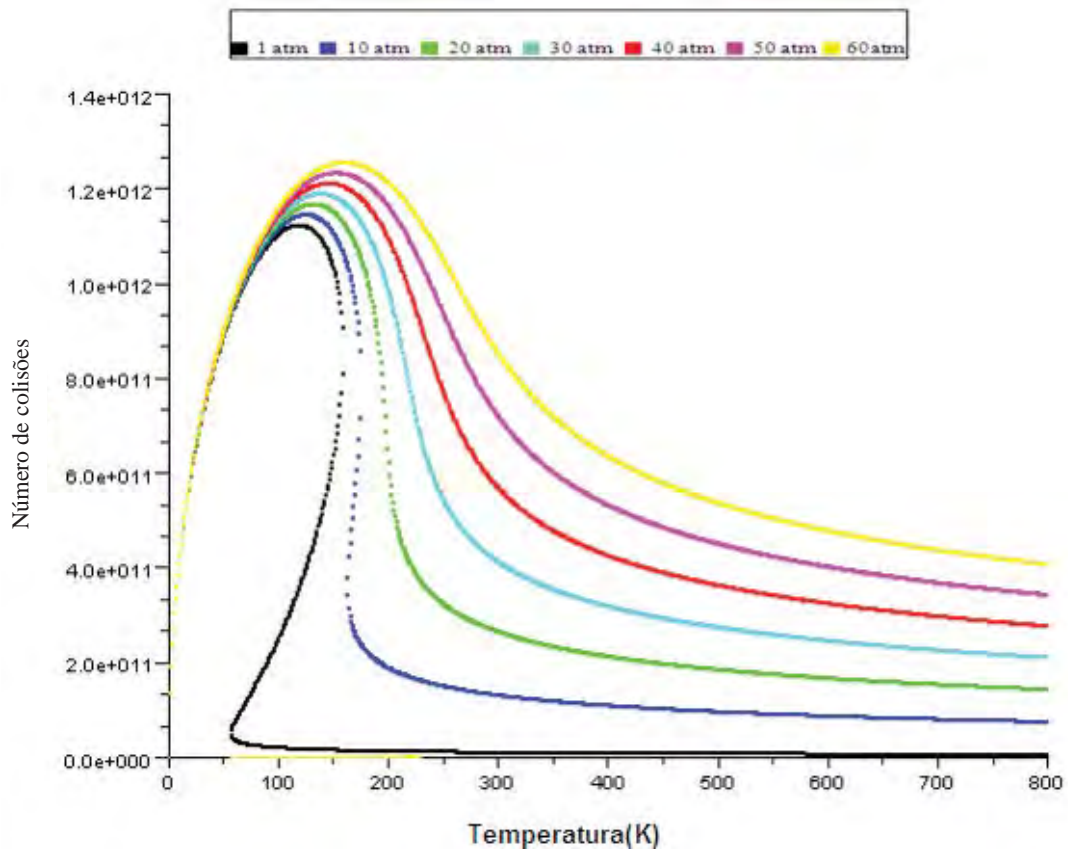


Figura 54- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 6.0$ .

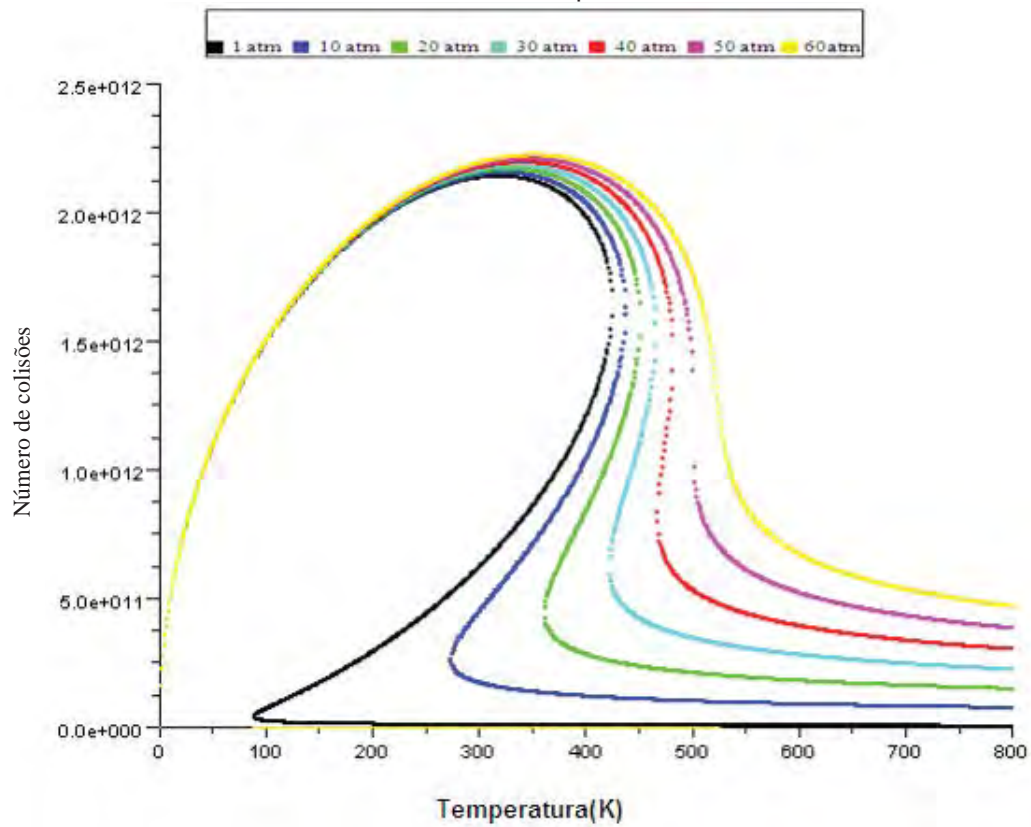


Figura 55- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.10$ .

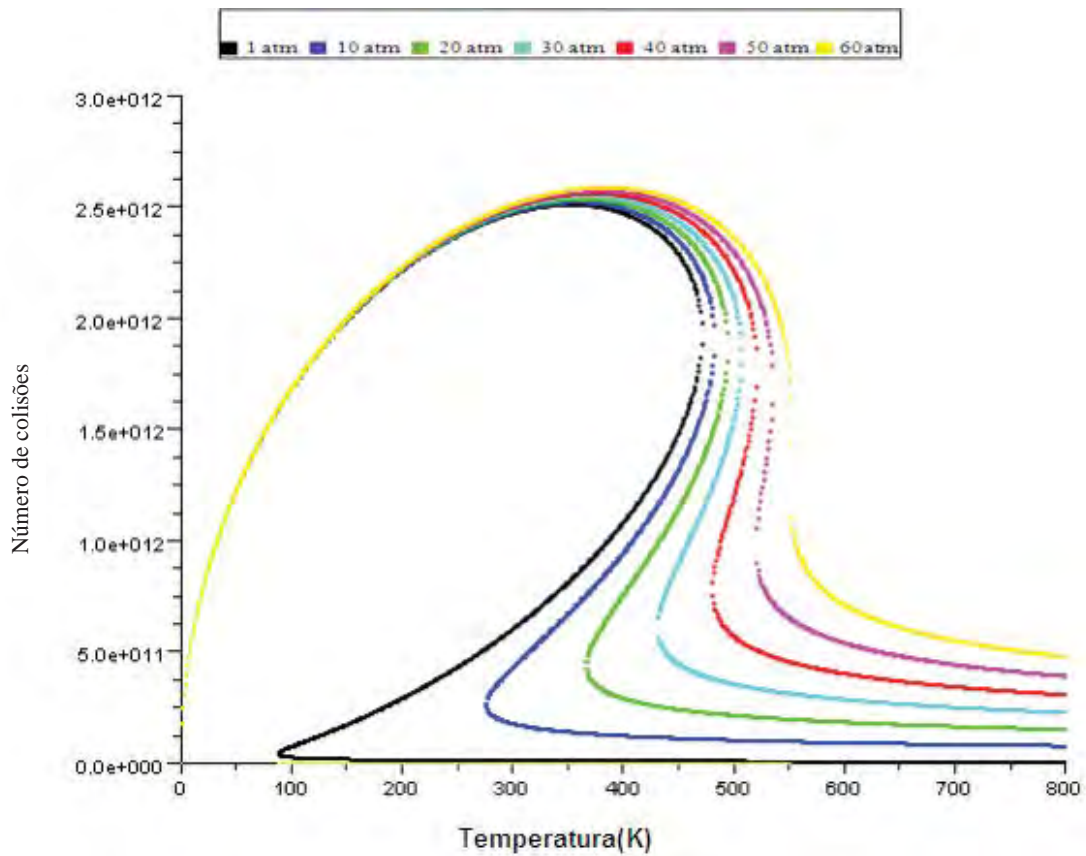


Figura 56- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $b=0.09$ .

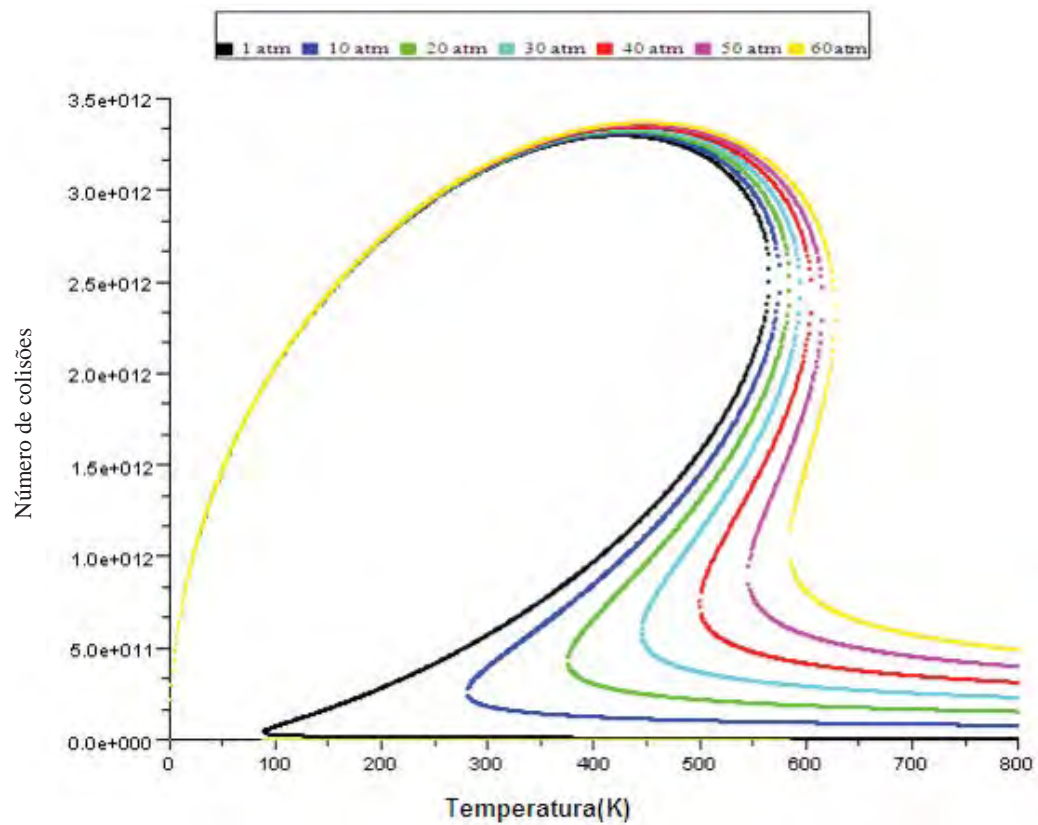


Figura 57- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $b=0.075$ .



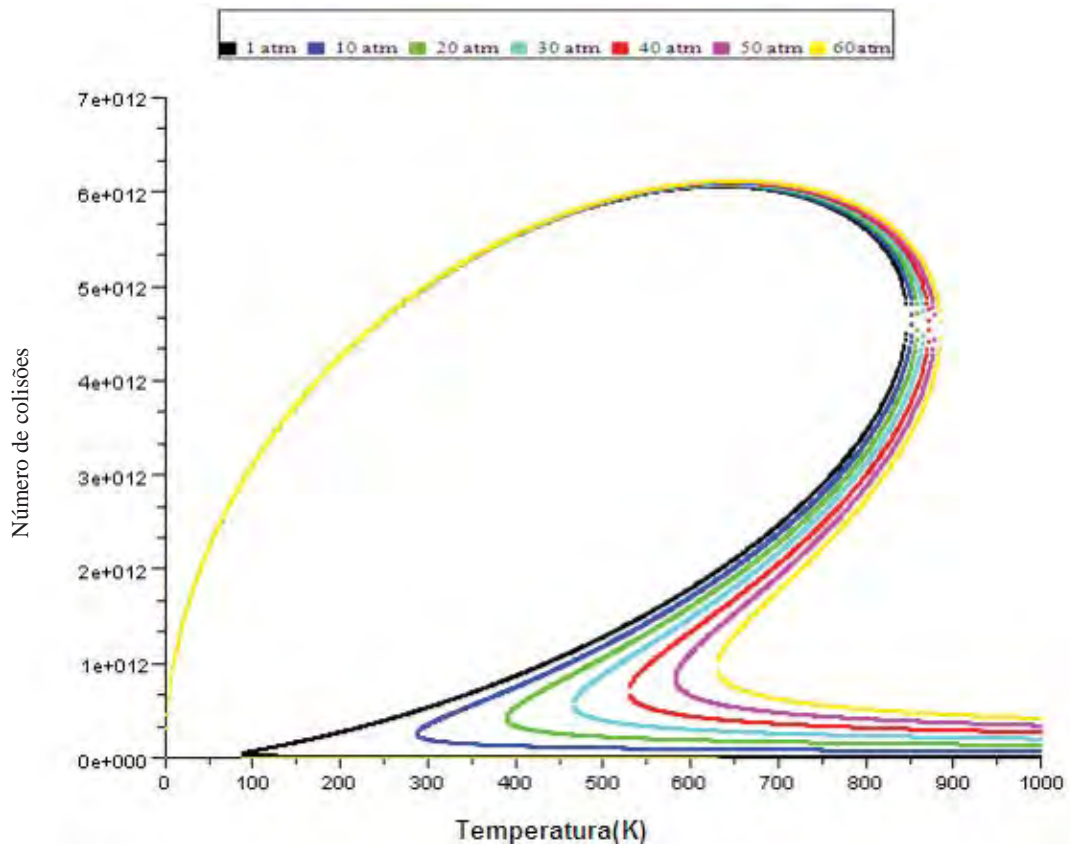


Figura 58- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.05$ .

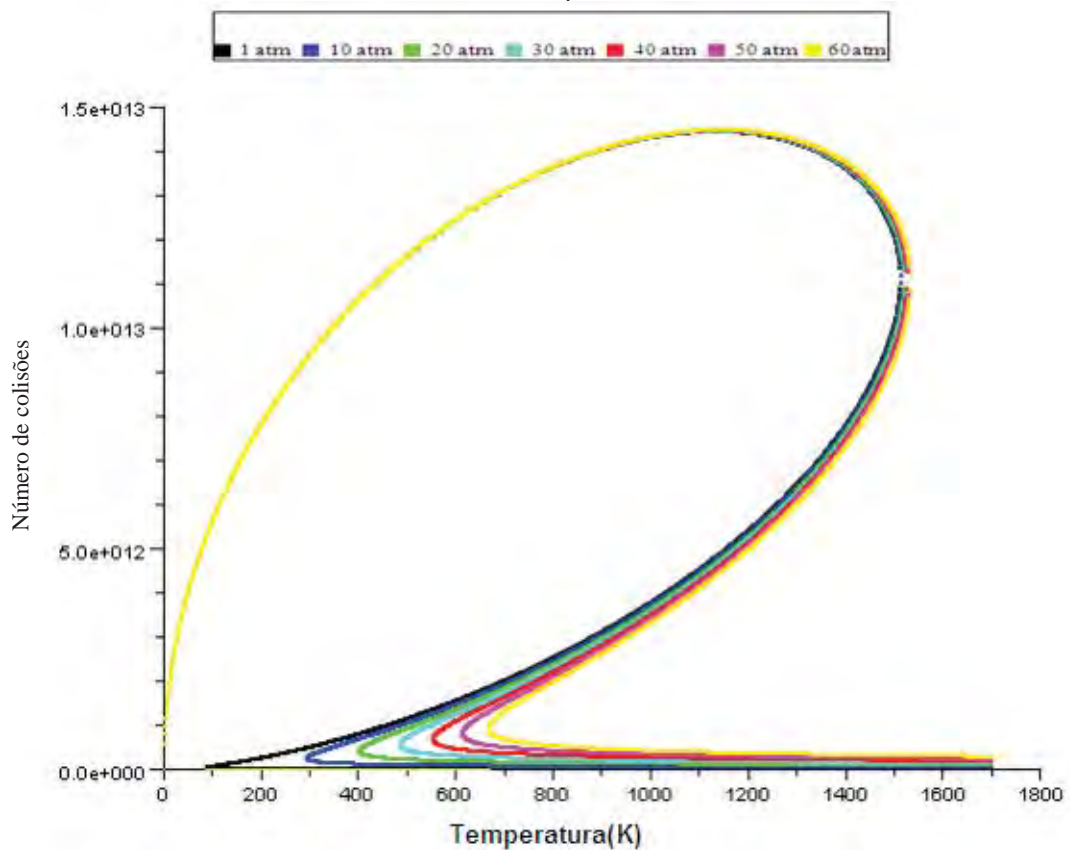


Figura 59- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Butano no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0280$ .

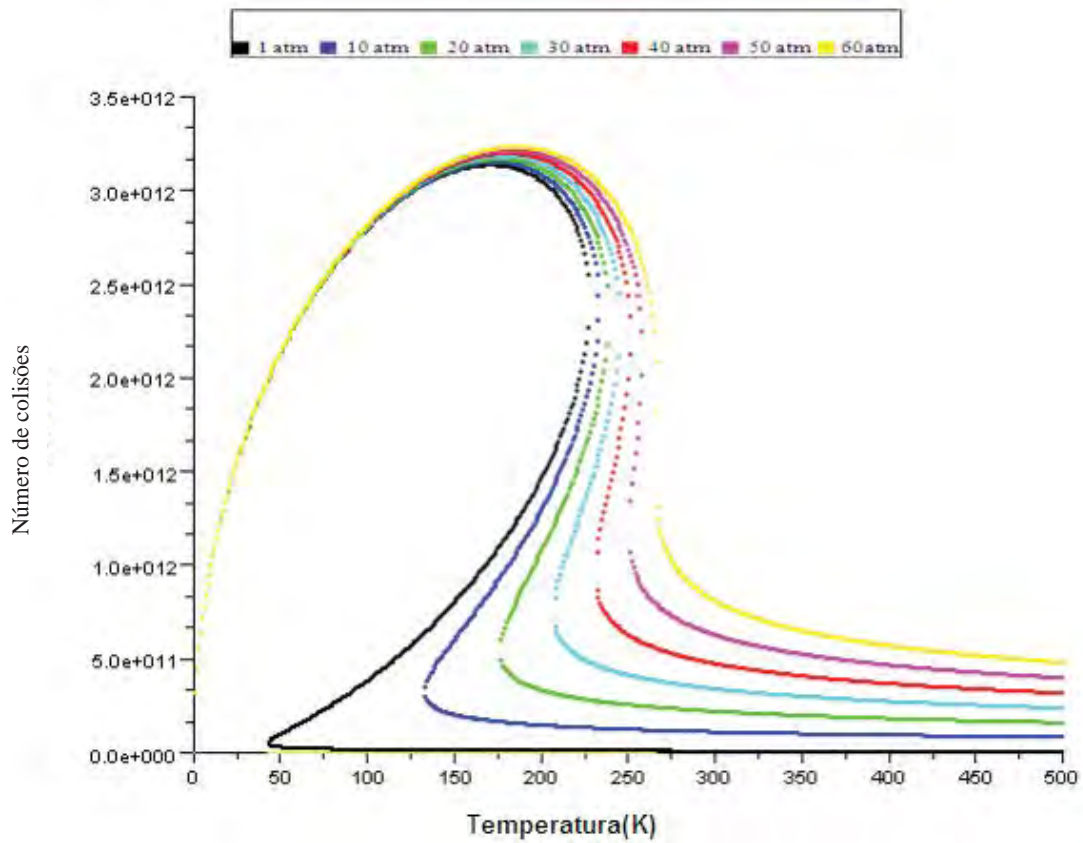


Figura 60- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $a=3.2$ .

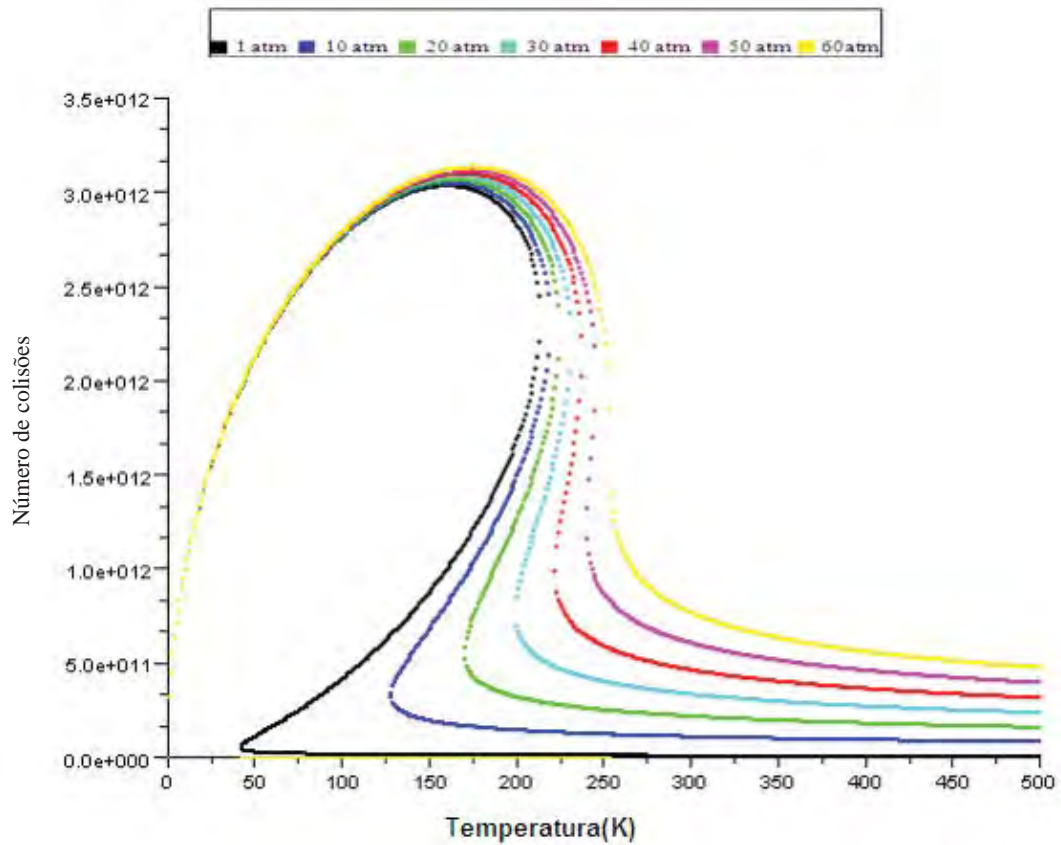


Figura 61- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $a=3.0$

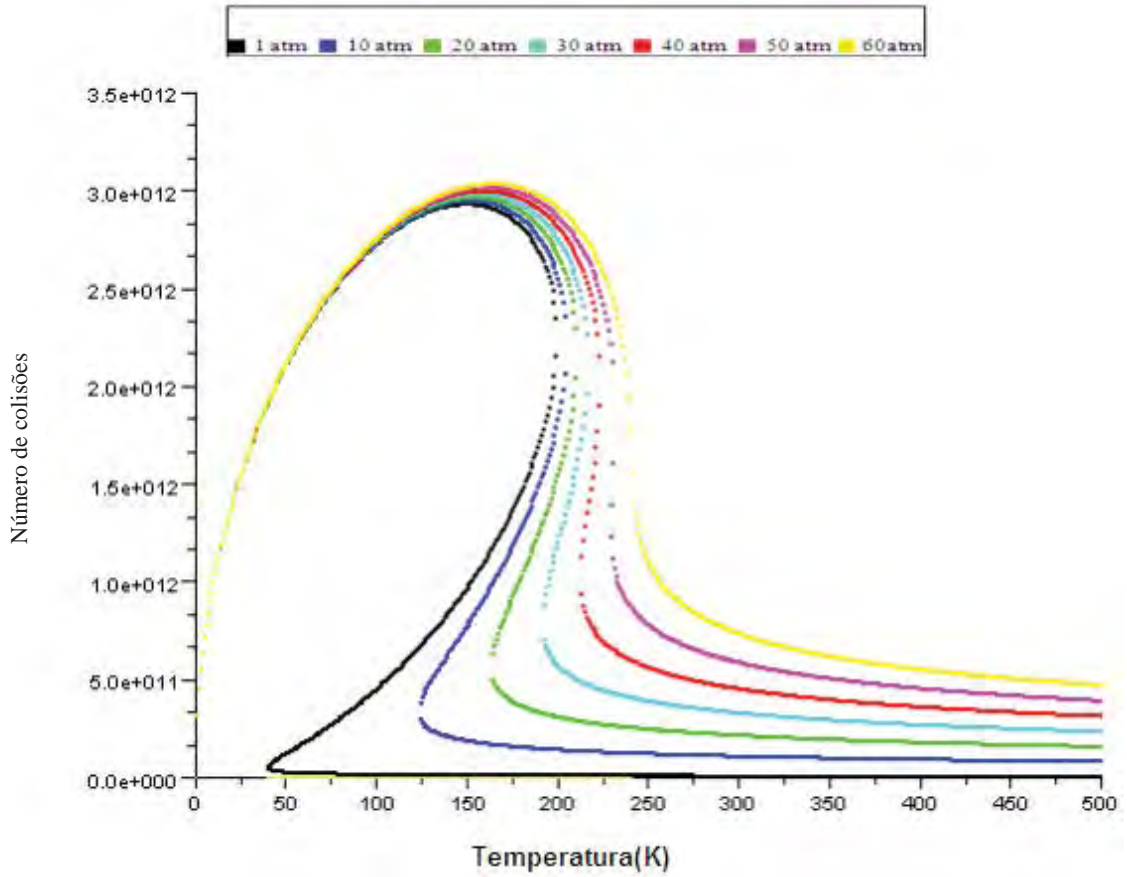


Figura 62- - Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 2.8$ .

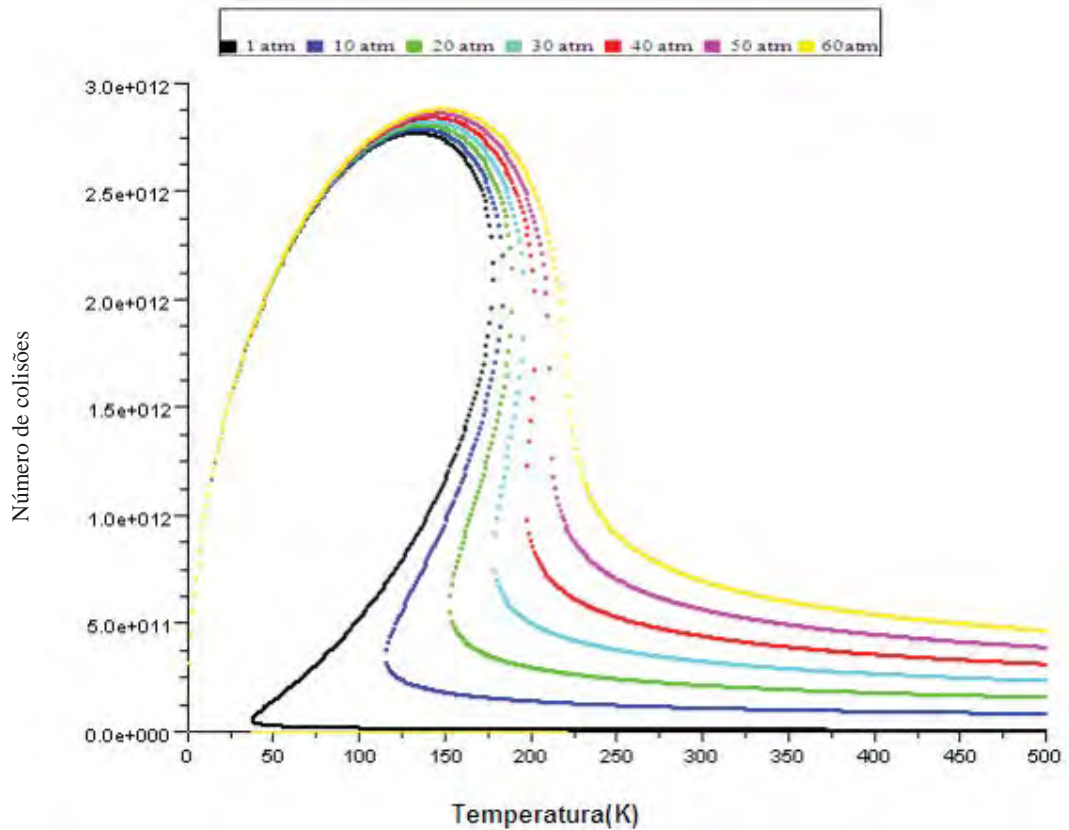


Figura 63- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 2.5$ .

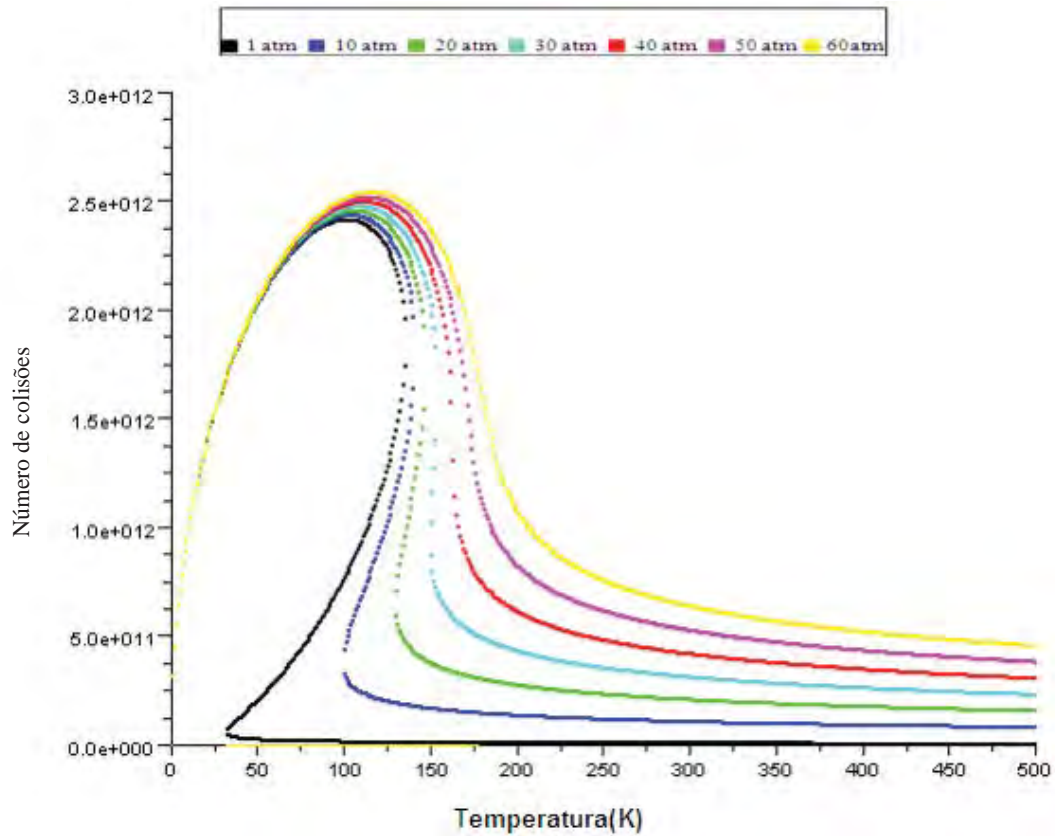


Figura 64- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 1.90$ .

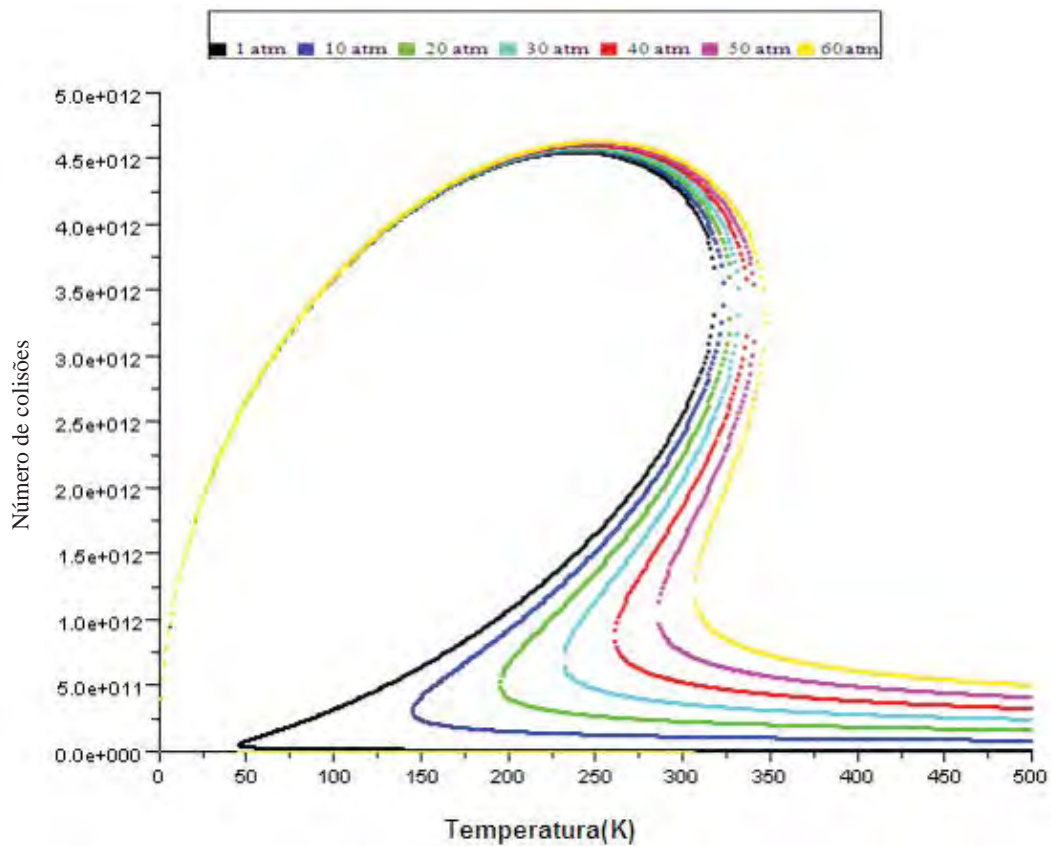


Figura 65- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0350$ .

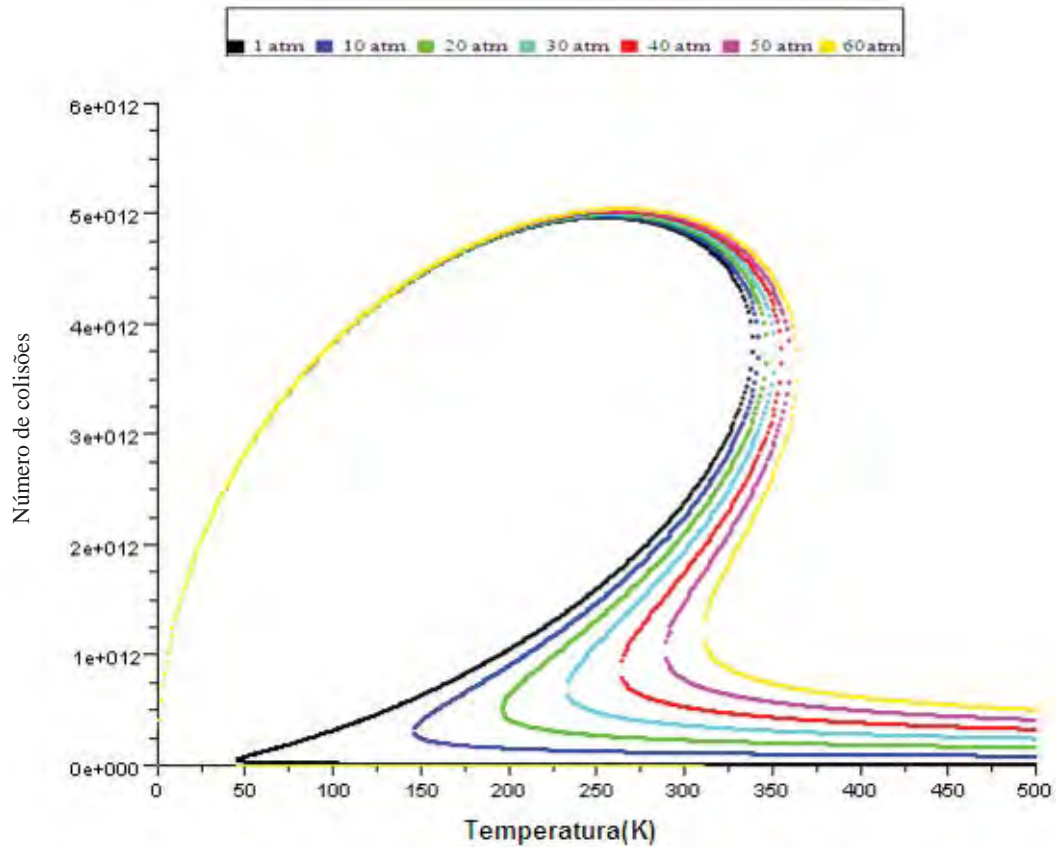


Figura 66- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0330$ .

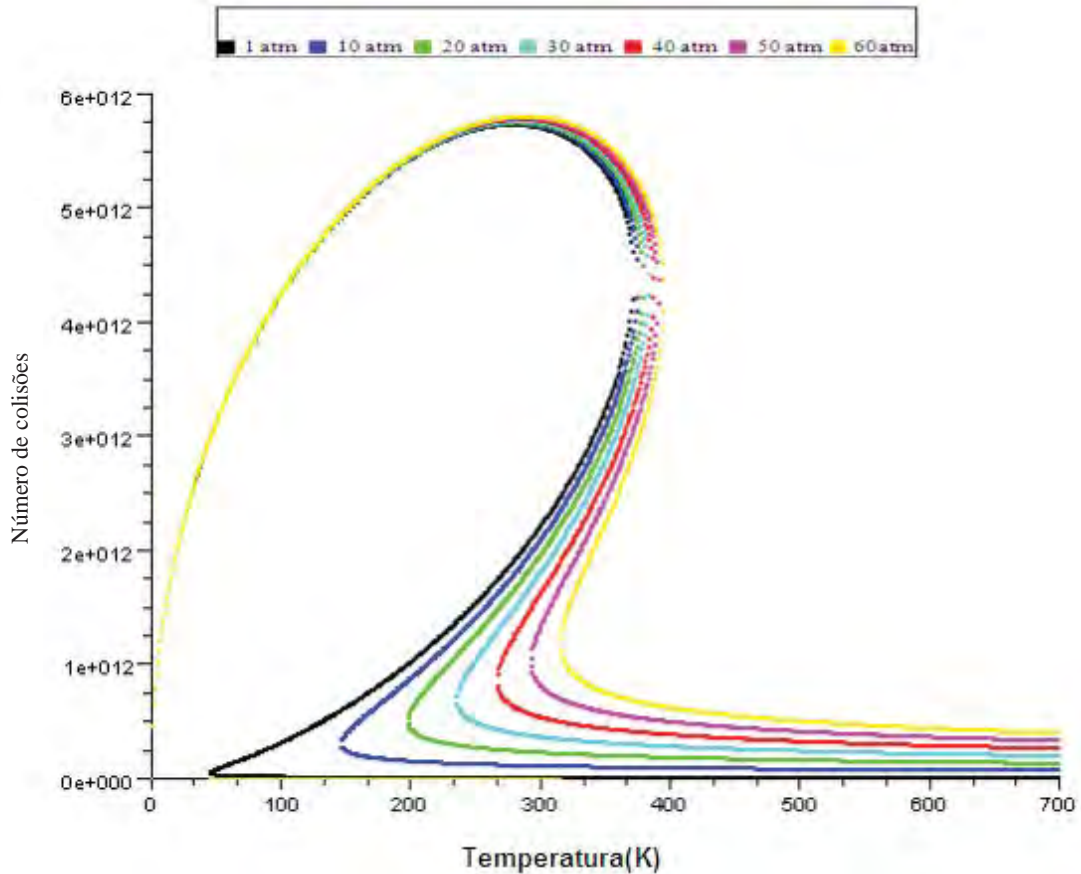


Figura 67- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0300$ .

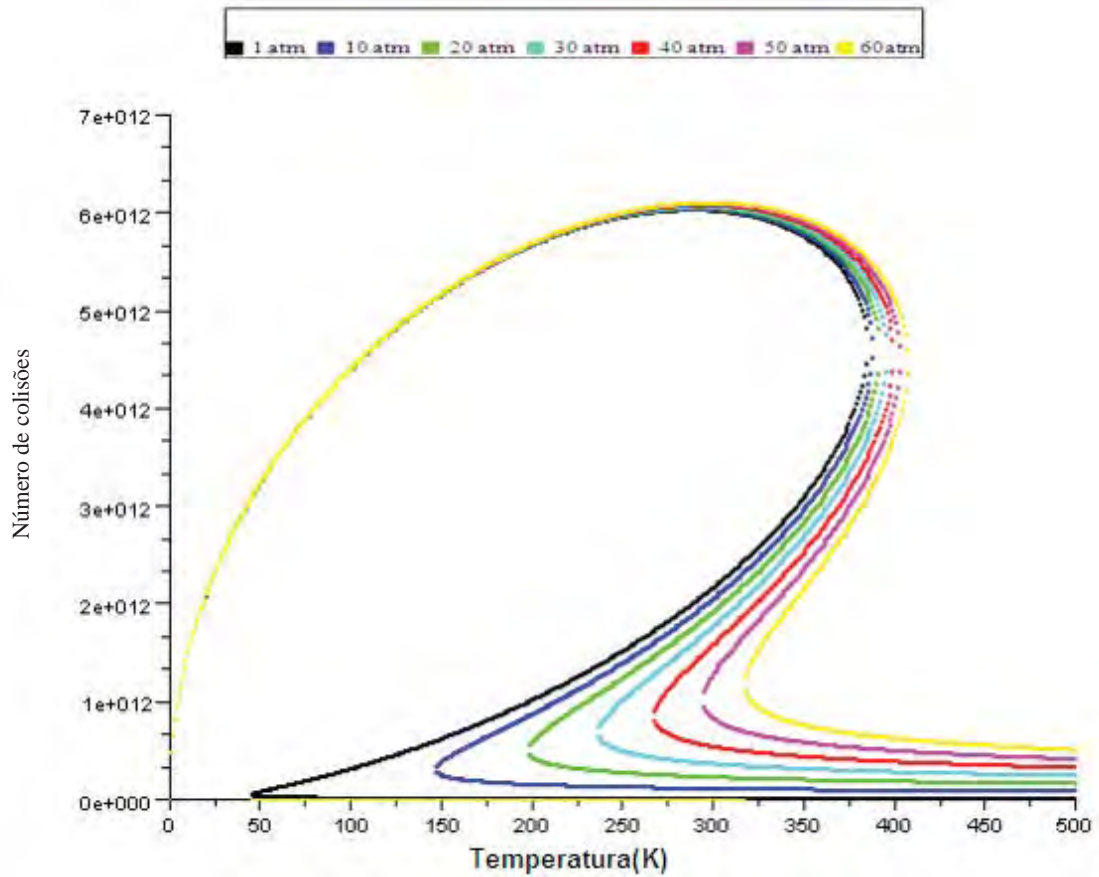


Figura 68- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0290$ .

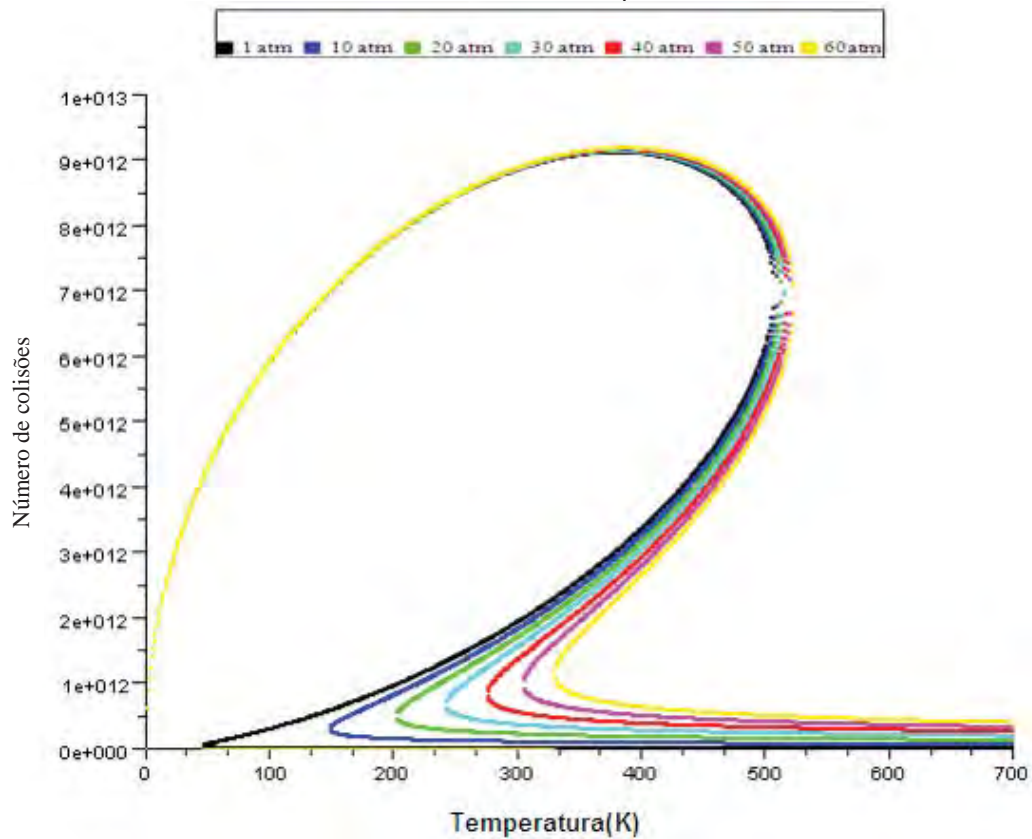


Figura 69- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Dióxido de Carbono no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0220$ .

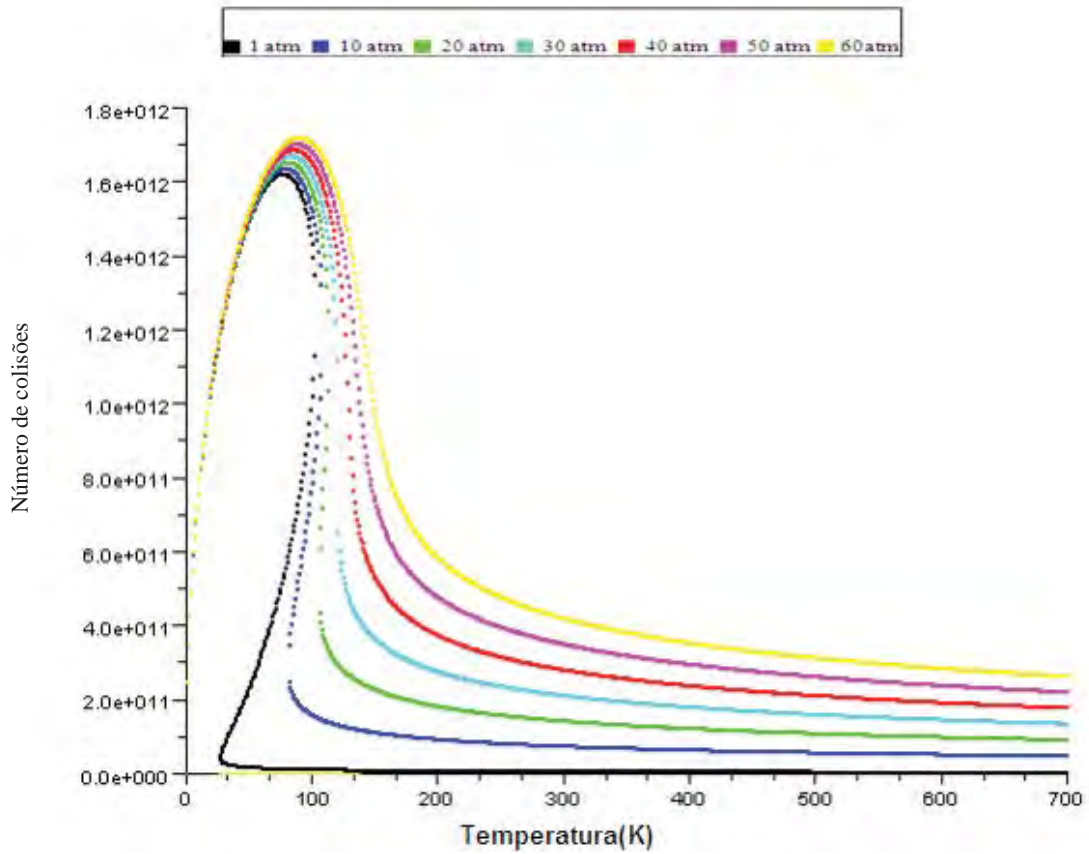


Figura 70- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a=1.3$ .

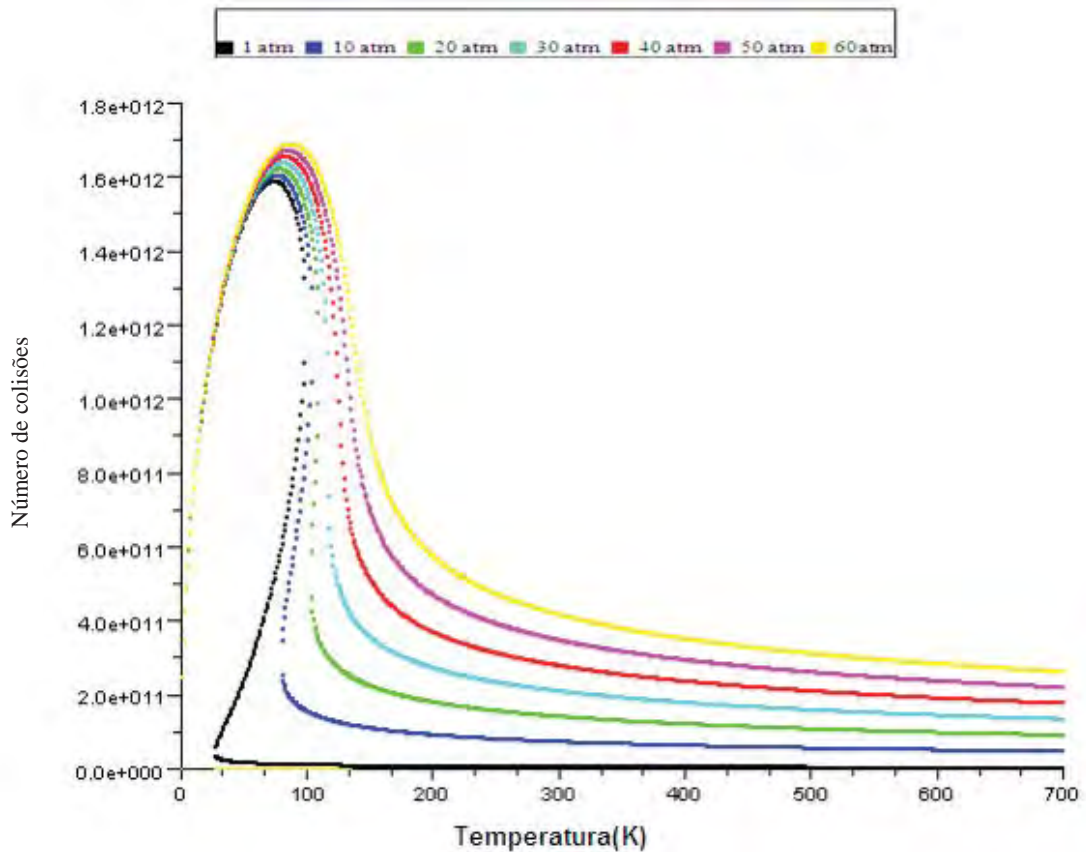


Figura 71- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a=1.25$ .

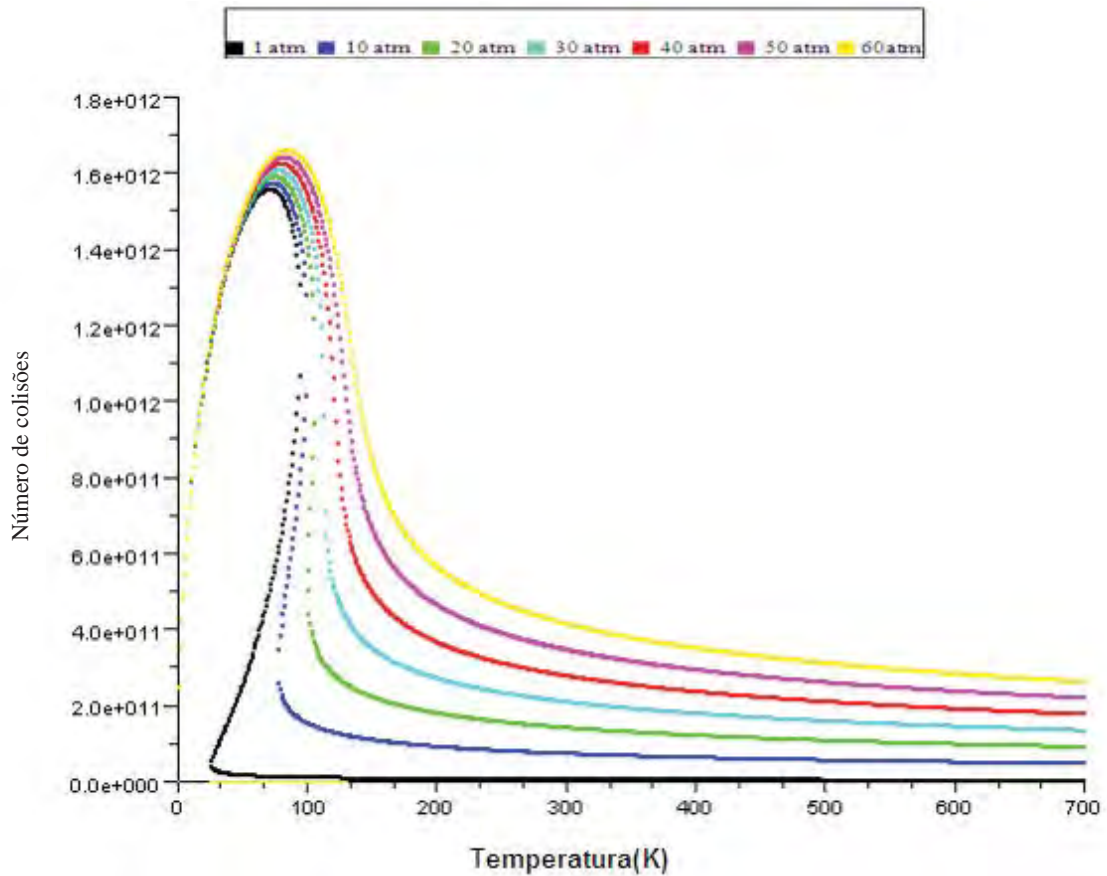


Figura 72- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 1.20$ .

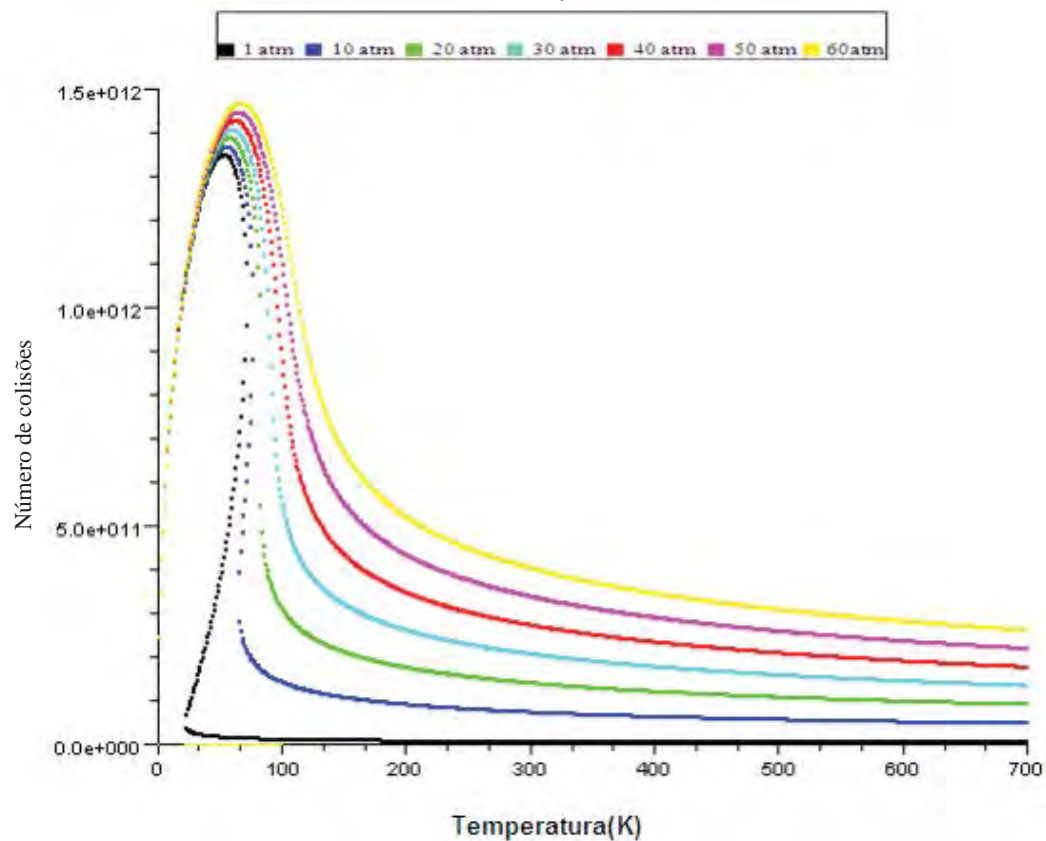


Figura 73- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 0.90$ .



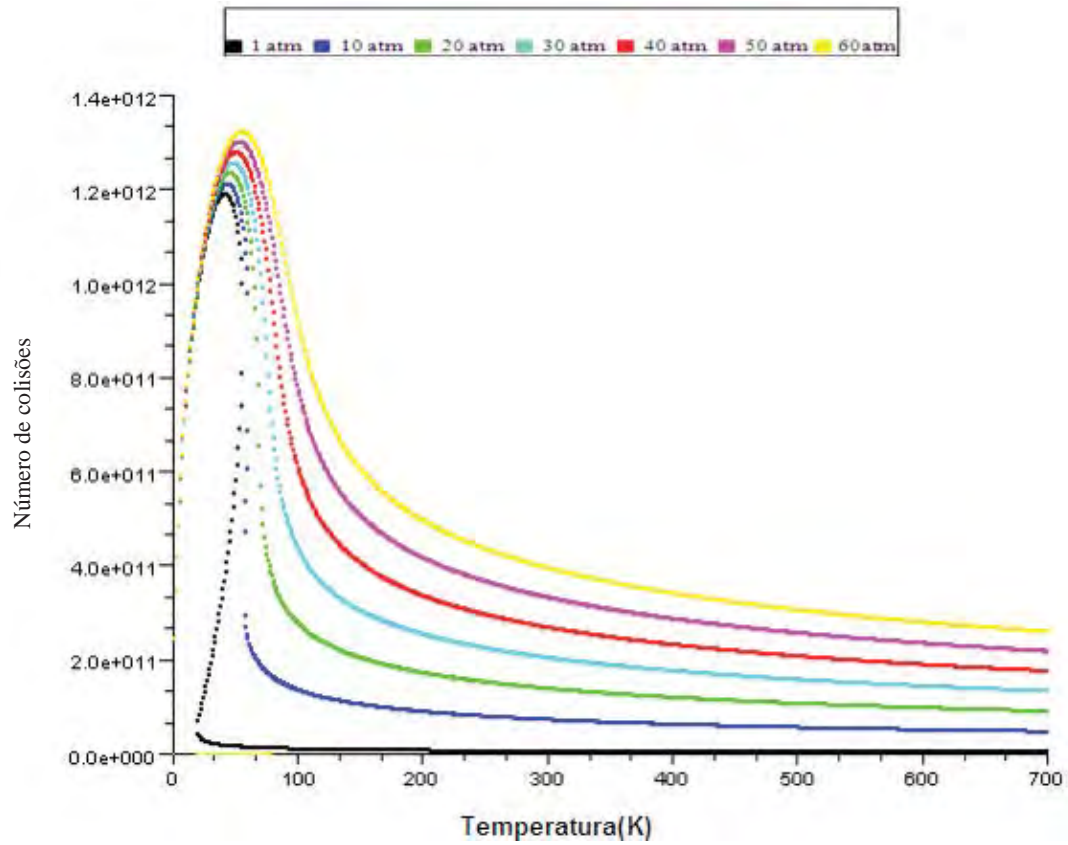


Figura 74- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 0.70$ .

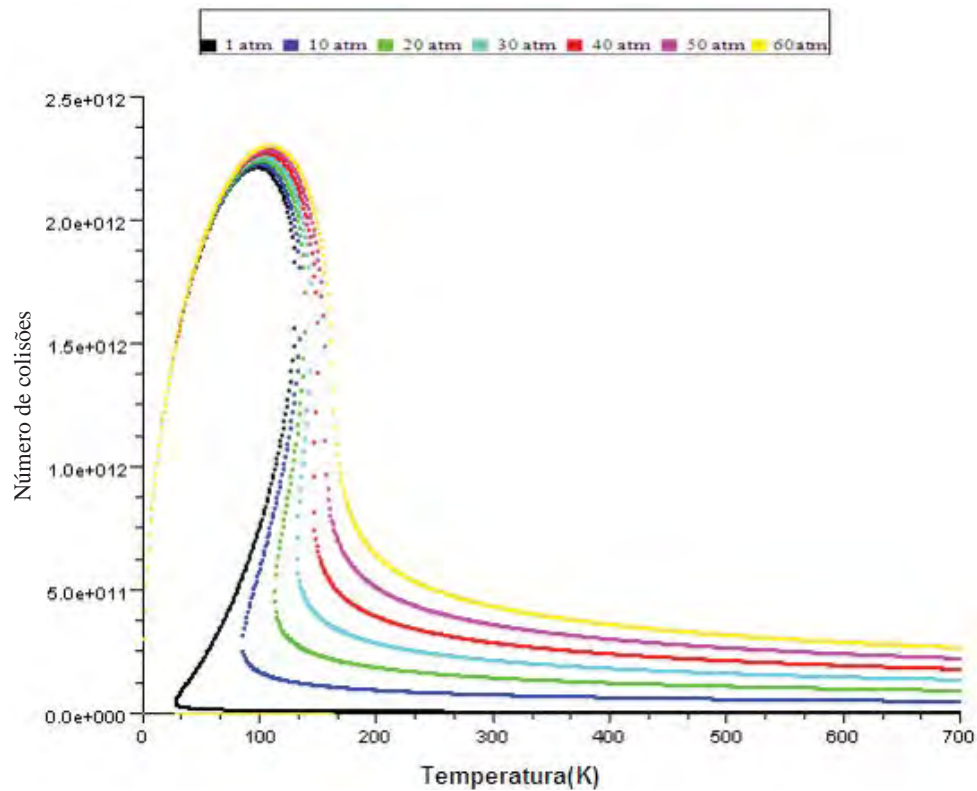


Figura 75- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0320$ .

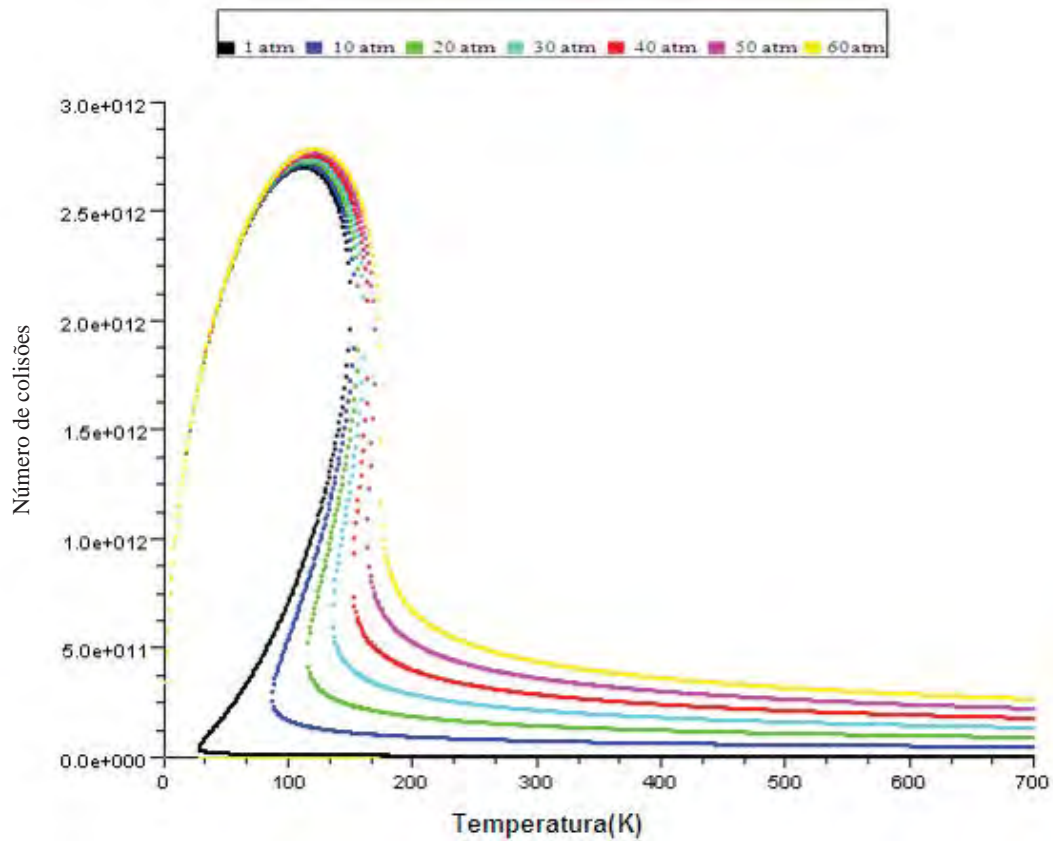


Figura 76- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0280$ .

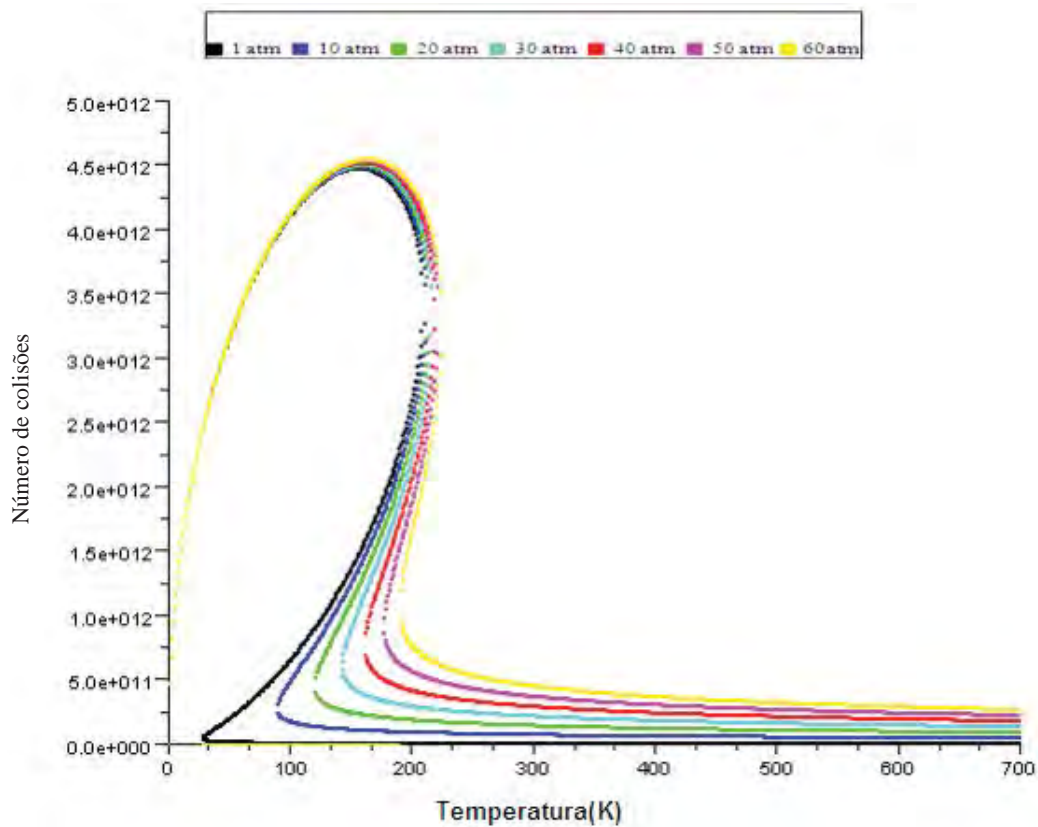


Figura 77- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0200$ .

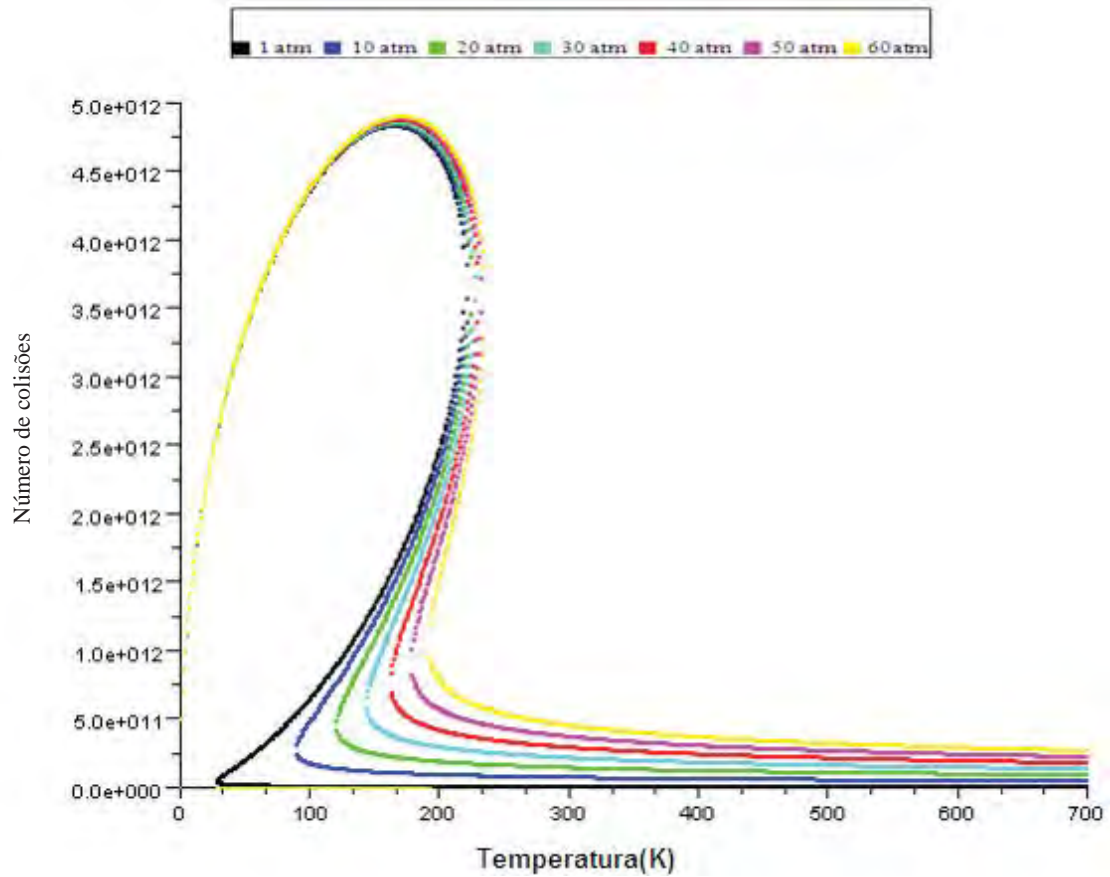


Figura 78- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0190$ .

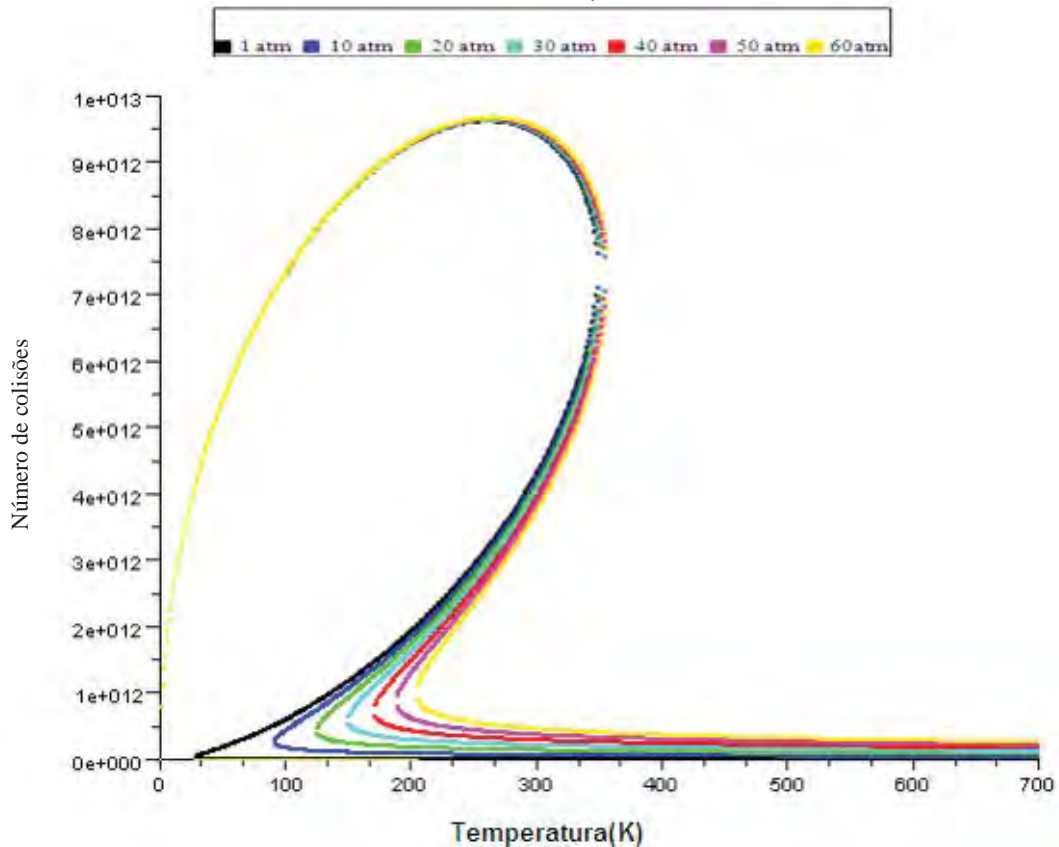


Figura 79- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Nitrogênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0120$ .

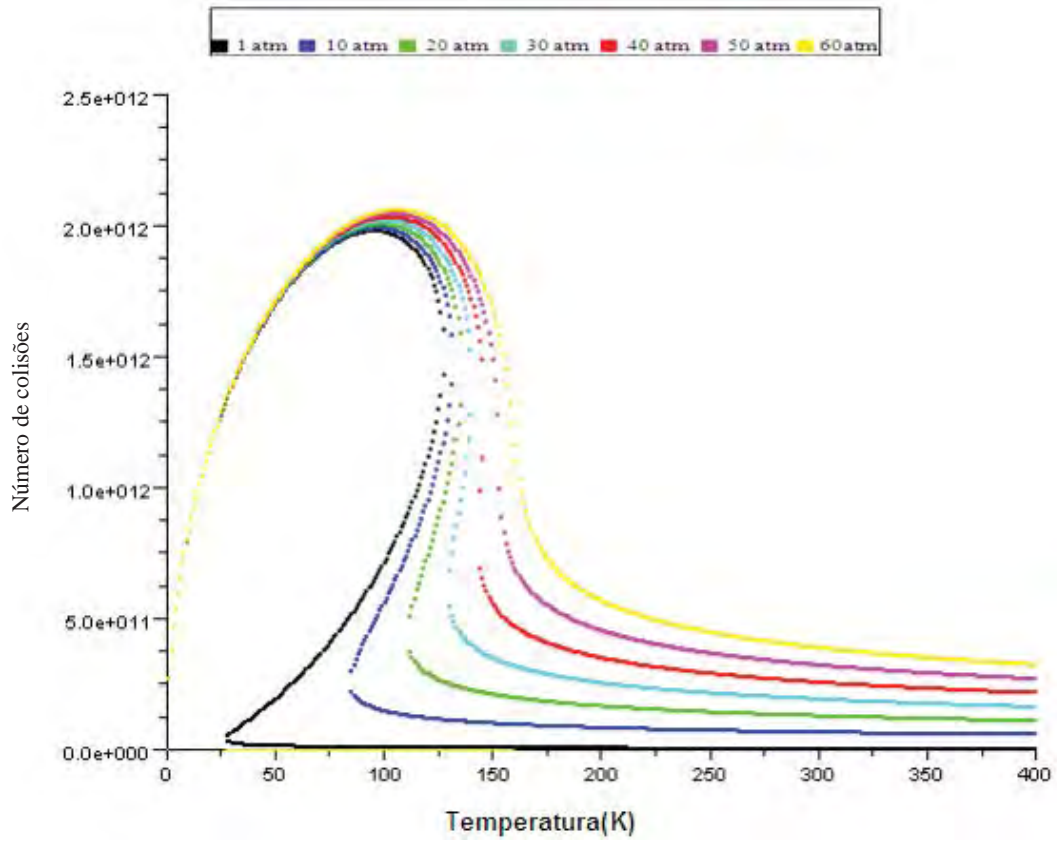


Figura 80- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a=1.330$ .

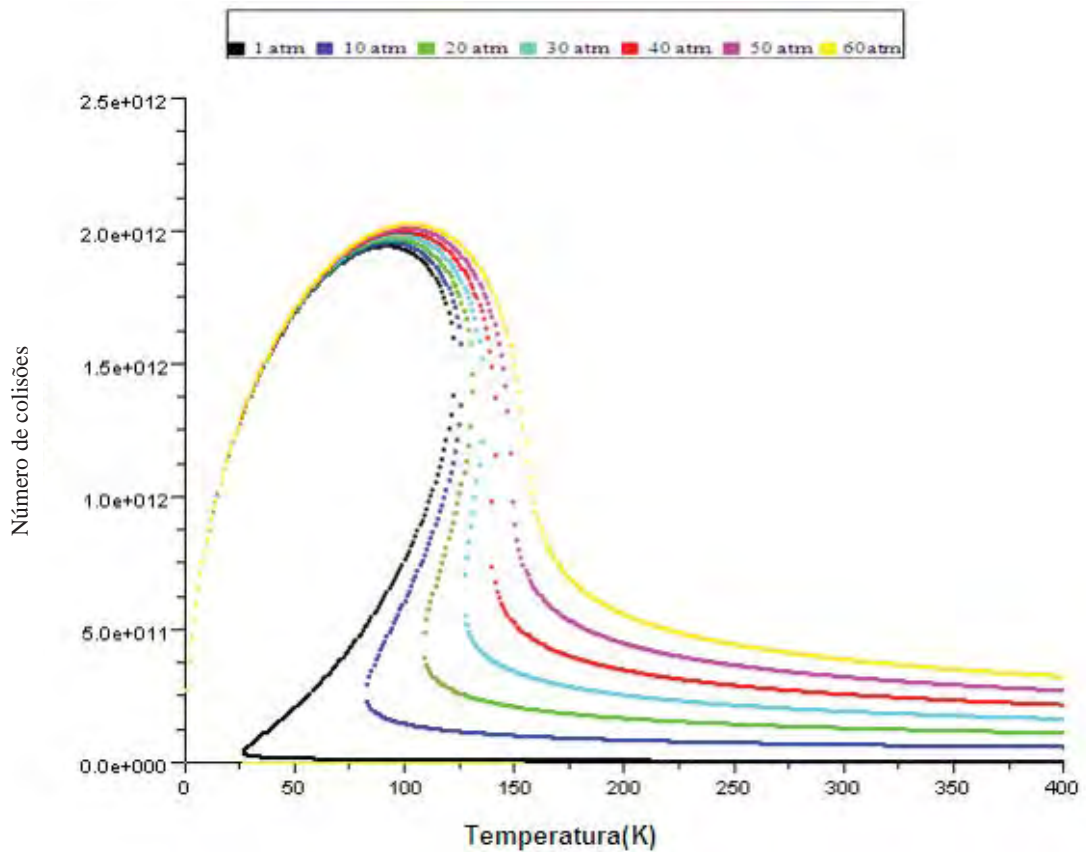


Figura 81- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a=1.280$ .

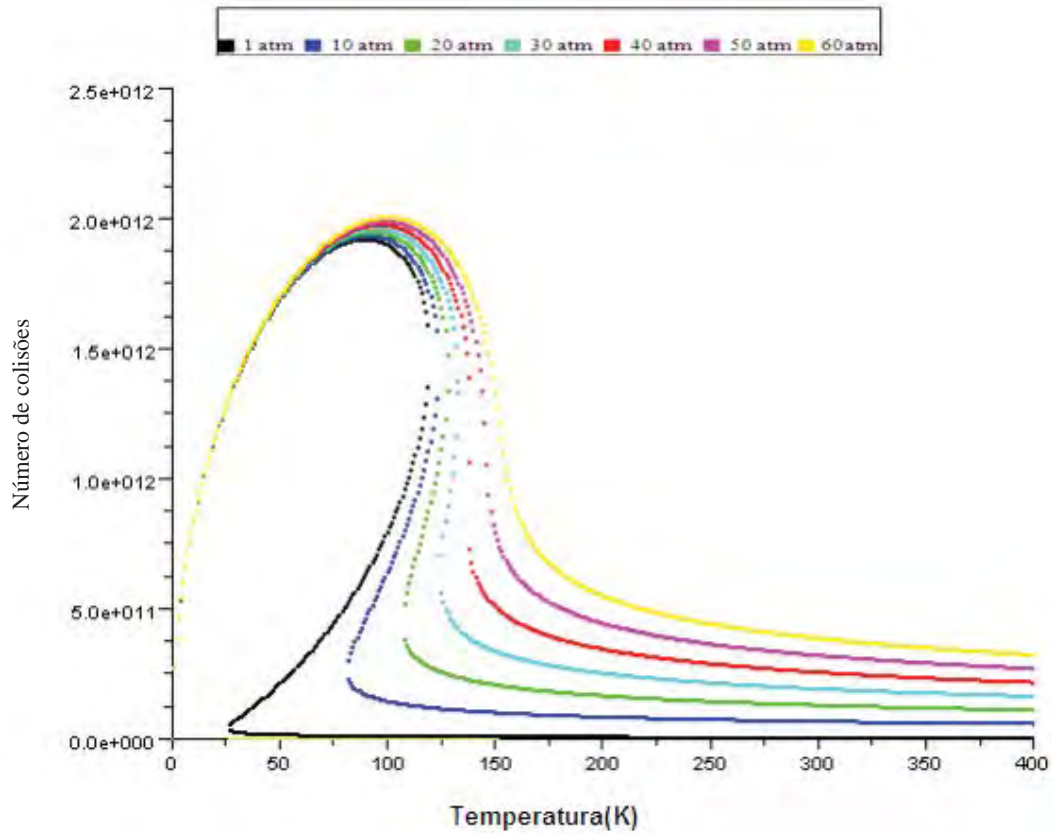


Figura 82- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 1.250$ .

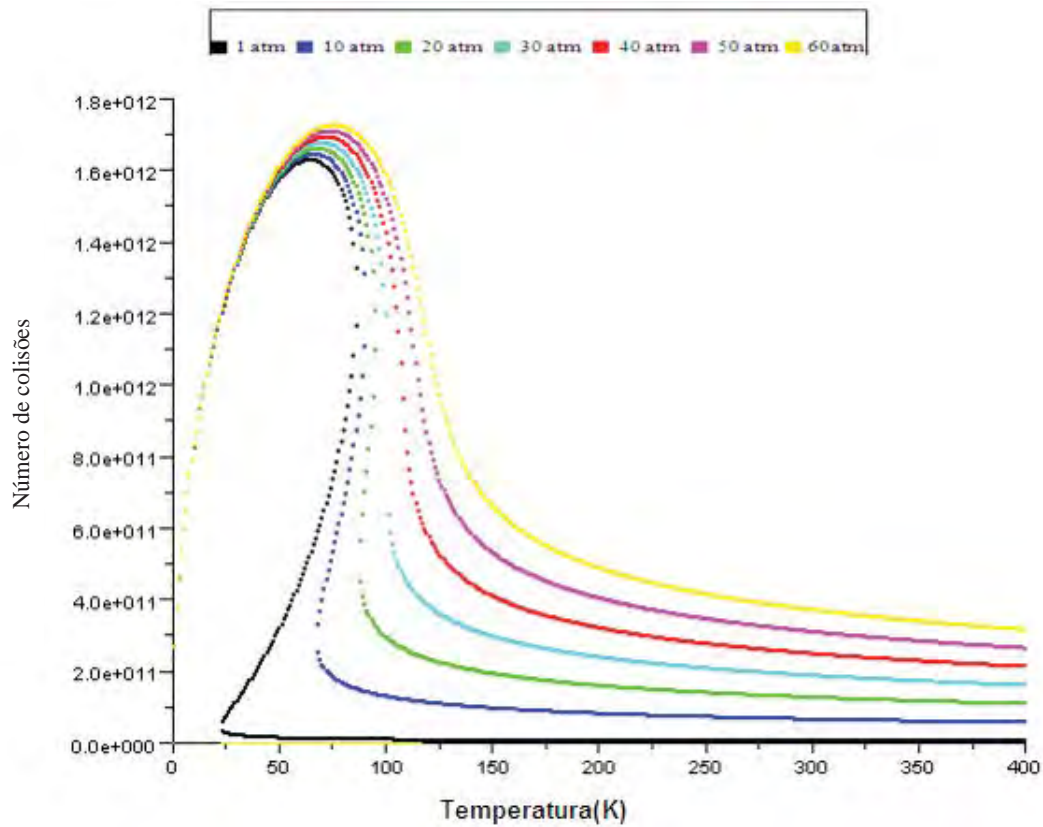


Figura 83- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 0.90$ .

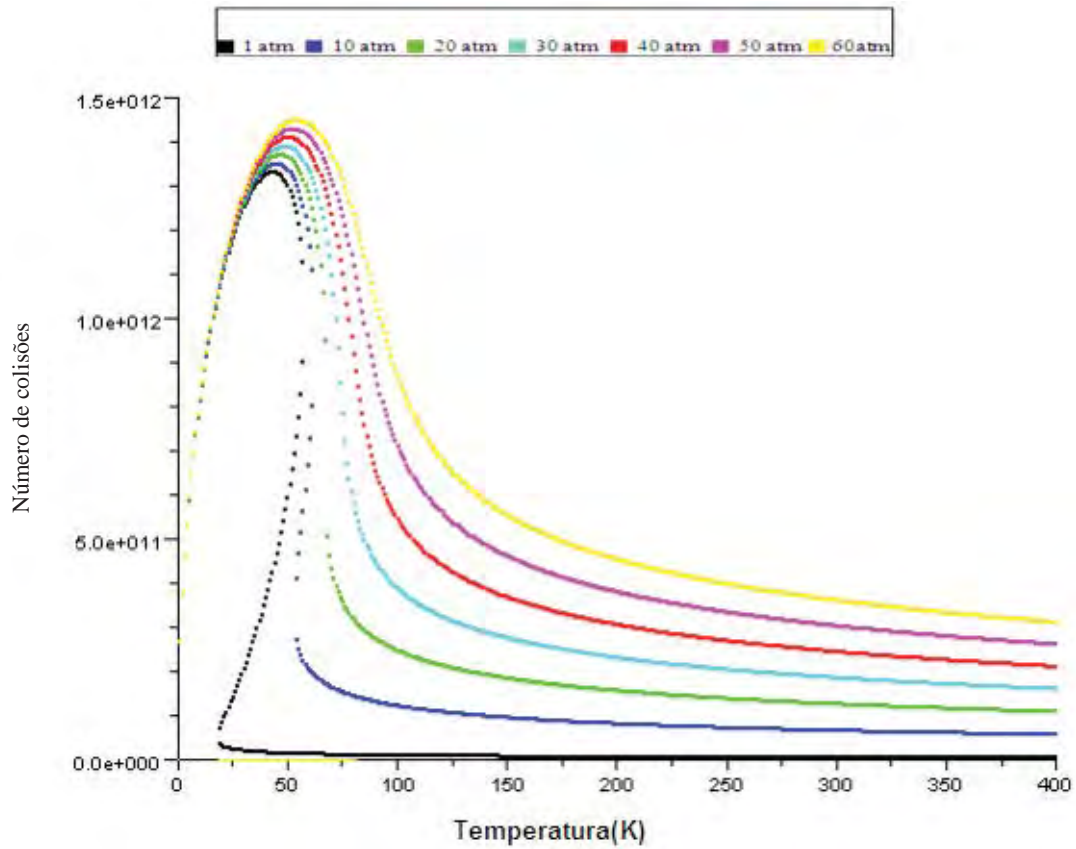


Figura 84- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $a= 0.60$ .

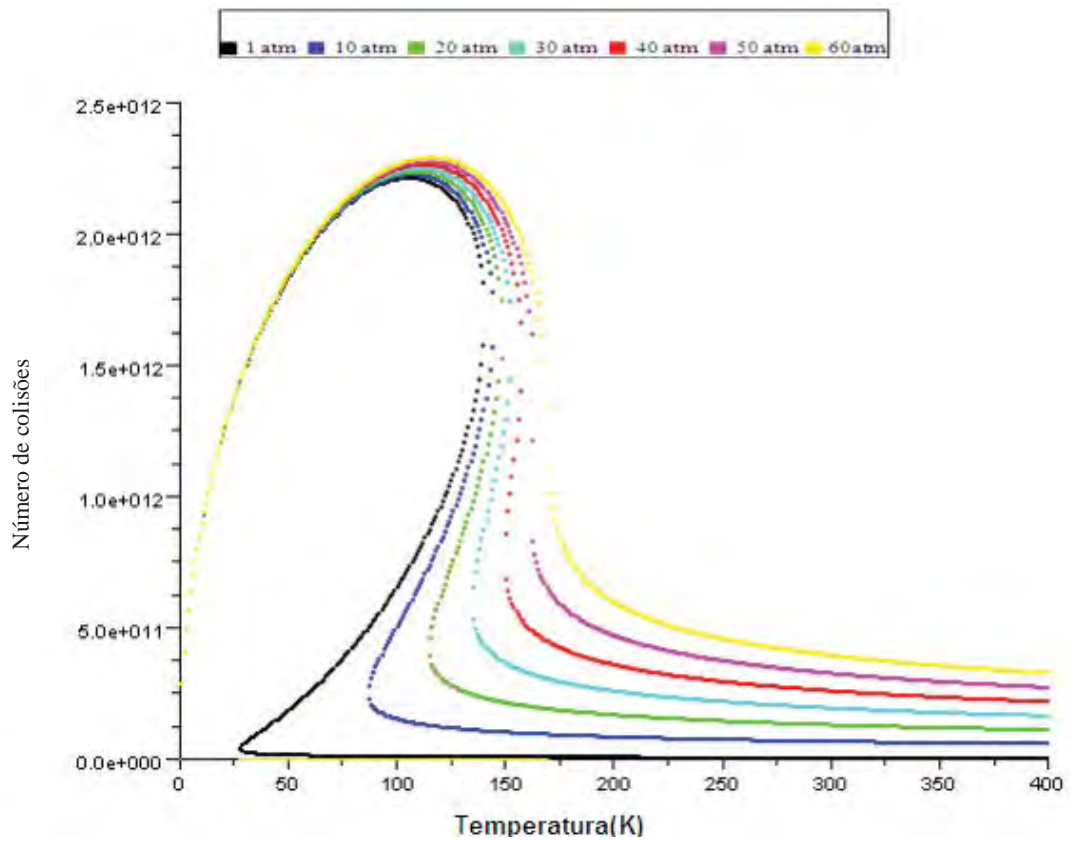


Figura 85- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0300$ .

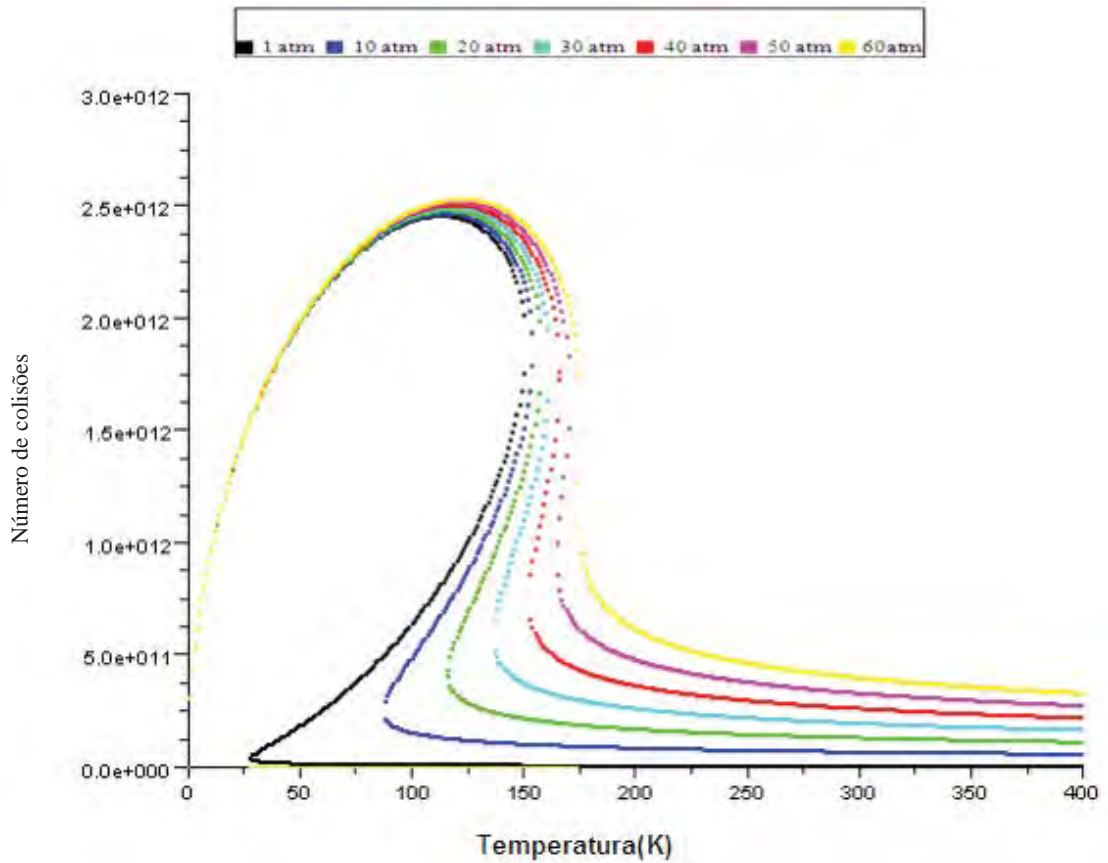


Figura 86- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0280$ .

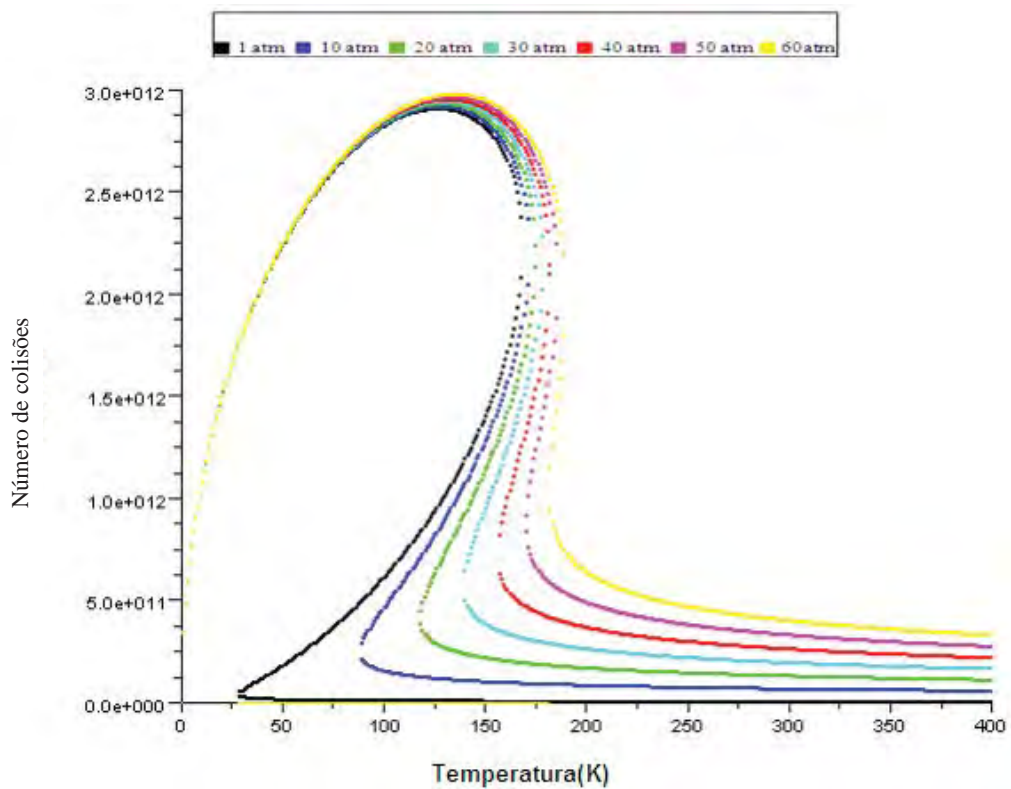


Figura 87- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0250$ .

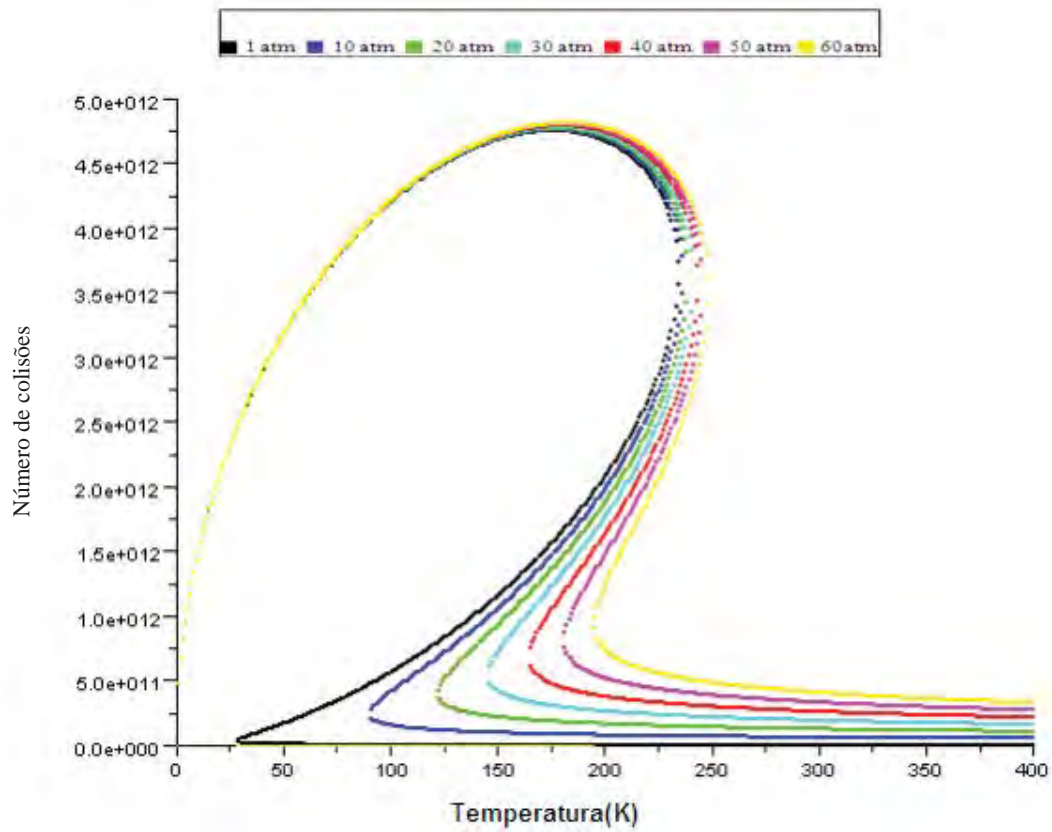


Figura 88- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0180$ .

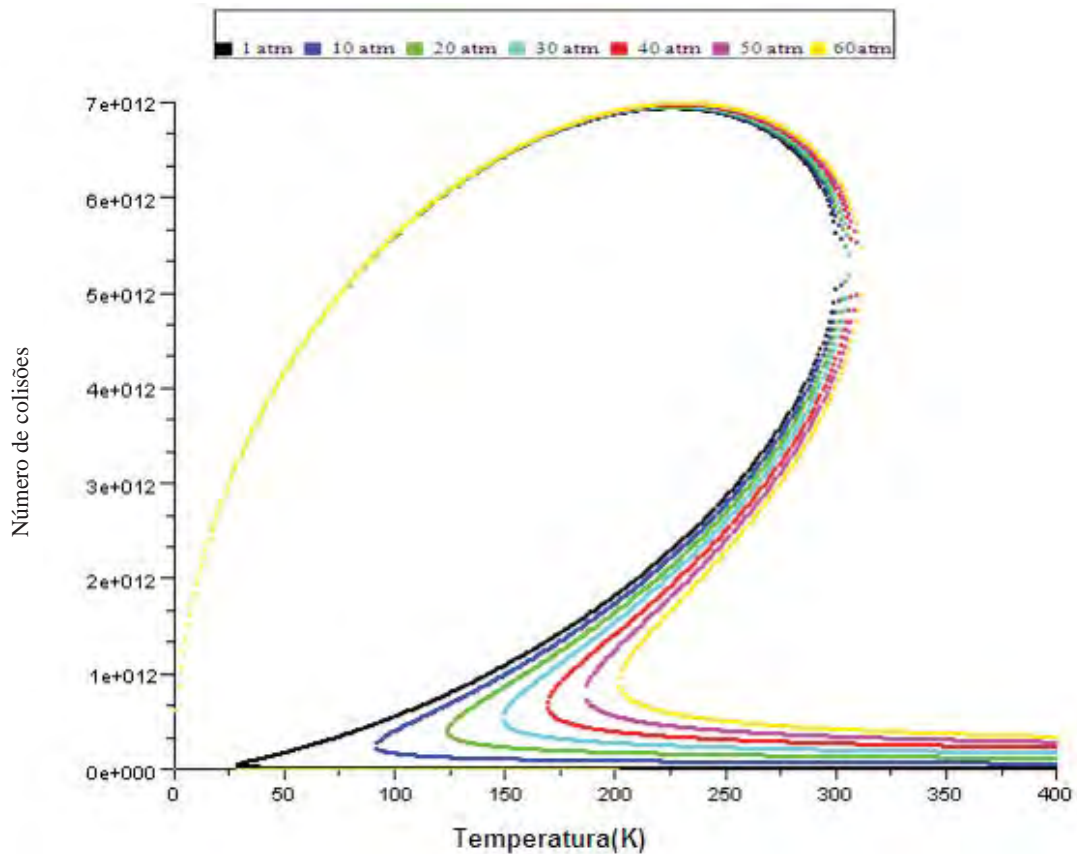


Figura 89- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Oxigênio no modelo real, alterando o parâmetro  $b= 0.0140$ .



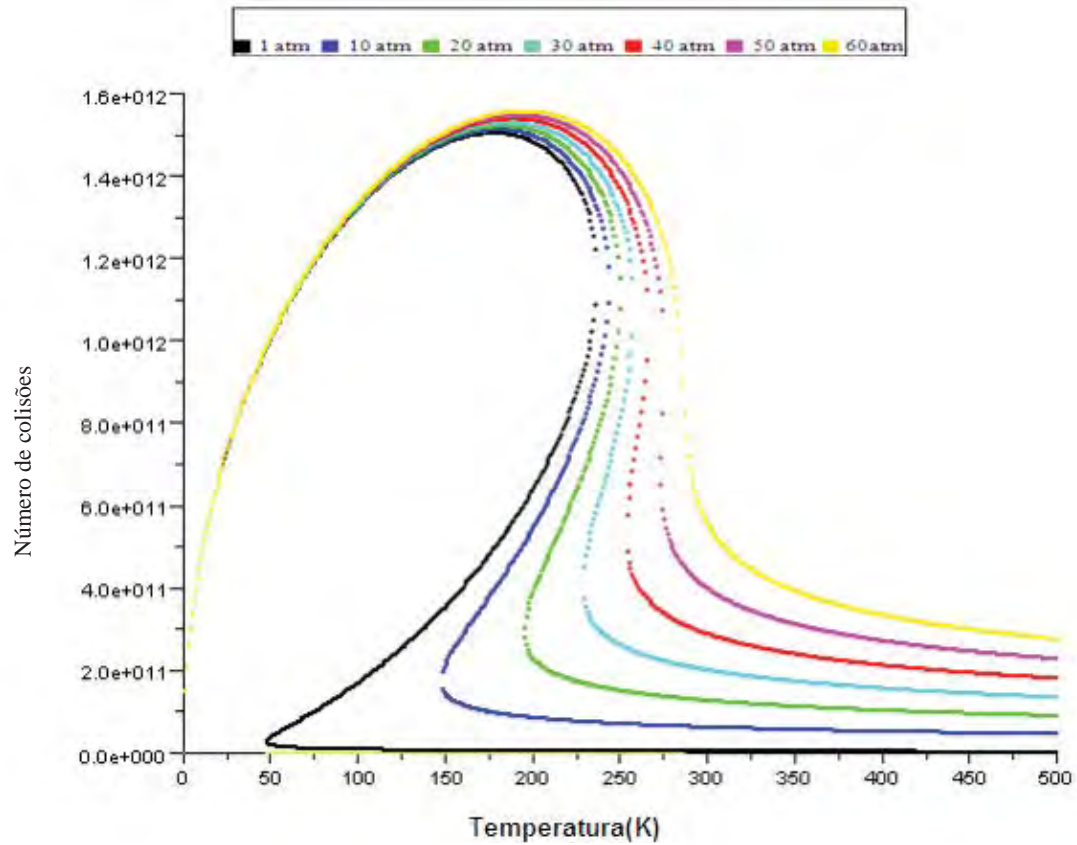


Figura 90- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 4.0$ .

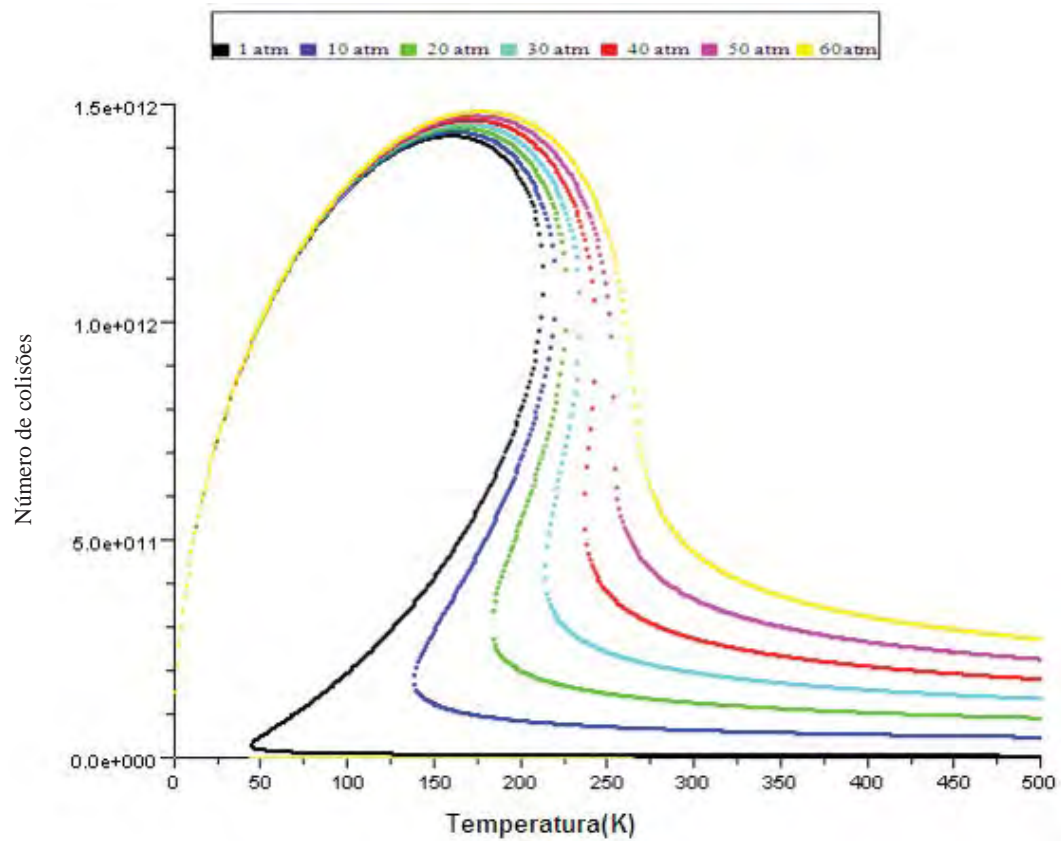


Figura 91- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 3.60$ .

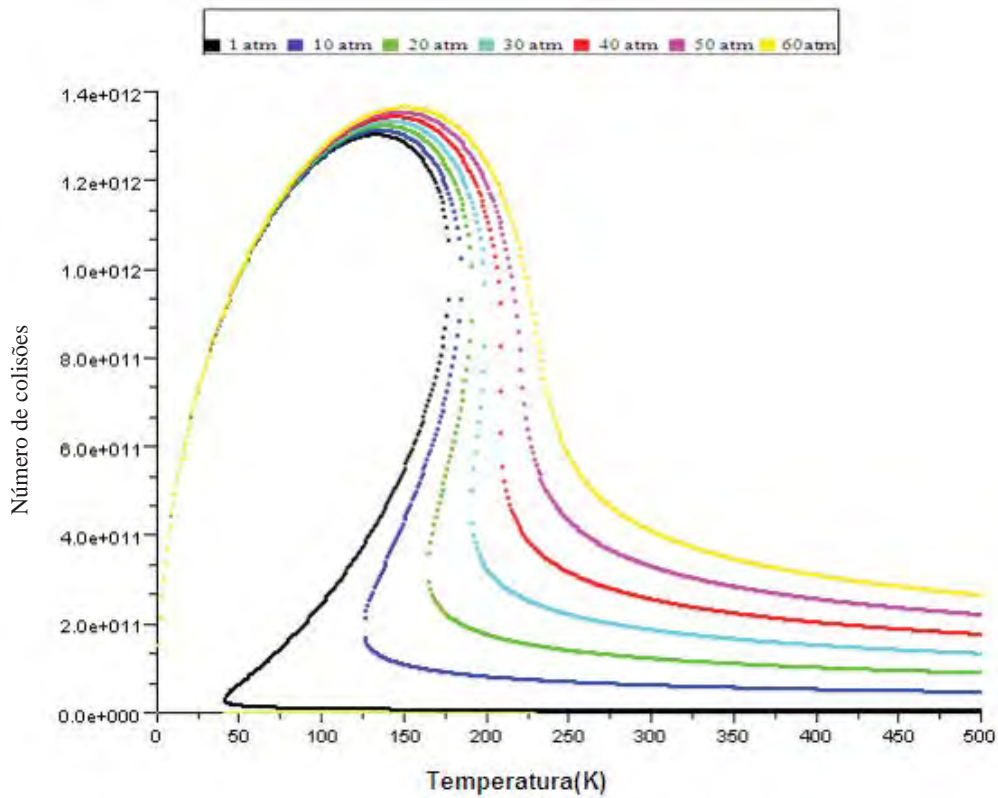


Figura 92- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 3.0$ .

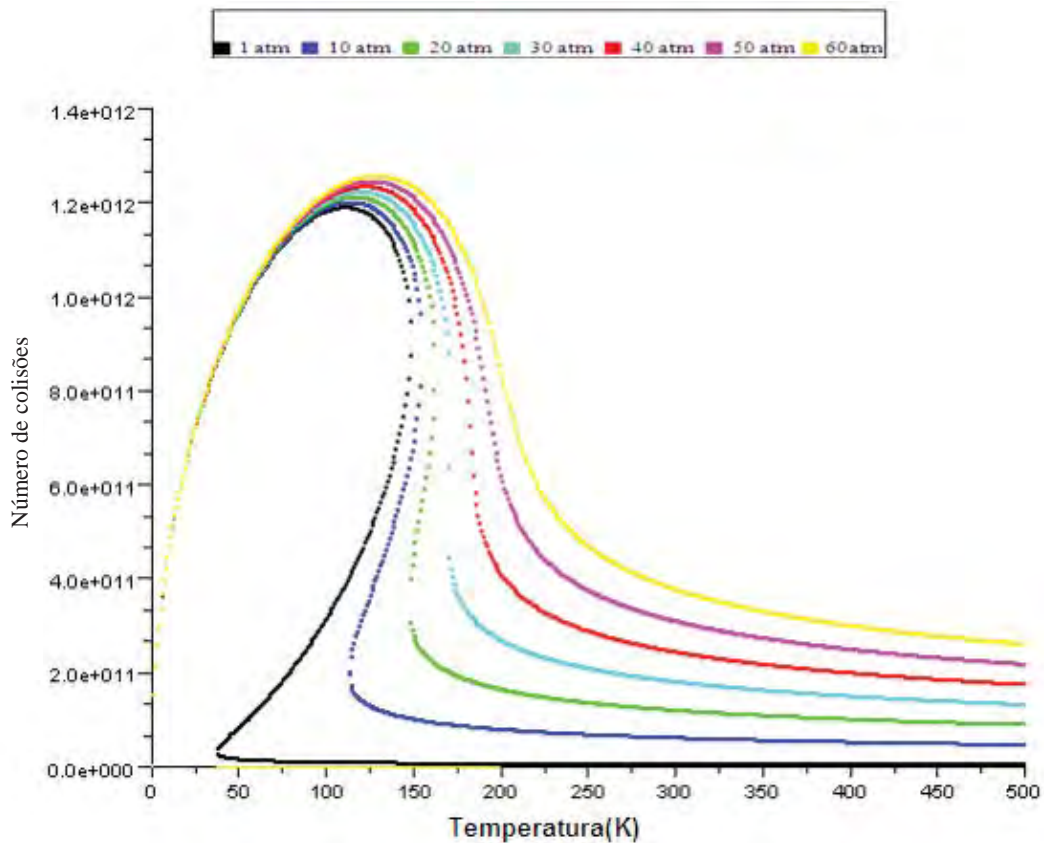


Figura 93- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 2.50$ .

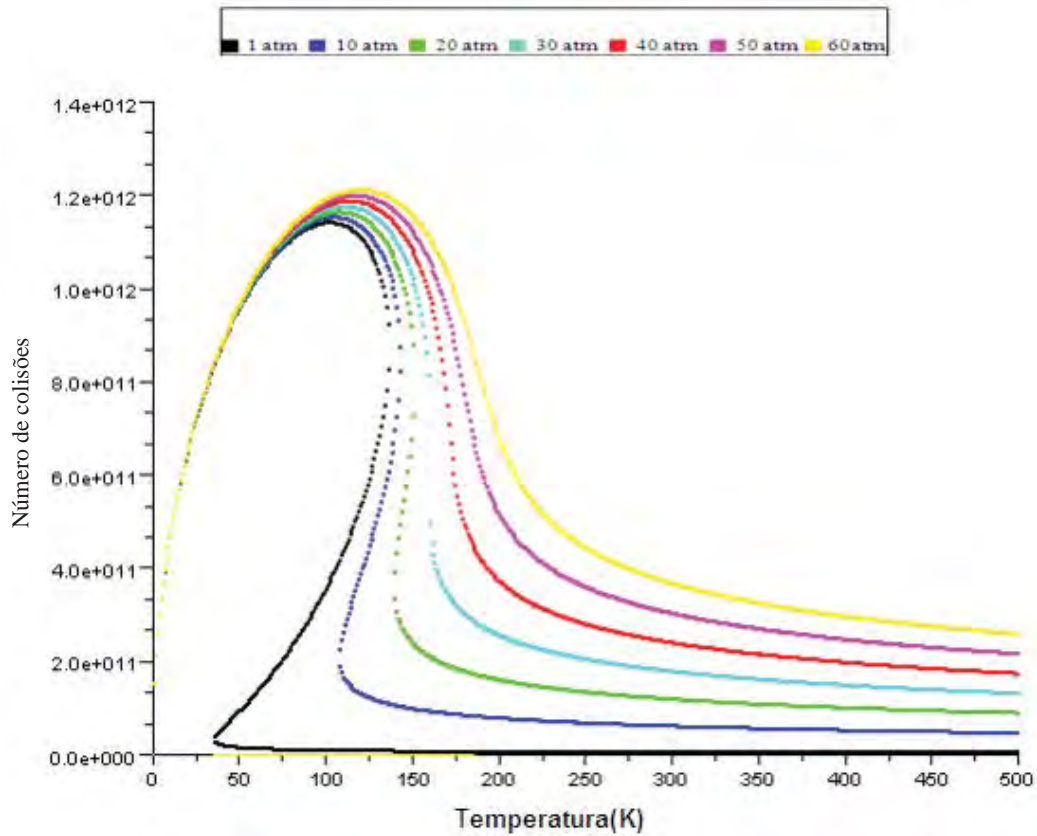


Figura 94- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $a = 2.30$ .

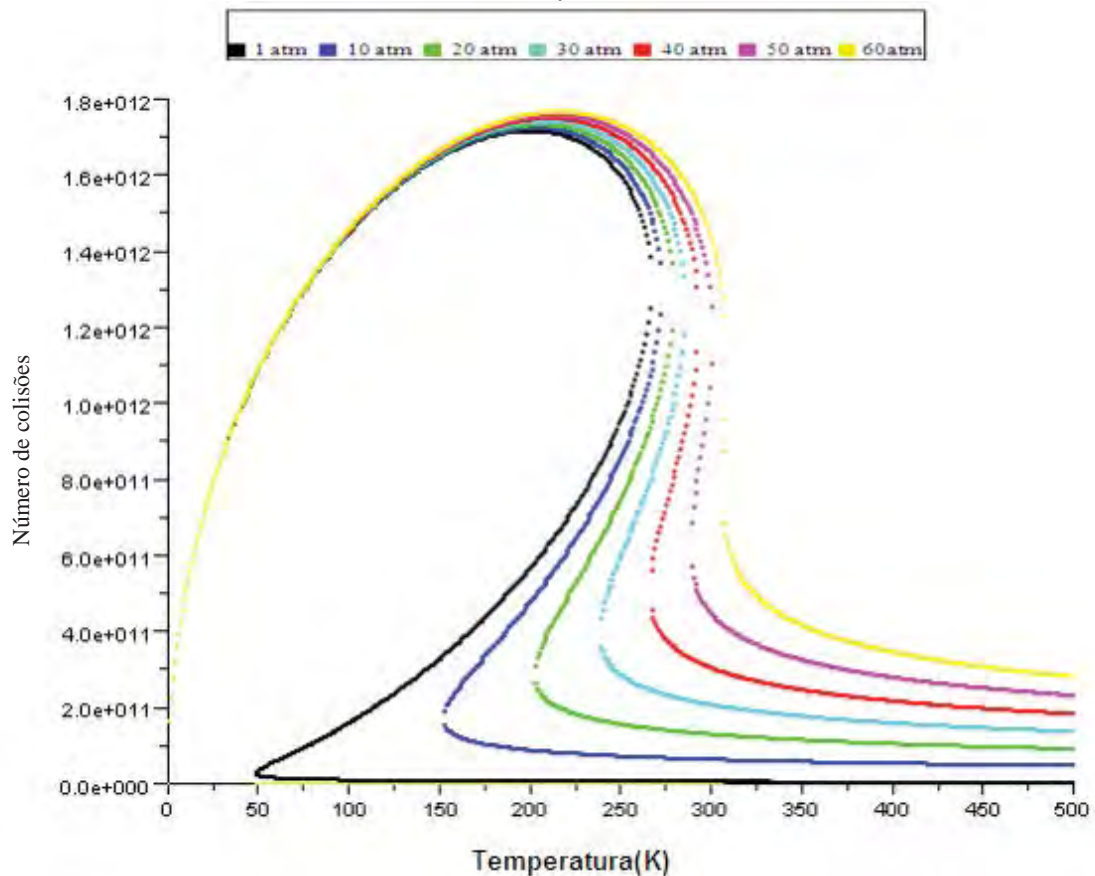


Figura 95- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0480$ .

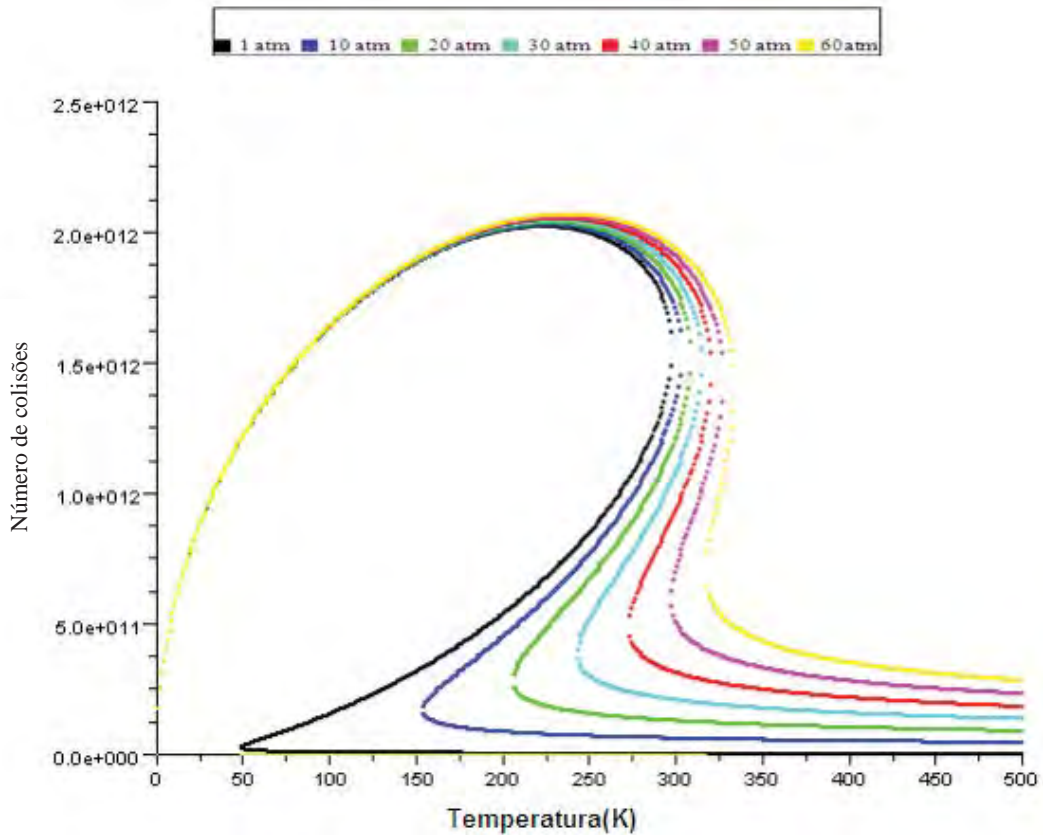


Figura 96- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b=0.0430$ .

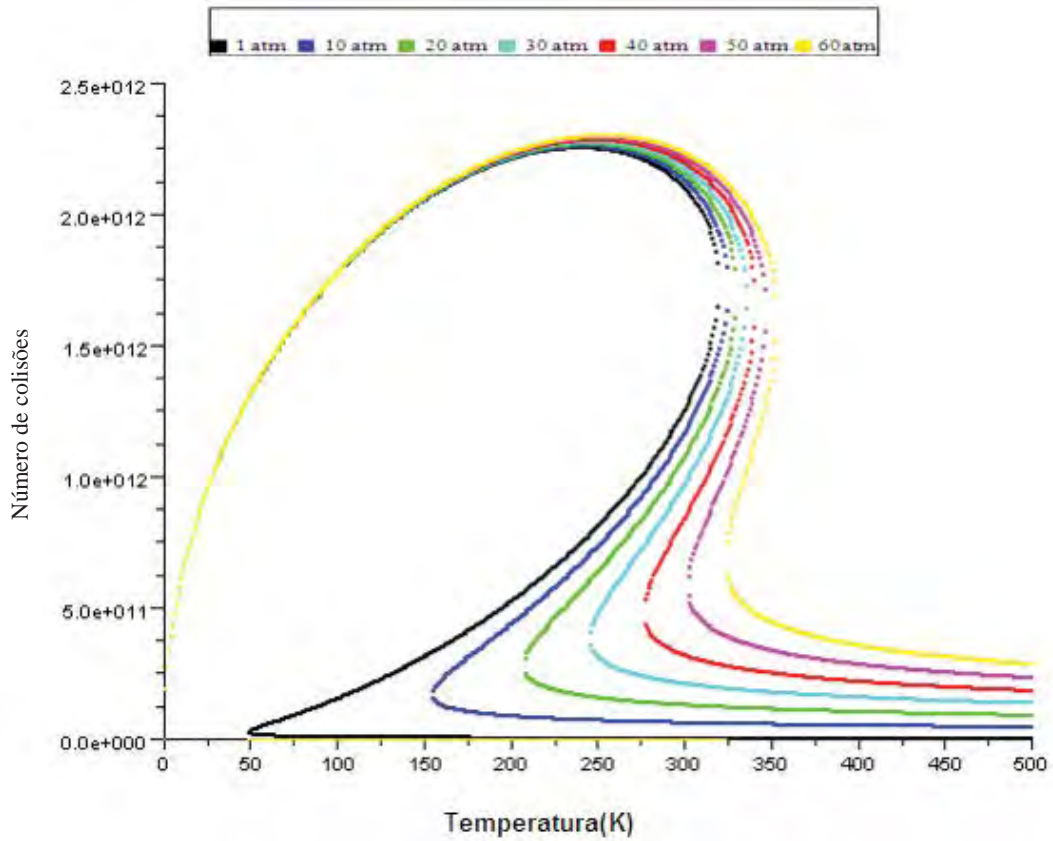


Figura 97- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b=0.0400$ .

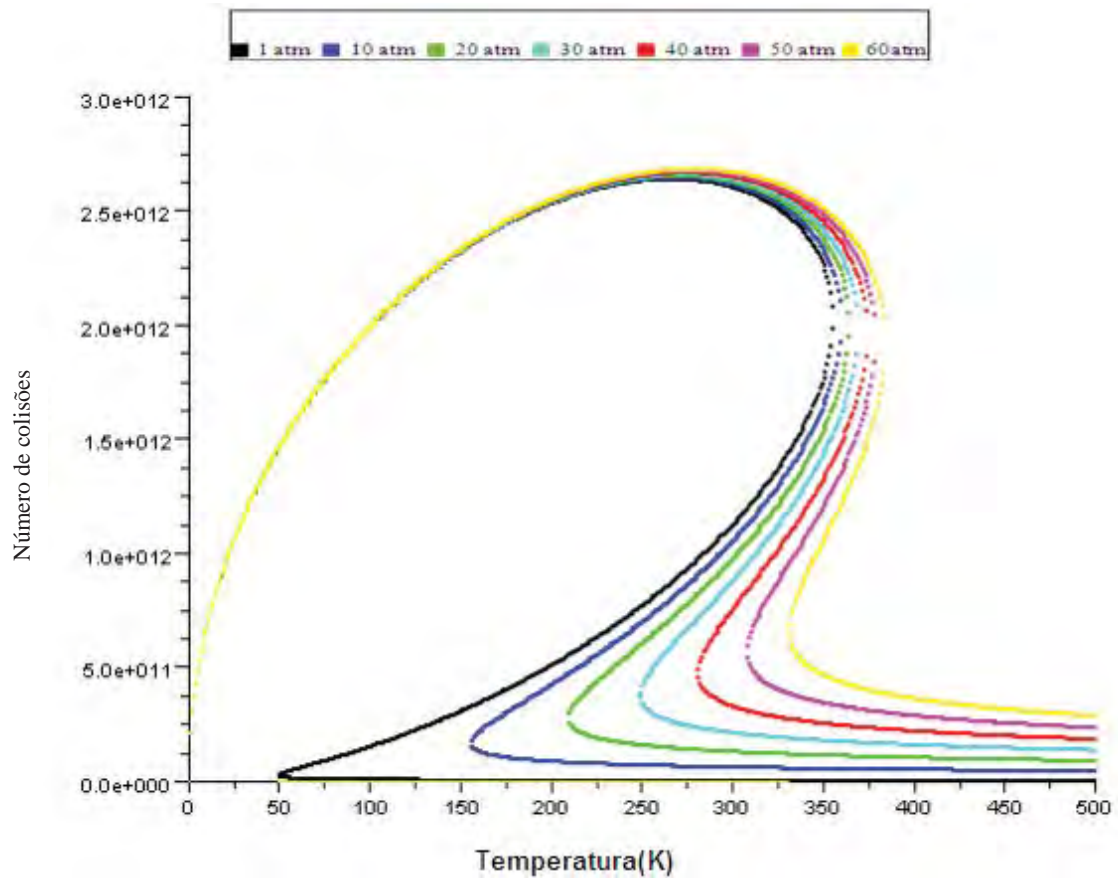


Figura 98- - Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0360$ .

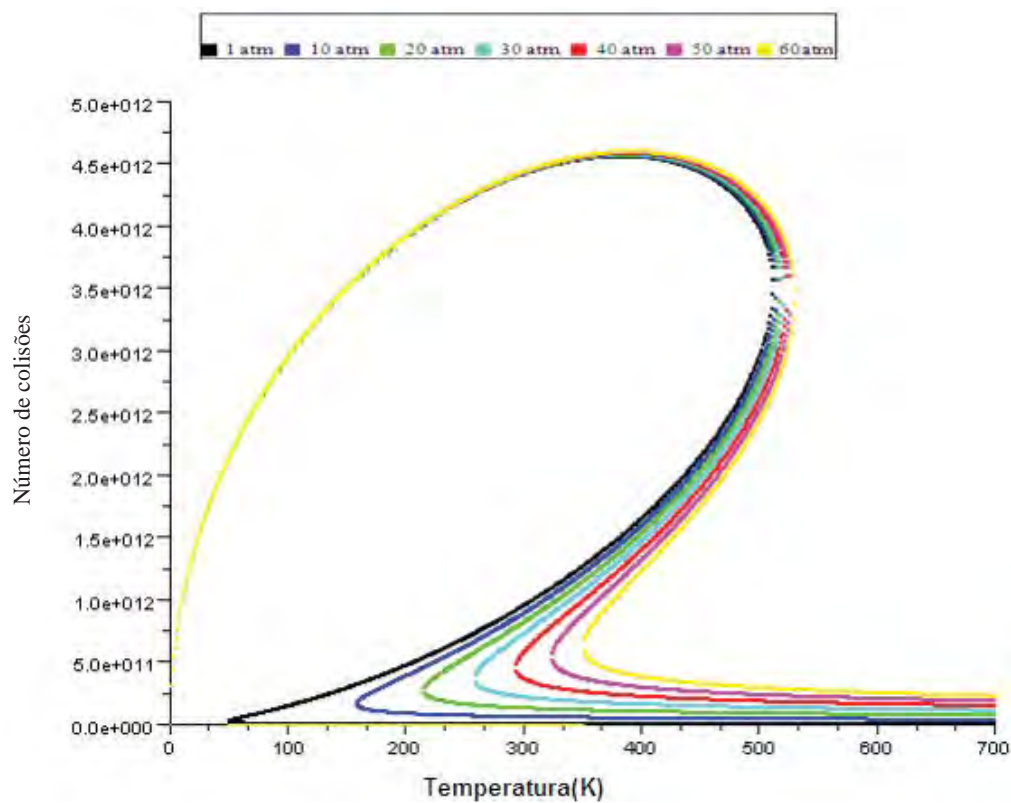


Figura 99- Número de colisões por temperatura para diferentes pressões para o Xenônio no modelo real, alterando o parâmetro  $b = 0.0250$ .

Analisamos nestas figuras, os parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals, alterando primeiro o parâmetro  $a$  e mantendo  $b$  real, e depois o inverso, alterando  $b$  e mantendo  $a$ . As alterações nos parâmetros foram feitas individualmente para cada gráfico, todos os valores das alterações estão descritas na legenda de cada figura.

As tabelas abaixo apresentam um estudo sistemático para cada gás selecionado com temperaturas inferiores a temperatura crítica de cada substância, número de colisões para 10 e 20 atm respectivamente e alterações dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals.

Note que primeiro temos o número de colisões para o gás real nas pressões descritas e na sequência as alterações dos parâmetros individuais.

Selecionamos as pressões de 10 atm e 20 atm e uma temperatura exata para cada gás, de acordo com as figuras. Observamos a variação no número de colisões de acordo com a diminuição dos parâmetros estudados.

Tabela 3- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para a Água a 300K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
5.537 (real)	$2.2 \times 10^{12}$	$1.7 \times 10^{12}$	0.0305 (real)	$2.2 \times 10^{12}$	$1.7 \times 10^{12}$
5.000	$2.2 \times 10^{12}$	$2.0 \times 10^{12}$	0.0295	$1.8 \times 10^{12}$	$1.6 \times 10^{12}$
4.500	$3.0 \times 10^{12}$	$2.7 \times 10^{12}$	0.0250	$2.0 \times 10^{12}$	$1.7 \times 10^{12}$
3.500	$4.3 \times 10^{12}$	$4.0 \times 10^{12}$	0.0190	$1.9 \times 10^{12}$	$1.9 \times 10^{12}$
3.000	$5.0 \times 10^{12}$	$5.0 \times 10^{12}$	0.0170	$2.1 \times 10^{12}$	$2.1 \times 10^{12}$
2.600	$0.2 \times 10^{12}$	$0.5 \times 10^{12}$	0.0163	$2.1 \times 10^{12}$	$2.1 \times 10^{12}$

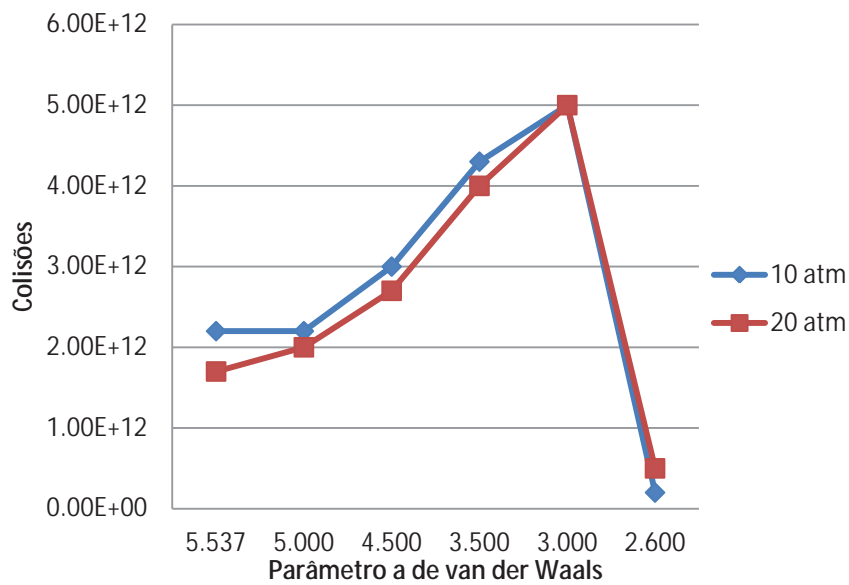


Figura 100- Estudo sistemático do parâmetro  $a$  de Van der Waals para a Água.

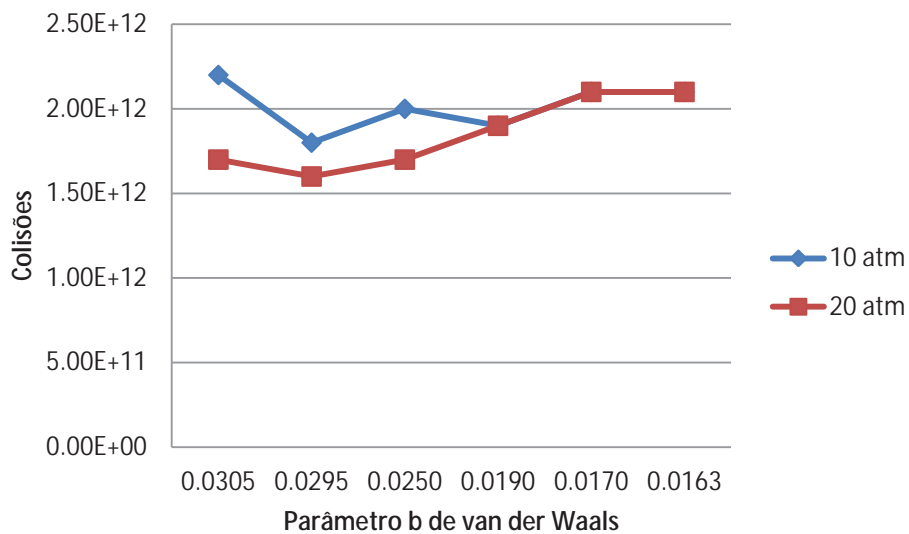


Figura 101- Estudo sistemático do parâmetro  $b$  de Van der Waals para a Água.

Tabela 4- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para a Amônia a 250K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
4.225 (real)	$1.5 \times 10^{11}$	$1.2 \times 10^{11}$	0.0371 (real)	$1.5 \times 10^{11}$	$1.2 \times 10^{11}$
4.000	$2.1 \times 10^{11}$	$1.9 \times 10^{11}$	0.0350	$1.3 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{11}$
3.500	$2.1 \times 10^{11}$	$1.9 \times 10^{11}$	0.0300	$1.4 \times 10^{11}$	$1.1 \times 10^{11}$
2.500	$1.9 \times 10^{10}$	$2.9 \times 10^{10}$	0.0250	$1.5 \times 10^{11}$	$1.4 \times 10^{11}$
2.300	$1.8 \times 10^{10}$	$2.6 \times 10^{10}$	0.0175	$1.1 \times 10^{11}$	$1.0 \times 10^{11}$
2.100	$1.9 \times 10^{10}$	$2.8 \times 10^{10}$	-	-	-

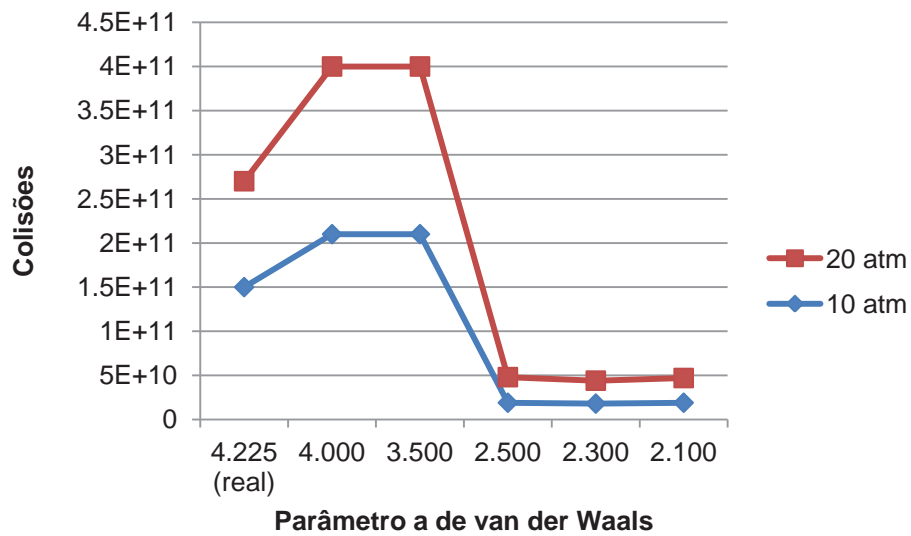


Figura 102- Estudo sistemático do parâmetro a de Van der Waals para a Amônia.

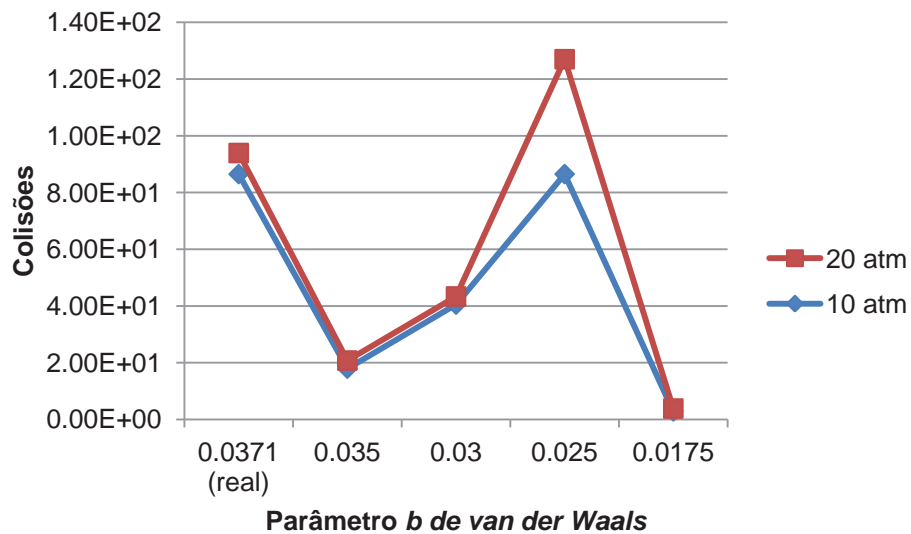


Figura 103- Estudo sistemático do parâmetro b de Van der Waals para a Amônia.



Tabela 5- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Argônio a 125K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
1.355 (real)	$1.0 \times 10^{11}$	$2.2 \times 10^{11}$	0.0320 (real)	$1.0 \times 10^{11}$	$2.2 \times 10^{11}$
1.300	$1.0 \times 10^{11}$	$2.2 \times 10^{11}$	0.0290	$1.25 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$
1.250	$1.0 \times 10^{11}$	$2.2 \times 10^{11}$	0.0270	$1.25 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$
1.200	$1.0 \times 10^{11}$	$2.2 \times 10^{11}$	0.0250	$1.25 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$
1.150	$1.0 \times 10^{11}$	$2.2 \times 10^{11}$	0.0230	$1.25 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$
0.900	$1.0 \times 10^{11}$	$2.0 \times 10^{11}$	0.0216	$5.7 \times 10^{11}$	$5.0 \times 10^{11}$
0.700	$1.1 \times 10^{11}$	$1.9 \times 10^{11}$	-	-	-

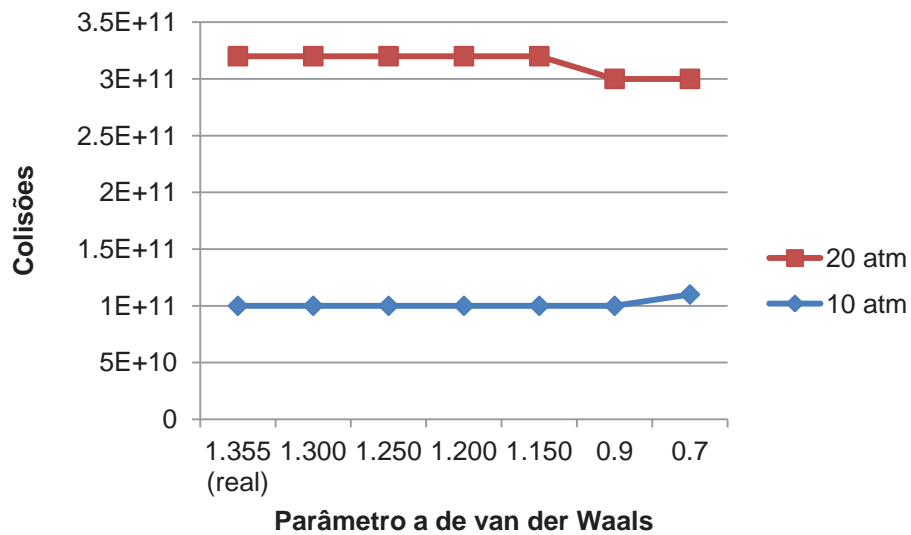


Figura 104- Estudo sistemático do parâmetro  $a$  de Van der Waals para o Argônio.

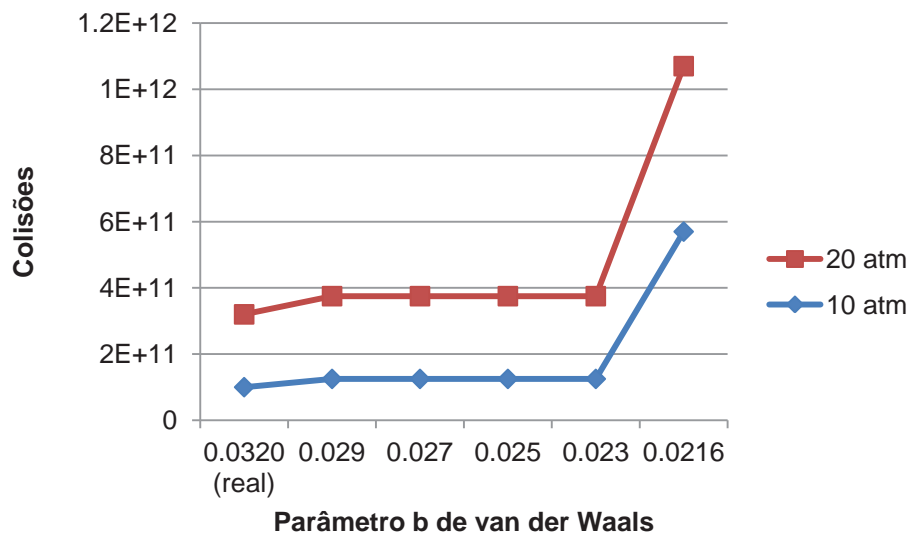


Figura 105- Estudo sistemático do parâmetro  $b$  de Van der Waals para o Argônio.

Tabela 6- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Butano a 400K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
13.89 (real)	$1.3 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{11}$	0.1164 (real)	$1.3 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{11}$
13.00	$1.1 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$	0.1000	$1.0 \times 10^{12}$	$7.8 \times 10^{11}$
10.00	$1.1 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$	0.0900	$9.6 \times 10^{11}$	$7.6 \times 10^{11}$
8.00	$1.1 \times 10^{11}$	$2.3 \times 10^{11}$	0.0750	$7.5 \times 10^{11}$	$6.0 \times 10^{11}$
6.95	$1.1 \times 10^{11}$	$2.3 \times 10^{11}$	0.0500	$0.8 \times 10^{12}$	$0.7 \times 10^{12}$
6.00	$1.1 \times 10^{11}$	$2.3 \times 10^{11}$	0.0280	$0.6 \times 10^{12}$	$0.5 \times 10^{12}$

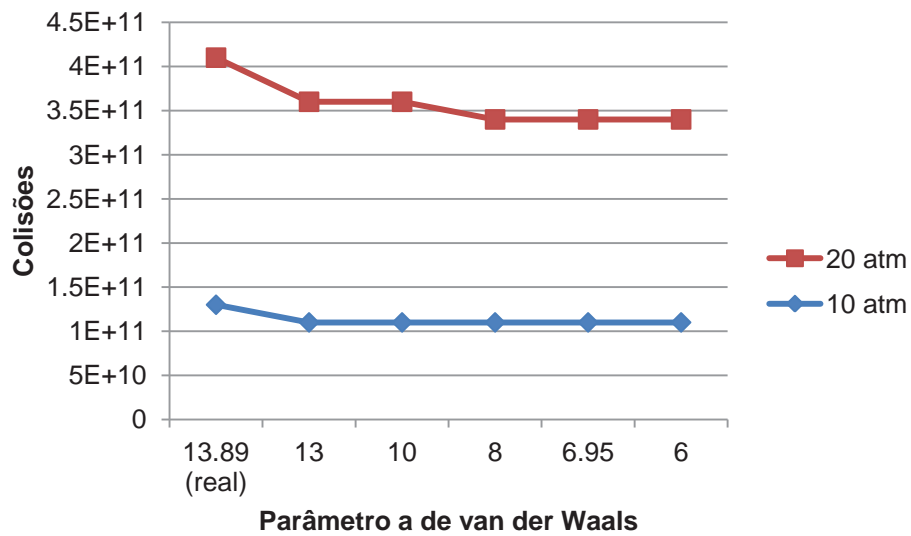


Figura 106- Estudo sistemático do parâmetro  $a$  de Van der Waals para o Butano.

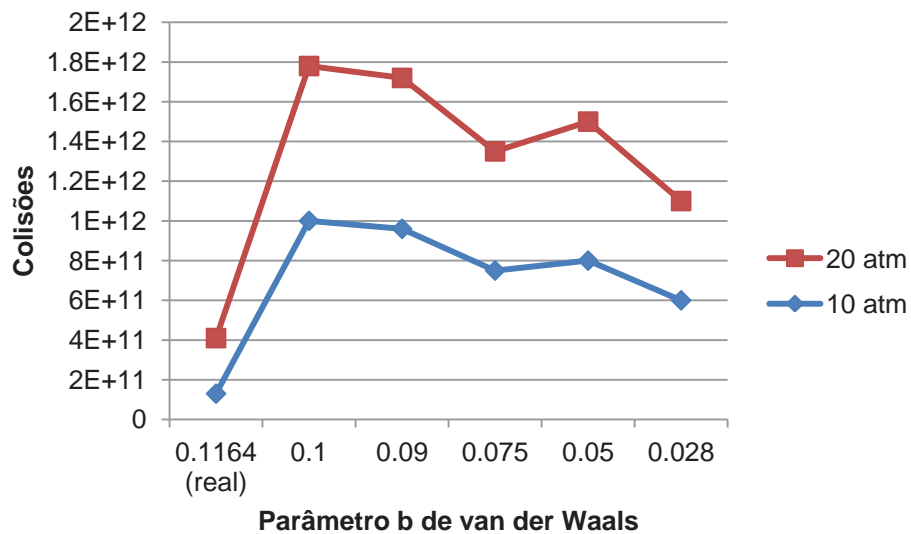


Figura 107- Estudo sistemático do parâmetro  $b$  de Van der Waals para o Butano.

Tabela 7- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Dióxido de Carbono a 250K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
3.658 (real)	$1.6 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{12}$	0.0429 (real)	$1.6 \times 10^{12}$	$1.5 \times 10^{12}$
3.200	$1.8 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{11}$	0.0350	$1.5 \times 10^{12}$	$1.3 \times 10^{12}$
3.000	$1.8 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{11}$	0.0330	$1.4 \times 10^{12}$	$1.25 \times 10^{12}$
2.800	$1.8 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{11}$	0.0300	$1.4 \times 10^{12}$	$1.25 \times 10^{12}$
2.500	$1.25 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$	0.0290	$1.4 \times 10^{12}$	$1.25 \times 10^{12}$
1.900	$1.25 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$	0.0220	$1.25 \times 10^{12}$	$1.0 \times 10^{12}$

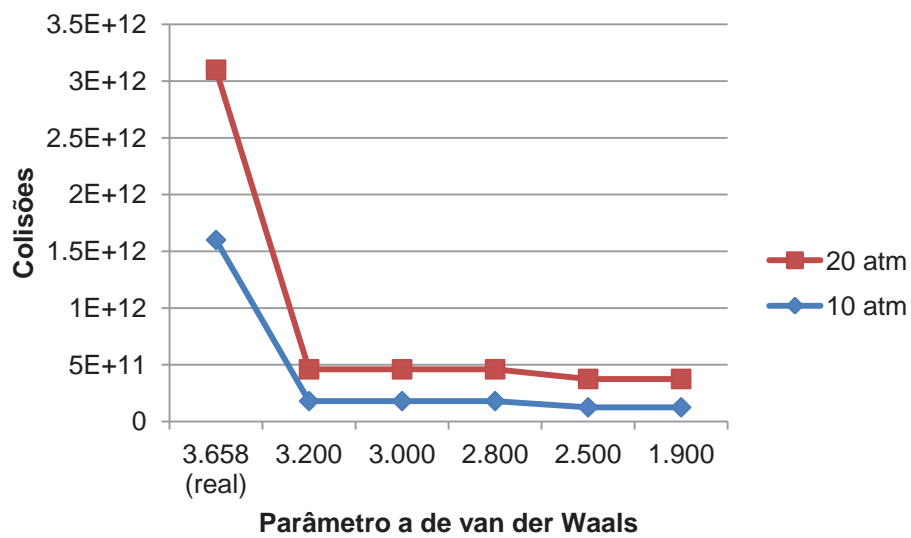


Figura 108- Estudo sistemático do parâmetro  $a$  de Van der Waals para o Dióxido de Carbono.

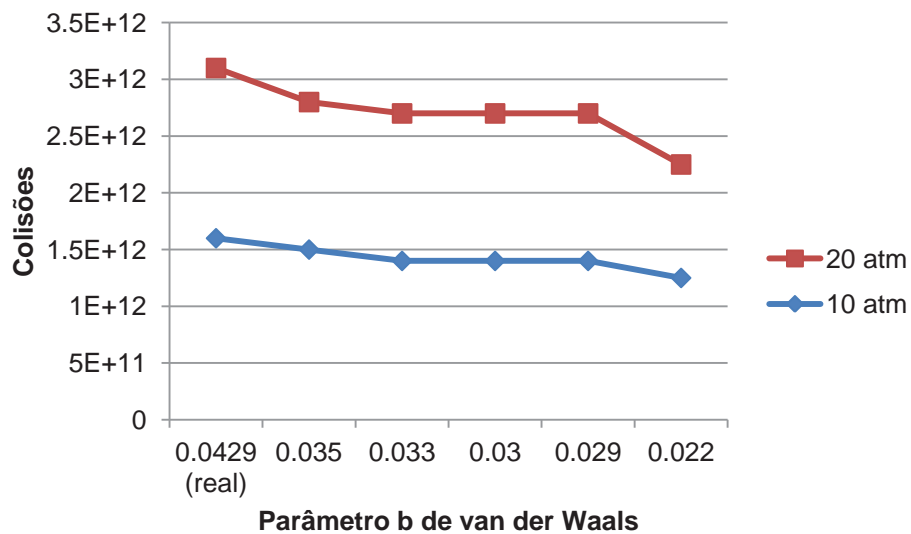


Figura 109- Estudo sistemático do parâmetro  $b$  de Van der Waals para o Dióxido de Carbono.

Tabela 8- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Nitrogênio a 125K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
1.370 (real)	$1.0 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{11}$	0.0387 (real)	$1.0 \times 10^{11}$	$2.8 \times 10^{11}$
1.300	$1.1 \times 10^{11}$	$2.9 \times 10^{11}$	0.0320	$1.25 \times 10^{11}$	$2.6 \times 10^{11}$
1.250	$1.1 \times 10^{11}$	$2.9 \times 10^{11}$	0.0280	$1.25 \times 10^{11}$	$2.6 \times 10^{11}$
1.200	$1.1 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$	0.0200	$1.0 \times 10^{12}$	$8.5 \times 10^{11}$
0.900	$1.1 \times 10^{11}$	$2.5 \times 10^{11}$	0.0190	$1.0 \times 10^{12}$	$8.5 \times 10^{11}$
0.700	$1.1 \times 10^{11}$	$2.1 \times 10^{11}$	0.0120	$0.9 \times 10^{12}$	$0.7 \times 10^{12}$

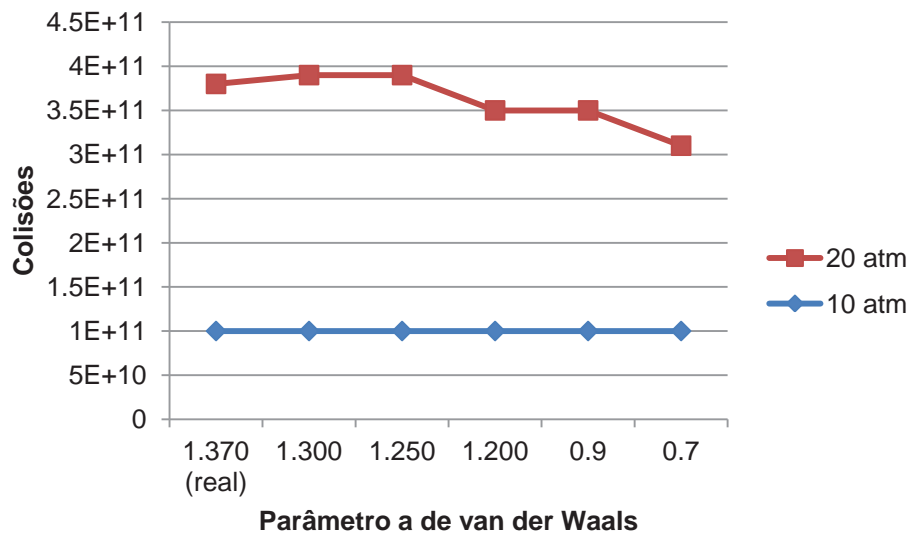


Figura 110- Estudo sistemático do parâmetro  $a$  de Van der Waals para o Nitrogênio.

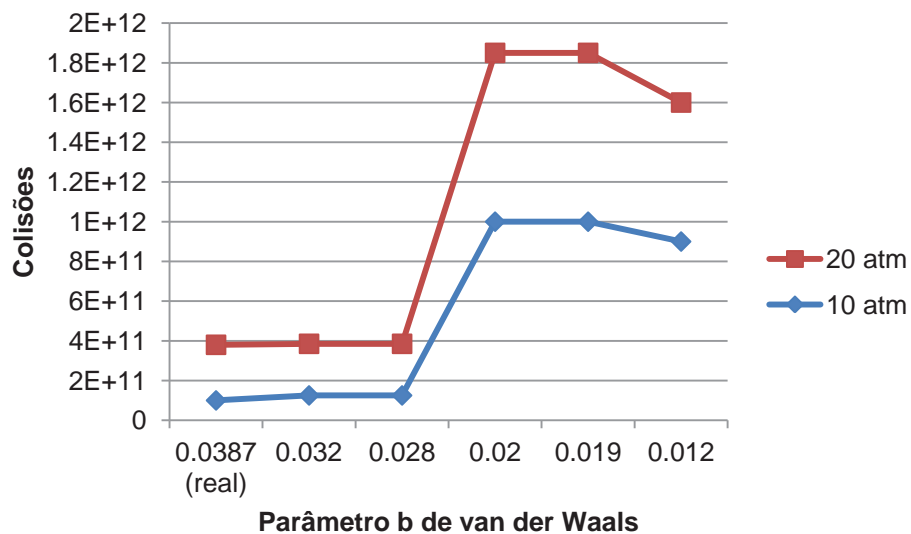


Figura 111- Estudo sistemático do parâmetro  $b$  de Van der Waals para o Nitrogênio.

Tabela 9- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Oxigênio a 125K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
1.382 (real)	1.25x10 <sup>11</sup>	2.6x10 <sup>11</sup>	0.0310 (real)	1.25x10 <sup>11</sup>	2.60x10 <sup>11</sup>
1.330	1.25x10 <sup>11</sup>	2.6x10 <sup>11</sup>	0.0300	1.25x10 <sup>11</sup>	2.60x10 <sup>11</sup>
1.280	1.25x10 <sup>11</sup>	2.6x10 <sup>11</sup>	0.0280	7.80x10 <sup>11</sup>	6.25x10 <sup>11</sup>
1.250	1.25x10 <sup>11</sup>	2.5x10 <sup>11</sup>	0.0250	7.80x10 <sup>11</sup>	6.25x10 <sup>11</sup>
0.900	1.20x10 <sup>11</sup>	2.2x10 <sup>11</sup>	0.0180	6.25x10 <sup>11</sup>	5.00x10 <sup>11</sup>
0.600	1.0x10 <sup>11</sup>	2.1x10 <sup>11</sup>	0.0140	0.70x10 <sup>11</sup>	-

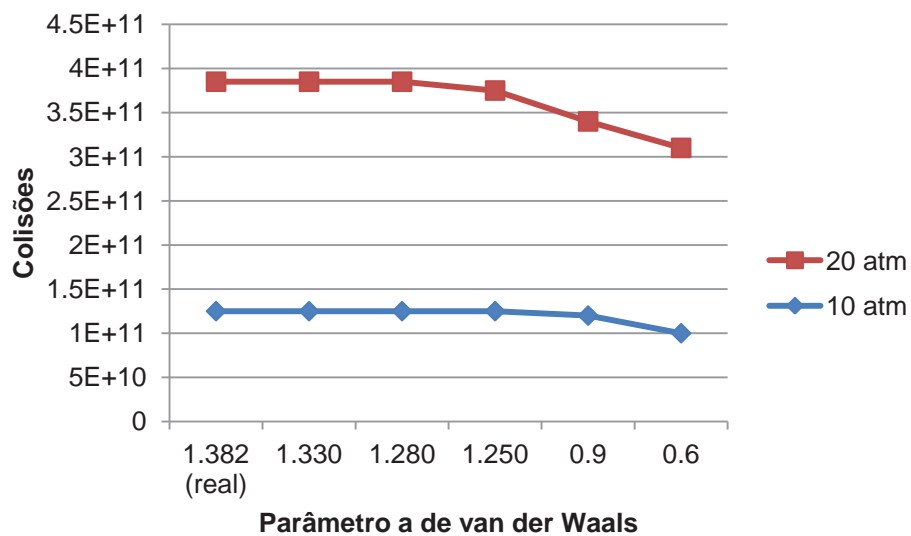


Figura 112- Estudo sistemático do parâmetro  $a$  de Van der Waals para o Oxigênio.

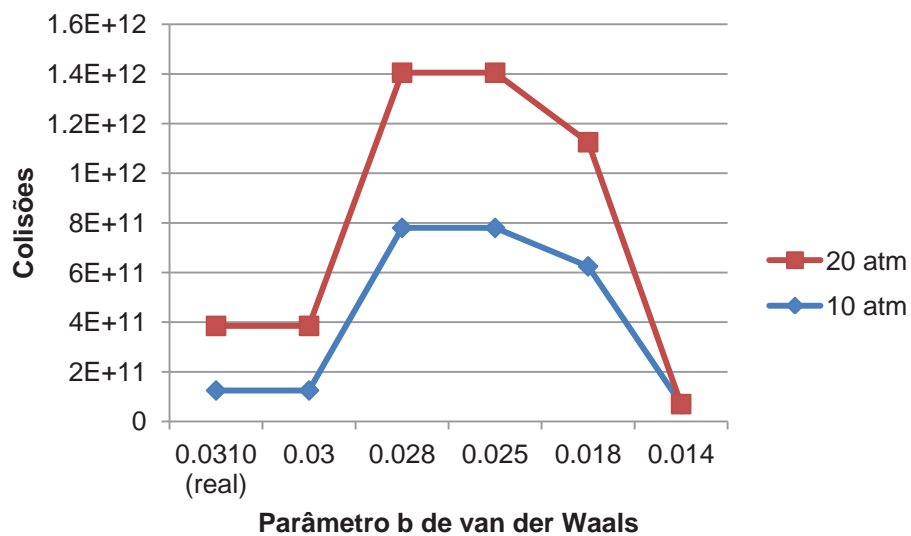


Figura 113- Estudo sistemático do parâmetro  $b$  de Van der Waals para o Oxigênio.

Tabela 10- Estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para o Xenônio a 250K.

$a$ (bar l <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> )	Número de Colisões		$b$ (l/mol)	Número de Colisões	
	10 atm	20 atm		10 atm	20 atm
4.192 (real)	0.80x10 <sup>11</sup>	1.70x10 <sup>11</sup>	0.0516 (real)	0.80x10 <sup>11</sup>	1.70x10 <sup>11</sup>
4.000	0.80x10 <sup>11</sup>	1.70x10 <sup>11</sup>	0.0480	9.0x10 <sup>11</sup>	8.0x10 <sup>11</sup>
3.600	0.80x10 <sup>11</sup>	1.70x10 <sup>11</sup>	0.0430	6.90x10 <sup>11</sup>	5.70x10 <sup>11</sup>
3.000	0.70x10 <sup>11</sup>	1.50x10 <sup>11</sup>	0.0400	7.20x10 <sup>11</sup>	6.50x10 <sup>11</sup>
2.500	0.70x10 <sup>11</sup>	1.50x10 <sup>11</sup>	0.0360	6.20x10 <sup>11</sup>	5.30x10 <sup>11</sup>
2.300	0.70x10 <sup>11</sup>	1.50x10 <sup>11</sup>	0.0250	6.20x10 <sup>11</sup>	5.00x10 <sup>11</sup>

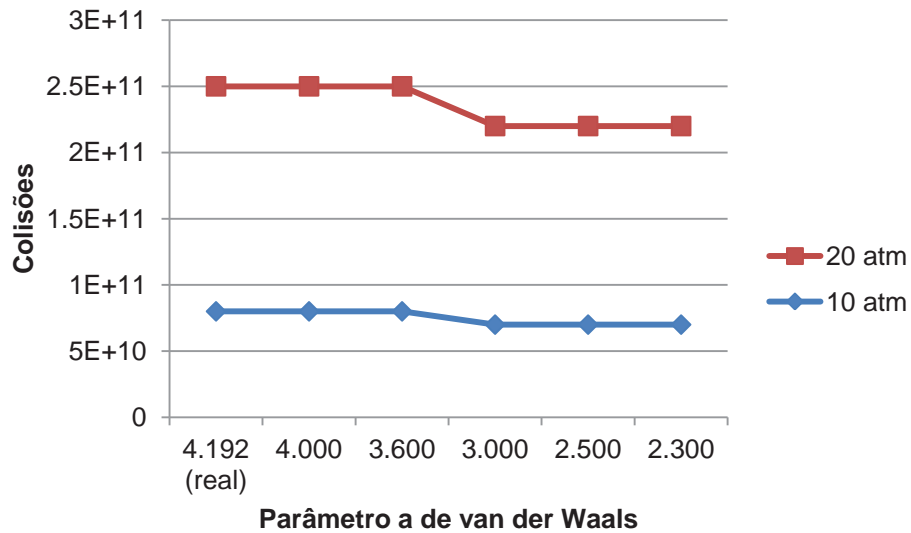


Figura 114- Estudo sistemático do parâmetro a de Van der Waals para o Xenônio.

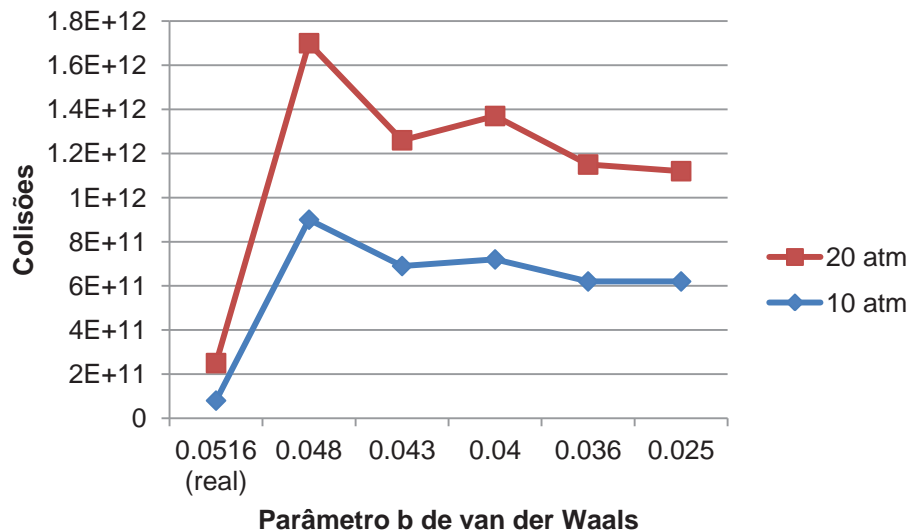


Figura 115- Estudo sistemático do parâmetro b de Van der Waals para o Xenônio.

Na Figura 3, mostramos a isobárica de um sistema ideal para uma molécula de água, observamos que quanto maior a pressão do sistema, maior o número de colisões, isto até a temperatura de 50K. À medida que aumentamos a temperatura, ZAA diminui e permanece constante até o limiar no sistema, aproximadamente 300K, após esta temperatura, o sistema não apresenta nenhuma mudança

Colocamos apenas um modelo do sistema ideal, visto que para qualquer outra substância as características são as mesmas.

No caso do modelo do gás real, descrito pela equação de van der Waals, o comportamento de ZAA é distinto do observado para o gás ideal.

No modelo do gás ideal temos uma hipérbole, para o gás real temos uma curva pouco característica em estudos deste tipo, onde para um mesmo valor podemos ter três valores distintos de ZAA.

Na Figura 4, temos o número de colisões por temperatura para diferentes pressões para um mol de água no modelo real, observamos três possíveis valores de ZAA para a mesma pressão e temperatura. Analisando o modelo, não foi possível encontrar um significado físico para três possíveis números de colisões, talvez dois números não tenham significado físico. Estudos posteriores nos possibilitarão tais análises.

A Figura 5 nos mostra o número de colisões por temperatura para pressões de 1, 10 e 20 atm, para a água no modelo real e ideal. Podemos observar que, com o aumento da temperatura, temos o modelo real e ideal semelhantes.

Outro fator interessante é que não temos explicações para ambos os modelos para temperaturas abaixo da temperatura crítica. No caso da água a temperatura crítica é 647,14K, ou seja, uma temperatura em que praticamente não temos mais colisões em nenhuma das pressões e temperatura.

O uso da equação de van der Waals nos permite melhor avaliar o número de colisões assim como descrever o comportamento real dos gases em baixas temperaturas onde uma redução de  $Z_{AA}$  seria esperada.

As substâncias amônia, argônio, butano, dióxido de carbono, nitrogênio, oxigênio e xenônio, possuem características semelhantes quanto ao comportamento analisado para a molécula da água.

As alterações dos parâmetros  $a$ , que está relacionado com as forças de atrações intermoleculares e  $b$ , que é uma função do diâmetro esférico da molécula do gás de van der Waals, foram escolhidos através de testes, para cada gás foram feitos testes diminuindo e aumentando o parâmetro  $a$  e  $b$  individualmente, até chegarmos aos resultados demonstrados nos gráficos.

Ao alterar esses parâmetros, observa-se que as características visuais dos gráficos não sofrem grandes alterações, pois todos continuam com o mesmo padrão, porém analisando os dados percebemos divergências no ZAA.

Os parâmetros das substâncias foram alterados a uma temperatura individual para cada gás, obedecendo melhor visualização nos gráficos, já as pressões, foram de 10 e 20 atm para todos os gases.

Primeiro alteramos o parâmetro  $a$  e mantivemos o parâmetro  $b$  real, em seguida fizemos o inverso, mantendo  $a$  e alterando  $b$ .

A Tabela 4 apresenta um estudo sistemático dos parâmetros  $a$  e  $b$  de van der Waals para obtenção do número de colisões para a água a 300K. A variação do parâmetro  $a$  vai do real, 5,537 até 2,600, atingindo o limite, pois se diminuirmos ou aumentarmos ocorre divergências no gráfico.

A partir do estudo sistemático podemos concluir que a metodologia computacional nos permite um melhor entendimento dos fenômenos que ocorrem no processo de colisões entre átomos e moléculas, já que é possível variar os parâmetros estudados.



#### 4- CONCLUSÃO

Neste trabalho procuramos entender e descrever o número de colisões, através da equação de van der Waals e comparar com equação da lei dos gases ideais.

Os gráficos obtidos das análises do comportamento de número de colisões,  $Z_{AA}$ , em função dos dois modelos, gás ideal e gás real, permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- 1) No caso do modelo do gás real, descrito pela equação de van der Waals, o comportamento de  $Z_{AA}$  é distinto do observado para o gás ideal. No caso do modelo do gás ideal o comportamento de  $Z_{AA}$  segue uma hipérbole e o seu valor aumenta à medida que aumentamos a pressão do sistema. Para todo o intervalo de pressão e temperatura considerado, a curva obtida utilizando-se o modelo de gás real segue uma curva pouco característica em estudos deste tipo, onde para um mesmo valor de temperatura podemos ter três valores distintos para  $Z_{AA}$ .
- 2) O uso da equação de van der Waals nos permite melhor avaliar o número de colisões assim como descrever o comportamento real dos gases em baixas temperaturas onde uma redução de  $Z_{AA}$  seria esperada.
- 3) Primeira tentativa de buscar uma aplicação da expressão  $Z_{AA}$  para um sistema real.

## REFERÊNCIAS

Atkins, P.W. **Physical Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 1986.

Cardoso, R. P. Dissertação de Mestrado. Estudo numérico e experimental do processo de deposição e difusão de níquel via plasma em atmosfera de ferro na configuração ânodo-cátodo confinado. Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

Cismondi, M.; Mollerup, J. M.; Zabaloy, M.S. Equation of state modeling of the phase equilibria of asymmetric CO<sub>2</sub> + n-alkane binary systems using mixing rules cubic with respect to mole fraction. **J. of Supercritical Fluids**. v. 55, p.671–681 2010.

Drüsedau, T. P.; Bock, T.; John, T. M.; Klabunde, F. Energy transfer into the film during sputter deposition: An investigation by calorimetric measurements and Monte Carlo simulations. **J. Vac. Sci. Technol. A**. **17(5)**, 1999.

Frank, W.F.X.; Grobmann, D. Remarks on van der Waals's equation, the cohesion pressure of a gas, and the role of intermolecular forces. **Universität Ulm, Oberer Eselsberg, 89069 Ulm, Germany**, 2006.

Graziano, G. On the size dependence of hydrophobic hydration. **J. Chem. Soc., Faraday Trans.**, v. 94, p. 3345-3352, 1998.

Galdikas A.; R. G. Cerapaitė-Trusinskiene; J. Laukaitis; J. Dudonis. Real-time kinetic modeling of YSZ thin film roughness deposited by e-beam evaporation technique **Applied Surface Science** , v. 255, p. 1929–1933, 2008.

Hu, G.; Lou, Y.; Christofides, P. D. Model parameter estimation and feedback control of surface roughness in a sputtering process. **Chemical Engineering Science**. v. 63, p. 1800-1816, 2008.

Jacobsohn, L. G.; Freire, F. L. Influence of the plasma pressure on the microstructure and on the optical and mechanical properties of amorphous carbon films deposited by direct current magnetron sputtering. **J. Vac. Sci. Technol. A.** **17(5)**,1999.

Kontogeorgis, G. M.; Economou, G.I. Equations of state: From the ideas of van der Waals to association theories. **J. of Supercritical Fluids.** v. 55, p. 421–437, 2010.

Lima, E.L. A Equação do Terceiro Grau. **Matemática Universitária.** Número, p.5-23, 1987.

Macàk, K.; Macàk, P.; Helmersson, U. Monte Carlo simulations of the transport of sputtered particles. **Computer Physics Communications.** 120, p. 238-254, 1999.

Mason, R.S. Pichilingi, M. Sputtering in a Glow Discharge Ion Source-Pressure Dependence: Theory and Experiment. **J. Phys. D. Appl. Phys.** 27, p. 2363-2371, 1994.

Mohammad, M. P.; et all. Modification of van der Waals family equations of state. **Journal of Molecular Liquids.**v. 158, p. 57–60, 2011.

Näfe, H. Thermodynamics of cementite layer formation. **ScienceDirect**, 57, p. 4074-4080, 2009.

Rossnagel, S.M. Deposition and Redeposition in Magnetrons. **J. Vac. Sci. Technol. A.** v. 6, n. 6, p. 3049-3054, 1988.

Rusanov, A. I. Excluded Volume: A Historical Enigma of the van der Waals Equation of State. **J. Chem. Eng.** 2010. v.55,p. 4176–4182, 2010.

SMITH, D.L. **Thin-Film Deposition Principles and Practice.** New York: McGrawhill, 1995.

Shibagaki, K. Spatial distribution of the velocity distribution function of Fe atoms in a magnetron sputtering plasma source. **J. of Supercritical Fluids**,v. 98, 2005.

Stutzin, G.C.K. Rosza, and A. Gallagher. Deposition Rates in Direct Current Diode Sputtering. **J. Vac. Sci. Technol. A.** v. 11, n. 3, p. 647656, 1993.

Schmid, B.; Gmehling, J. From van der Waals to VTPR: The systematic improvement of the van der Waals equation of state. **J. of Supercritical Fluids.** v.55, p. 438–447, 2010.

Townes, C.H. Theory of Cathode Sputtering in Low Voltage Gaseous Discharges. **Physical Review.** v. 65, n. 11, p. 319-327, 1944.

Umarov, F. F. Dzhurakhalov, A. A. Teshabaeva, N. A. Formation of recoil atoms and layer-by-layer sputtering of the single crystal surface under ion bombardment at grazing angles. **Applied Surface Science**, 125, p. 221-226, 1998.

Valderrama, J. O. The State of the Cubic Equations of State. **Ind. Eng. Chem.** v. 42, p. 1603-1618. 2003.

Valderrama, J. O. The legacy of Johannes Diderik van der Waals, a hundred years after his Nobel Prize for physics. **J. of Supercritical Fluids.** V.55, p. 415–420, 2010.

Westwood, W.D. Calculation of Deposition Rates in Diode Sputtering Systems. **J. Vac. Sci. Technol.** v. 15, n.1, p. 1-9, 1978.

<http://www.scilab.org>, acessado em 30 de setembro de 2011.

<http://pessoal.sercomtel.com.br/matematica/medio/polinom/raizes3g.htm>, acessado em 20 de janeiro de 2012.