

Físico-Química Experimental

Camilo Andréa Angelucci



**São Cristóvão/SE
2009**

Físico-Química Experimental

Elaboração de Conteúdo
Camilo Andréa Angelucci

Projeto Gráfico e Capa
Hermeson Alves de Menezes

Diagramação
Lucílio do Nascimento Freitas

Ilustração
Luzileide Silva Santos

Reimpressão

Copyright © 2009, Universidade Federal de Sergipe / CESAD.
Nenhuma parte deste material poderá ser reproduzida, transmitida e gravada por qualquer meio eletrônico, mecânico, por fotocópia e outros, sem a prévia autorização por escrito da UFS.

**FICHA CATALOGRÁFICA PRODUZIDA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

A585f	Angelucci, Camilo Andréa. Físico-química experimental / Camilo Andréa Angelucci -- São Cristóvão: Universidade Federal de Sergipe, CESAD, 2009.
-------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

1. Físico-química. I. Título.

CDU 544

Presidente da República
Luiz Inácio Lula da Silva

Chefe de Gabinete
Ednalva Freire Caetano

Ministro da Educação
Fernando Haddad

Coordenador Geral da UAB/UFS
Diretor do CESAD
Antônio Ponciano Bezerra

Secretário de Educação a Distância
Carlos Eduardo Bielschowsky

Vice-coordenador da UAB/UFS
Vice-diretor do CESAD
Fábio Alves dos Santos

Reitor
Josué Modesto dos Passos Subrinho

Vice-Reitor
Angelo Roberto Antonioli

Diretoria Pedagógica

Clotildes Farias (Diretora)
Hérica dos Santos Mota
Iara Macedo Reis
Daniela Souza Santos
Janaina de Oliveira Freitas

Núcleo de Avaliação

Guilhermina Ramos (Coordenadora)
Carlos Alberto Vasconcelos
Elizabete Santos
Marialves Silva de Souza

Diretoria Administrativa e Financeira

Edélzio Alves Costa Júnior (Diretor)
Sylvia Helena de Almeida Soares
Valter Siqueira Alves

Núcleo de Serviços Gráficos e Audiovisuais

Giselda Barros

Coordenação de Cursos

Djalma Andrade (Coordenadora)

Núcleo de Tecnologia da Informação

João Eduardo Batista de Deus Anselmo
Marcel da Conceição Souza

Núcleo de Formação Continuada

Rosemeire Marcedo Costa (Coordenadora)

Assessoria de Comunicação

Guilherme Borba Gouy

Coordenadores de Curso

Denis Menezes (Letras Português)
Eduardo Farias (Administração)
Haroldo Dorea (Química)
Hassan Sherafat (Matemática)
Hélio Mario Araújo (Geografia)
Lourival Santana (História)
Marcelo Macedo (Física)
Silmara Pantaleão (Ciências Biológicas)

Coordenadores de Tutoria

Edvan dos Santos Sousa (Física)
Geraldo Ferreira Souza Júnior (Matemática)
Janaína Couvo T. M. de Aguiar (Administração)
Priscilla da Silva Góes (História)
Rafael de Jesus Santana (Química)
Ronilse Pereira de Aquino Torres (Geografia)
Trícia C. P. de Sant'ana (Ciências Biológicas)
Vanessa Santos Góes (Letras Português)

NÚCLEO DE MATERIAL DIDÁTICO

Hermeson Menezes (Coordenador)
Edvar Freire Caetano
Isabela Pinheiro Ewerton
Lucas Barros Oliveira

Neverton Correia da Silva
Nicolás Menezes Melo

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Cidade Universitária Prof. "José Aloísio de Campos"
Av. Marechal Rondon, s/n - Jardim Rosa Elze
CEP 49100-000 - São Cristóvão - SE
Fone(79) 2105 - 6600 - Fax(79) 2105- 6474

Sumário

AULA 1

Gases.....07

AULA 2

Determinação da constante universal dos gases R..... 25

AULA 3

Determinação da massa molar de um líquido volátil 35

AULA 4

Conceitos gerais da primeira lei da termodinâmica 45

AULA 5

Determinação do calor específico de metais 57

AULA 6

Calor de neutralização de ácidos e bases 71

AULA 7

Quantidades parciais molares 81

AULA 8

Diagrama de fases binário 95

AULA 9

Eletroquímica 105

AULA 10

Condutimetria 119

GASES

META

Conhecer um pouco da história e como as variáveis temperatura, pressão, volume e composição de gás interagem entre si.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
ver como se desenvolveu o pensamento químico sobre a matéria a partir dos estudos de gases e quais variáveis são importantes para descrevê-los chegando a equação dos gases ideais.

PRÉ-REQUISITO

Ter visto todo o conteúdo de Fundamentos de Química.



(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

INTRODUÇÃO

Nesta primeira aula sobre físico-química vamos introduzir os conceitos mais gerais da termodinâmica para nos aprofundarmos com o decorrer do semestre. Falaremos sobre a lei dos Gases, que são simplesmente expressões matemáticas que correlacionam variáveis, como pressão, temperatura, volume e composição, capazes de descrever o comportamento de um gás. Foi a partir do estudo de gases que a química teve os primeiros “*insights*” da separação do pensamento alquimista, predominante na época (1600).



Cobre e como reagente ácido nítrico formando gás de dióxido de nitrogênio.
(Fonte: <http://www.gettyimages.com>).

EQUAÇÕES DE ESTADO

Nos estudos das ciências exatas é muito comum se utilizar de equações matemáticas que nos ajudem a descrever um determinado sistema em estudo. Por isso, será comum a partir de agora todo o seu conhecimento de cálculo e álgebra para estudar química.

Para um dado material, esteja ele na forma sólida, líquida ou gasosa, seu volume (V) é determinado por seu número de mols (n), pressão (p) e temperatura (T) em que se encontra, conhecidos como grandezas do material. Podemos escrever então uma expressão matemática que relacione essas grandezas entre si; a esta relação matemática damos o nome de equação de estado e é simbolicamente expressa como:

$$V = V(n, p, T) \quad (\text{Eq.1})$$

Podemos interpretar a Eq. 1 da seguinte forma: o volume de um material é função de 3 variáveis (número de mols, pressão e temperatura). Assim, deve haver uma equação matemática que relacione essas três variáveis de modo a podermos determinar o volume do material.

Para o caso de líquidos e sólidos, as equações de estado podem ser muito complexas, apresentando formas diferentes de uma substância para a outra. Para os gases, em particular, a equação para baixas pressões é conhecida, e apresentam formas praticamente idênticas para todos os gases. Essa equação é simples e extremamente útil. Discutiremos mais adiante nesta aula.

PRESSÃO DOS GASES

Para determinarmos uma equação de estado dos gases é necessário medirmos a pressão, que nada mais é que a força por unidade de área exercida sobre as paredes do recipiente que o contem.

$$p = \frac{F}{A} \quad (\text{Eq.2})$$

Sendo p a pressão, F a força exercida sobre as paredes do recipiente e A a área desse recipiente.

Por exemplo, em um balão de festa cheio, o gás presente em seu interior empurra as paredes do balão com tal força que faz com que as paredes estiquem. Quanto maior a pressão agindo numa dada área, maior é a pressão. A origem da força exercida pelo gás é a incessante colisão das moléculas e/ou átomos nas paredes do recipiente. As colisões são tão numerosas que a força exercida permanece estacionária, ou seja, sem alterações, o qual resulta numa pressão também estacionária.

Curiosidade: Você já se perguntou por que a faca corta? O conceito de pressão nos permite entender muito dos fenômenos físicos que nos rodeiam. Por exemplo, para cortar um pedaço de tomate, utilizamos o lado afiado da faca (menor área de contato), pois, para uma mesma força, quanto menor a área, maior a pressão produzida. Logo, a pressão sobre o tomate será maior quanto mais afiada for a faca.



Figura 1: Ao usar uma faca, buscamos sempre o lado afiado, justamente para exercer a mesma força sobre uma área menor. (Fonte: <http://epicurious.blogs.com>).

A pressão dos gases é geralmente expressa em unidades de atmosfera, abreviado por atm, ou milímetros de mercúrio (mm Hg), mas no sistema internacional de unidades (SI – do inglês: International System of Units) utiliza-se o pascal (Pa) o qual é definido como 1 newton por metro quadrado.

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2} \quad (\text{Eq.3})$$

Na Tabela 1 estão algumas unidades de pressão e suas conversões

Tabela 1: Unidades de Pressão e algumas conversões.

Nome	Símbolo	Valor
Pascal	1 Pa	1 N m ⁻² , 9.8692×10 ⁻³ atm; 7.5006×10 ⁻³ torr
Atmosfera	1 atm	101325 Pa; 760 mm Hg
Milímetros de mercúrio	1 mm Hg	133.322 Pa; 1 torr; 1.3158×10 ⁻³ atm
Torr	1 torr	133.32 Pa; 1 mm Hg; 1.3158×10 ⁻³ atm

Uma maneira de medir a pressão atmosférica terrestre é pelo uso de um barômetro. Este instrumento pode medir a pressão exercida pela atmosfera usando água, ar ou mercúrio (Veja Figura 2). A versão original do

barômetro foi construída por Evangelista Torricelli, em 1643, que consiste de um tubo vertical de vidro, selado em uma das extremidades e preenchido de mercúrio, o qual a extremidade aberta fica em contato com um reservatório também contendo mercúrio. A pressão do ar sobre o reservatório é balanceada pela pressão atmosférica terrestre o qual empurra o peso da coluna de mercúrio acima do nível do reservatório. Quanto maior a pressão do ar, maior será a altura da coluna de mercúrio.

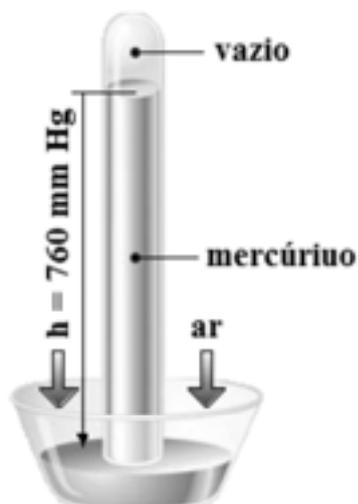


Figura 2: Exemplo de um barômetro de mercúrio.



Fig. 275. — Barômetro à coveite.

Figura 3: Tubo de Torricelli ou barômetro (do grego “baros”: peso e “metron”: medida), gravura retirada do livro de Camille Flammarion (1923): Fonte: <http://upload.wikimedia.org>.

Curiosidade: Evangelista Torricelli nasceu em Faenza, Itália, em 15 de outubro de 1608. Aos 19 anos iniciou seus estudos na Universidade de Roma e que anos depois veio a tornar-se professor. Em 1641 publicou seu primeiro livro. Suas obras mais importantes são o “Tratado do Movimento” e “Obras geométricas”. Apesar de uma vida relativamente curta, produziu importantes trabalhos na área física e matemática. Foi aluno de Galileu Galilei durante seus últimos três meses de vida. Faleceu em Florência, Itália, em 25 de outubro de 1647:



Figura 4: Gravura de Evangelista Torricelli (Fonte: <http://upload.wikimedia.org>).



ATIVIDADES

Calcule a pressão exercida por uma coluna preenchida por um líquido de densidade \tilde{n} (modelo de barômetro de Torricelli) e altura da coluna h . Derive uma equação para a pressão na base da coluna.

Resolução: Sabemos que $p = \frac{F}{A}$ e $F = m g$, sendo g a aceleração da gravidade. Precisamos saber a massa da coluna formada pelo líquido. A densidade \tilde{n} é dada por:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (Eq.4)$$

No entanto necessitamos saber o volume ocupado pelo líquido. Considerando a coluna tendo uma forma cilíndrica, escrevemos seu volume como sendo:

$$V = A h \quad (Eq.5)$$

Sendo h a altura da coluna preenchida pelo líquido e A a área da base da coluna. Assim, substituindo a Eq.5 na Eq.6, temos:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{A h} \quad (Eq.6)$$

Rearranjando a Eq. 6:

$$m = \rho A h \quad (\text{Eq.7})$$

De posse da Eq.7, podemos inseri-la na Equação da Força:

$$F = m g = \rho A h g \quad (\text{Eq.8})$$

E por fim podemos calcular a pressão exercida na base de uma coluna preenchida por um líquido de densidade ρ . Pela Eq.2:

$$p = \frac{F}{A} = \frac{\rho A h g}{A} = \rho h g \quad (\text{Eq.9})$$

Note que a pressão é independente da forma e área da coluna.

A LEI DOS GASES

LEI DE BOYLE (RELAÇÃO PRESSÃO-VOLUME)

A relação matemática existente entre a pressão e o volume de uma determinada quantidade de gás numa dada temperatura foi descoberta por Robert Boyle em 1662, agindo sob sugestão de John Townley, Boyle mediu o volume de uma dada quantidade de gás a uma dada pressão, em seguida mudou a pressão para medir o volume de novo. Ele obteve um conjunto de dados similar aos mostrados na **Tabela 2**. Após repetir o processo diversas vezes para diferentes gases ele concluiu que:

“A temperatura e composição constante, o volume de uma dada amostra de um gás é inversamente proporcional a sua pressão”. Esta afirmação é conhecida como Lei de Boyle.

Tabela 2: Típico conjunto de dados que ilustra a Lei de Boyle

Pressão (atm)	Volume (L)
4.0	2.0
2.0	4.0
1.0	8.0
0.5	16.0

O termo inversamente proporcional é uma afirmação da Lei de Boyle que significa que com o aumento da pressão, o volume se torna

menor pelo mesmo fator. Por exemplo, se a pressão é duplicada, o volume diminui pela metade; se a pressão aumenta em cinco vezes, o volume cai para 1/5 do valor inicial. Essa relação pode ser representada matematicamente por:

$$p = \frac{k_{T,n}}{V} \quad (T \text{ e } n \text{ constante}) \quad (\text{Eq.10})$$

sendo p a pressão, V o volume e k uma constante. Note que a constante k leva consigo os subíndices T e n , indicando que o processo ocorre temperatura e composição constante.



ATIVIDADES

Qual é o valor da constante $k_{T,n}$ para os dados presentes na Tabela 2 gerados a partir da expansão *isotérmica* de um gás?

Resposta: Para cada caso, multiplique a pressão observada pelo volume. Você verá que o valor será constante de 8,0 atm L. Assim a constante $k_{T,n}$ é 8,0 atm L.

COMENTÁRIO SOBRE AS ATIVIDADES

Se uma amostra de um gás a uma certa temperatura o produto pV é constante, então a mudança de pressão de um valor inicial p_1 para um valor final p_2 causará conseqüentemente uma mudança de volume de um valor inicial V_1 para um novo valor V_2 , de forma que podemos escrever matematicamente:

$$p_1 V_1 = k_{T,n}$$

$$p_2 V_2 = k_{T,n}$$

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad (\text{Eq.11})$$

Para exercícios envolvendo transformações isotérmicas, pode-se utilizar a Eq. 11 se tornando desnecessário resolver numericamente por $k_{T,n}$.

Auto teste: Uma amostra de 2 L de um gás sob pressão de 675 torr é comprimida a temperatura constante até que sua pressão atinja 925 torr. Qual é o seu novo volume?

Resp: 1,46 L

REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DE DADOS EXPERIMENTAIS

Frequentemente em trabalhos científicos é extremamente útil apresentar os dados experimentais na forma de um gráfico que permita imediata visualização das tendências gerais e suas relações. Outra vantagem de se representar graficamente um conjunto de dados em um gráfico é ser capaz de estimar valores para os pontos entre, e além, daqueles adquiridos de forma experimental. Por exemplo, na Figura 5 os dados presentes na Tabela 2 estão representados graficamente usando p como eixo vertical (normalmente conhecido por eixo y) e V como eixo horizontal (eixo x). Note que ao representar graficamente os valores experimentais é possível verificar que o decréscimo da pressão, a magnitude dos valores de volume aumentam. Além do mais, é possível obter valores intermediários de volume simplesmente lendo entre os pontos da curva e relacionando com o da pressão, é o que chamamos de interpolação.

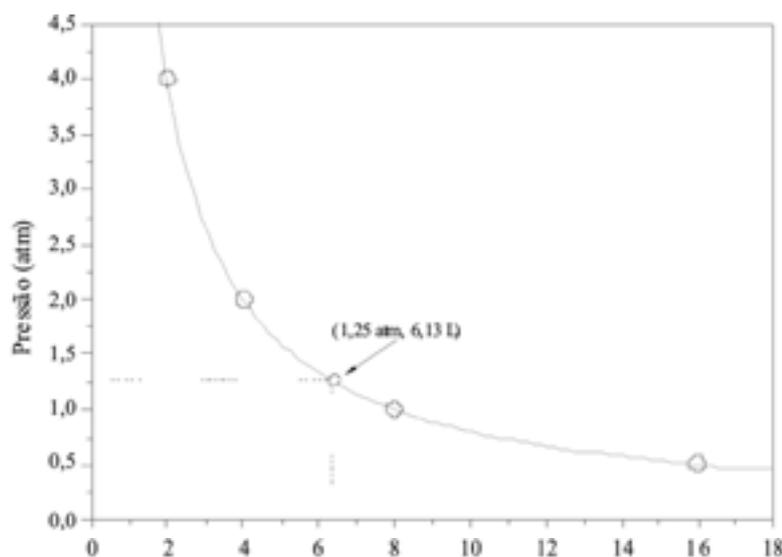


Figura 4: Gráfico de p - V para o conjunto de valores presente na Tabela 2.

A LEI DE CHARLES (RELAÇÃO VOLUME-TEMPERATURA)

O cientista francês Jacques Charles estabeleceu uma nova e importante propriedade dos gases. Ele estudou o efeito da temperatura na variação do volume de um gás, mantendo sua pressão constante. Se uma certa quantidade de um gás é aquecido em um recipiente de volume vari-

ável, como um pistão, o volume do gás aumentará. De modo contrário, resfriando um gás a pressão constante leva a uma diminuição do volume.

J.A.Charles observou que quando uma amostra de um gás é resfriada a pressão constante, seu volume diminui de $1/273$ vezes a cada grau Celsius que é resfriado. De modo inverso, quando a amostra é aquecida, ele se expande de $1/273$ vezes seu volume para cada grau Celsius. A mudança no volume com a temperatura de duas diferentes amostras de gás é mostrada na Figura 5.

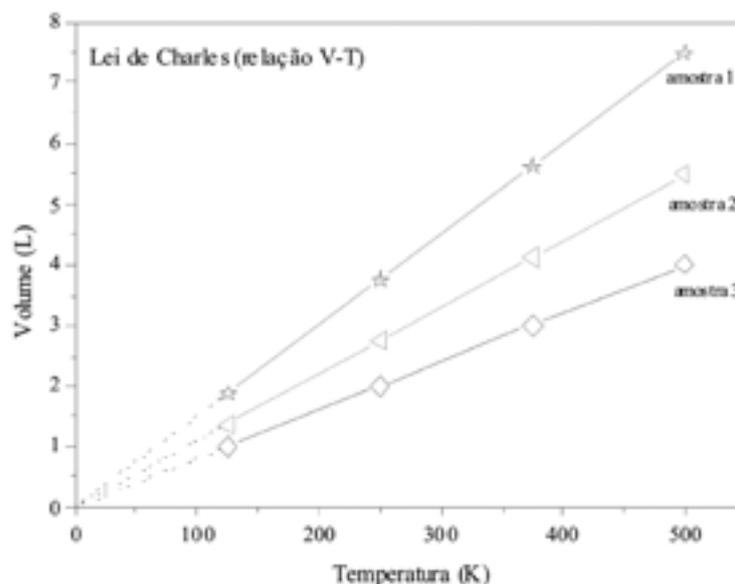


Figura 5: Gráfico de $V-T$ de 3 amostras de gás, ilustrando a Lei de Charles.

A identidade química do gás não tem influência na mudança do seu volume, tanto quanto o gás não se liquefaça no intervalo de temperaturas estudadas. Pode se ver pela Figura 6, que o volume do gás muda linearmente com a temperatura. Uma reta pode ser traçada através dos pontos. Se assumíssemos que o gás não se liquefaz a baixas temperaturas, cada amostra deveria ter um volume nulo -273 °C. É claro que para gases reais não se alcançaria nunca um volume nulo (gases se liquefazem quando alcançam temperaturas muito frias). No entanto, -273 K é a temperatura na qual o gás teria teoricamente um volume nulo. A temperatura de -273 K é considerada como o **zero absoluto** de temperatura. A escala de temperatura usando esta consideração foi chamada de **Escala Kelvin** ou **Escala Absoluta** de temperatura. Assim, podemos converter temperaturas em graus Celsius para Kelvin:

$$T \text{ (K)} = t \text{ (}^\circ\text{C)} + 273 \quad (\text{Eq.12})$$

sendo t a temperatura em graus Celsius.

Vale ressaltar que não se usa o símbolo de graus (°) para temperaturas em Kelvin, e a unidade é chamada apenas de kelvins.

O fato do volume do gás variar linearmente com a temperatura e o conceito de temperatura absoluta podem ser combinados para dar o enunciado conhecido como a Lei de Charles:

A pressão constante, o volume de uma amostra de gás é diretamente proporcional a sua temperatura absoluta.

Podemos expressar matematicamente da seguinte maneira:

$$V = k_{p,n} T \quad (\mathbf{p} \text{ e } \mathbf{n} \text{ constante}) \quad (\text{Eq. 13})$$

Note que a constante k leva consigo os subíndices p e n , indicando que o processo ocorre em temperatura e composição constante. Rearranjando a Eq. 13, podemos escrever:

$$k_{p,n} = \frac{V}{T} \quad (\text{Eq.14})$$

Uma vez que V/T é uma constante, a razão para uma amostra a um volume e temperatura é igual a mesma razão de qualquer outro volume e temperatura. (Veja a Tabela 3):

Tabela 3: Típico conjunto de dados que ilustra a Lei de Charles.

Volume V (L)	Temperatura T (K)	Temperatura θ (°C)	V/T (L/K)
1.0	125	-148	$-8.0 \cdot 10^{-3}$
2.0	250	-23	$-8.0 \cdot 10^{-3}$
3.0	375	102	$-8.0 \cdot 10^{-3}$
4.0	500	227	$-8.0 \cdot 10^{-3}$

ATIVIDADES

Uma amostra de gás de 22,5 L é aquecida a pressão constante de 291 K a 309 K, qual é seu volume final?

Pela Eq. 14, sabemos que a relação entre a temperatura e volume iniciais é:

$$k_{p,n} = \frac{V_1}{T_1} \quad (\text{Eq.15})$$

E temperatura e volume finais:

$$k_{p,n} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{Eq.16})$$



Podemos igualar as Eq.15 e Eq.16:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{Eq.17})$$

Agora, substituindo os valores, e resolvendo para V_2 :

$$\frac{22,5 \text{ mL}}{291 \text{ K}} = \frac{V_2}{309 \text{ K}};$$

$$V_2 = 23,9 \text{ mL}$$

Note que, como esperado, o volume da amostra aumentou de 22,5 mL para 23,9 mL.

A LEI DE AVOGADRO (RELAÇÃO VOLUME-NÚMERO DE MOLS)

A peça final da informação experimental que nós precisamos é que a uma dada pressão e temperatura, o volume molar, $V_m = V/n$, o volume por mol de moléculas de um gás é aproximadamente o mesmo, independente da identidade do gás. Esta observação implica que o volume de uma amostra de gás é proporcional a quantidade de moléculas (em mols) presente, e que a constante de proporcionalidade é independente da identidade do gás.

$$V = k_{p,T} n \quad (p \text{ e } T \text{ constante}) \quad (\text{Eq.18})$$

Esta conclusão é a forma moderna do Princípio de Avogadro, que diz que volumes iguais de gases a mesma temperatura e pressão contém o mesmo número de moléculas.

Para nossa conveniência, foi adotado condições padrões para nos referirmos aos conjuntos de dados experimentais. Para experimentos transcorridos a temperatura de 0 °C e 1 atm de pressão, chamamos de *condições normais de temperatura e pressão* (CNTP), e muito dos resultados apresentados em livros e artigos científicos são realizados nessas condições. O volume molar de um gás ideal nas CNTP é 22,41 mol L⁻¹.

AS LEIS COMBINADAS

De posse das 3 Leis dos gases apresentadas até o momento:

$$\text{Lei de Boyle: } V \propto \frac{1}{p}$$

$$\text{Lei de Charles: } V \propto T$$

$$\text{Lei de Avogrado: } V \propto n$$

As Equações podem ser combinadas em uma única expressão:

$$pV \propto nT \quad (\text{Eq.19})$$

Esta expressão está de acordo com as Leis de Charles, Boyle e Avogrado. E que a constante de proporcionalidade, o qual é experimentalmente encontrado para todos os gases é indicado por R e é chamado de *constante universal dos gases*, e independe da pressão, temperatura ou do número de mols contidos na amostra, resultando na expressão:

$$pV = nRT \quad (\text{Eq.20})$$

A Eq.20 é chamada de *Equação de Estado dos Gases Ideais* ou Perfeitos. É uma equação de estado aproximada de qualquer gás, e se torna extremamente exata com a diminuição da pressão, ou aumento da temperatura. Isto é, a equação é um exemplo de uma lei limite, uma lei que se torna válida com a diminuição da pressão, e é obedecida exatamente no limite de pressão nula ($p \rightarrow 0$). Uma substância hipotética que obedece a Eq. 20 para todas as pressões é chamado de *Gás Ideal* ou *Perfeito*. Na prática, a pressões normais ao nível do mar ($p \approx 100 \text{ kPa}$) são pequenas o suficiente para a maioria dos *Gases Reais* se comportar quase que perfeitamente.

Voltando a Eq.20 podemos ver a extensão na qual um gás real se afasta do comportamento ideal ao reordenar a equação do gás ideal:

$$\frac{pV}{RT} = n \quad (\text{Eq.21})$$

Para um mol de um *gás ideal* ($n = 1$), a quantidade de $\left(\frac{pV}{RT}\right)$ é igual a

1 para todas as pressões. Se representarmos graficamente $\left(\frac{pV}{RT}\right)$ por p ,

teremos uma reta com valor constante de 1 para qualquer intervalo de pressão. No entanto, os gases reais não se comportam idealmente a altas pressões ou baixas temperaturas. Veja Figura 7, para os gases H_2 , N_2 , CO_2 ou mesmo CH_4 , todos eles se afastam da idealidade assim que sua pressão aumenta. No entanto, a baixas pressões, o desvio da idealidade é menor e pode-se usar a equação dos gases ideais sem que seja gerado erros muito sérios.

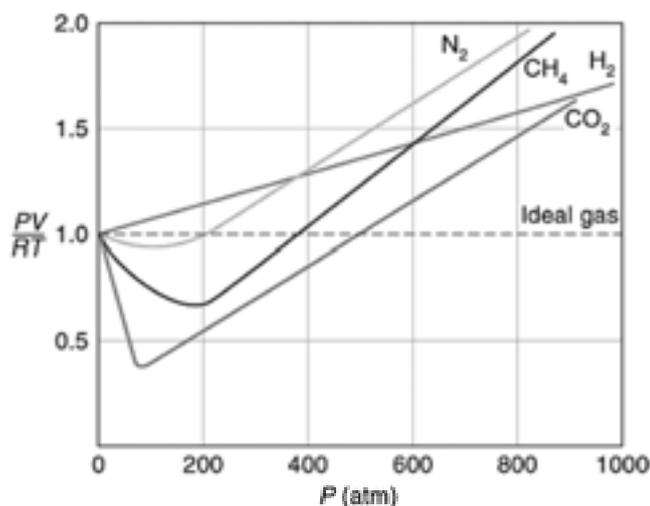


Figura 6: Gráfico de $\left(\frac{pV}{RT}\right)$ por p para ilustrar os desvios de idealidade dos gases reais.

OS GASES REAIS E A EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Quando nos referimos aos gases Ideais não nos preocupamos com o volume da molécula que compõe o gás nem tão pouco com as interações que podem ocorrer entre si. Essas duas características, quando ignoradas, levam a desvios como os vistos na Figura 7. Por isso muitos esforços foram feitos para se encontrar uma equação de estado que descrevesse o comportamento dos gases reais. O físico Holandês Johannes Diderik van der Waals propôs uma equação de estado levando em conta o tamanho e as forças de interações das moléculas constituintes do gás. A Equação é normalmente escrita como:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{a n^2}{V^2} \quad (Eq.22)$$

Esta equação é um exemplo excelente de uma expressão que pode ser obtida pelo pensamento científico sobre um problema matematicamente complicado, mas fisicamente simples. van der Waals identificou

que para um gás real a expressão dos Gases Ideais teria de ser corrigida para um volume finito ocupado pelas moléculas e por suas interações, introduziu 2 constantes **a** e **b** para fazer essas correções.

Na Equação de van der Waals, o volume é diminuído por um fator nb que explica o volume finito ocupado pelas moléculas. A constante **b** é uma medida do volume real ocupado por um mol de moléculas de gás. Sua unidade é $L \text{ mol}^{-1}$.

Já a pressão é diminuída pelo fator $\left(\frac{a n^2}{V^2}\right)$ que explica o fato das

forças intermoleculares aumentarem com o quadrado do número de moléculas. A magnitude de **a** reflete a força com que as moléculas se atraem. A constante **a** tem unidades de $L^2 \text{ atm mol}^{-2}$.

As constantes **a** e **b** possui valores positivos e são características individuais de cada gás Na Tabela 4 estão alguns valores dos coeficientes da Equação de van der Waals.

Analisando a Equação 22 podemos ver que ela se aproxima da Equação dos gases ideais assim que os valores das constantes **a** e **b** se aproximam de zero.

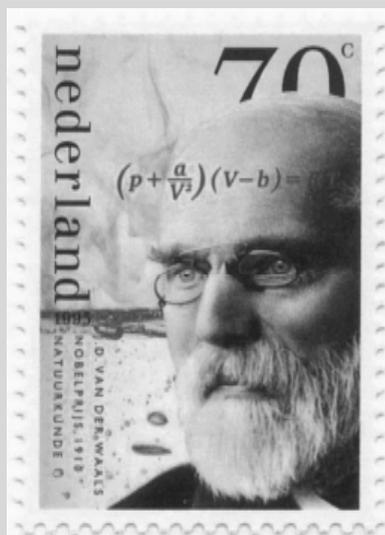


Figura 7: Selo comemorativo a Johannes Diderik van der Waals pela sua contribuição a ciência.

Johannes Diderik van der Waals, físico e matemático, nasceu em 23 de novembro de 1837 em Leyden, nos Países Baixos. Ficou famoso por seu trabalho com gases, o qual supôs que átomos e moléculas são reais, uma proposição que, em 1873, ainda era considerada uma ideia controversa. Mas sua derivação puramente teórica da equação de estado de um gás, levando o volume finito das partículas constituintes do gás e as possíveis interações entre si, foi suficiente para derivar a massa do átomo de hidrogênio. van der Waals serviu de grande influência para cientistas que viriam a seguir, como James Clerk Maxwell, Ludwig Boltzmann, and Willard Gibbs. Pelo seu trabalho, recebeu o prêmio Nobel de Física em 1910. Morreu em 8 de março de 1923 aos 85 anos em Amsterdã.



ATIVIDADES

Se 1,0 mol de um Gás Ideal estivesse confinado em um volume de 22,4 L a 0 °C, exerceria uma pressão de 1,0 atm. Use a Equação de van der Waals e os valores de **a** e **b** para estimar a pressão exercida por 1,0 mol de H_{2(g)} em 22,4 L a 0 °C. Dado: **a** = 0,244 L² atm mol⁻² e **b** = 0,027 L mol⁻¹.

Veja que a diferença entre usar a Equação dos Gases Ideais ou a de van der Waals, para o caso de baixas pressões é menor que 1%.

Auto-Teste: Calcule a pressão exercida por 1 mol de H₂S que se comporta como: (a) um gás ideal, e (b) um gás de van der Waals, nas seguintes condições: (i) a 273 K e 22,41 L e (ii) a 500_K em 150 cm³. Dados: coeficientes de van der Waals para **a** = 4,49 L² atm mol⁻² e **b** = 0,04287 L mol⁻¹. Discuta a diferença do uso das duas equações para o cálculo da pressão para as diferentes temperaturas.

Resp: para Gas Ideal: (i) 1 atm (ii) 273,33 atm. Para van der Waals (i) 0,99 atm e (ii) 183,16 atm.

Tabela 4: Coeficientes de van der Waals. (Fonte: *Physical Chemistry, P.W. Atkins, Oxford, 1994*).

	<i>a</i> (L ² atm mol ⁻²)	<i>b</i> (L mol ⁻¹)
Ar	1,363	3,219
CO ₂	3,640	4,267
H ₂	0,2476	2,661
H ₂ O	5,536	3,049
H ₂ S	4,490	4,287

CONCLUSÃO

Nesta Aula tivemos a oportunidade de conhecer a evolução das Leis dos Gases, suas limitações e consequências. Aprendemos a relacionar os dados experimentais em tabelas e como representá-los graficamente de forma a nos ajudar nas suas interpretações. Esse conhecimento nos será útil não apenas nesta disciplina, mas sim em todas as outras que virão no decorrer do curso. A partir de agora temos condições de nos aventurar em mais experimentos sem ser prejudicado pela falta de conhecimento dos conteúdos mínimos.

RESUMO

Foi possível ver, pelos conteúdos abordados na aula de hoje, o desenvolvimento das Leis dos gases até culminar na Equação de Estado que descreve um Gás Ideal. Vimos que esta equação possui suas limitações em altas pressões, mas que para o nosso propósito ela pode ser utilizada sem muita imprecisão para os gases reais. Também a partir da Equação dos Gases Ideais, podemos expandir sua complexidade considerando o volume finito das espécies que compõe o gás e suas interações, como visto na Equação de van der Waals representados pelos coeficientes a e b .

**PRÓXIMA AULA**

Na próxima aula veremos os conceitos gerais envolvidos nas leis dos Gases e como usá-los na determinação da constante geral dos gases (R).

**REFERÊNCIAS**

- PILLA, L. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1979.
- BALL, D. W. **Físico Química**, v. 1. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2005.
- ATKINS, P. W. **Physical Chemistry**. 6 ed. Oxford: Oxford University Press, 1998.
- _____. **Físico-Química e Fundamentos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora., 2003..