

AS PROPRIEDADES DOS GASES

METAS

Apresentar as propriedades dos gases;
explicitar as diferentes propriedades dos gases reais e dos gases perfeitos;

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá:
compreender as propriedades dos gases;
saber as expressões matemáticas simples que correlacionam as propriedades dos gases.

PRÉ-REQUISITOS

Compreender os conceitos de força e energia;
estar familiarizado com as unidades do si;
estequiometria das reações.



(Fonte: <http://4.bp.blogspot.com>)

INTRODUÇÃO

Nesta aula estudaremos as propriedades dos gases. Iniciaremos por uma descrição idealizada de um gás, a do gás perfeito, e vamos ver como é possível montar a respectiva equação de estado. Depois veremos como a relação obtida entre as propriedades do gás pode ser explicada pelo método cinético, que representa o gás como um conjunto de massas puntiformes em permanente movimento aleatório. Finalizando esta aula veremos a diferença entre as propriedades dos gases reais e as do gás perfeito e construiremos uma equação de estado que descreve essas propriedades.



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

A NATUREZA DOS GASES

Uma notável característica dos gases é que muitas de suas propriedades físicas são bastante similares, particularmente a pressões baixas. Como resultado, ao invés de termos que descrever as propriedades de cada gás individualmente, podemos descrever todos os gases simultaneamente. Logo, precisamos descobrir e descrever essas propriedades comuns a todos eles.

Um gás é o estado mais simples da matéria. É uma forma de matéria que enche qualquer recipiente que a contenha. São facilmente compressíveis e suas moléculas estão completamente separadas e em movimento caótico incessante.

O GÁS PERFEITO

Um gás pode ser convenientemente descrito como um conjunto de moléculas (ou átomos) em movimento permanente e aleatório, com velocidades que aumentam quando a temperatura se eleva. Um gás é diferente de um líquido por ter as moléculas muito separadas umas das outras, exceto nos instantes das colisões, que se movem em trajetórias que não são perturbadas por forças intermoleculares.

OS ESTADOS DOS GASES

O estado físico de uma amostra de substância se define por suas propriedades físicas; duas amostras de uma substância que têm as mesmas propriedades físicas estão no mesmo estado. O estado de um gás puro, por exemplo, fica definido pelos valores do volume que ocupa, V , da quantidade de substância (número de mols), n , da pressão, p , e da temperatura, T . Um grande número de observações experimentais tem demonstrado que basta determinar três destas variáveis para que seja também determinada a quarta. Isto é, cada gás é descrito por uma equação de estado. Ou seja, por uma equação que estabelece relação bem determinada entre as quatro variáveis. A forma geral de uma equação de estado é:

$$p = f(T, V, n) \quad (1)$$

Esta equação nos diz que se forem conhecidos os valores de n , T e V para uma amostra de certa substância, então é possível calcular a respectiva pressão. Cada substância é descrita por sua própria equação de estado, mas somente em certos casos particulares temos a forma explícita da equação. Exemplo importante de equação de estado é a do gás perfeito, que tem a forma:

$$p = (nRT)/V \quad (2)$$

onde R é uma constante.

a) Pressão

A pressão pode ser definida como o quociente de uma força pela área sobre a qual se aplica. Quanto maior for a força que atua sobre uma área, maior será a pressão. A origem da força exercida por um gás sobre uma superfície é devido a incessantes colisões das moléculas do gás com a superfície. As colisões são tão numerosas que exercem uma força praticamente constante sobre as paredes do recipiente que contém o gás e, portanto, uma pressão praticamente constante.

A unidade do sistema internacional de pressão é o pascal (Pa), que pode ser definido como 1 newton por metro quadrado:

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

Muitas outras unidades de pressão ainda são bastante usadas e aparecem na Tabela 1. A pressão de 10^5 Pa (1 bar) é a pressão padrão para se registrarem os valores de muitas propriedades.

Tabela 1. Unidades de pressão e seus fatores.

Nome	Símbolo	Valor
pascal	1 Pa	$1 \text{ N m}^{-2}, 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$
bar	1 bar	10^5 Pa
atmosfera	1 atm	101 325 Pa
torr	1 torr	$(101\,325/760)\text{Pa} = 133,32\dots\text{Pa}$
milímetro de mercúrio	1 mmHg	133,322...Pa
libra por polegada quadrada	1psi	6,894 757...kPa

Se dois gases estiverem num recipiente que tem uma partição móvel, como ilustrado na Figura 1, o gás com a pressão mais alta tenderá a comprimir o gás com a pressão mais baixa (Figuras 1a e 1c). A pressão do primeiro diminui à medida que ele se expande e a do segundo aumenta à medida em que é comprimido. Os dois devem atingir um estado em que as duas pressões são iguais e não há mais tendência de a partição se deslocar (Figura 1b). Esta igualdade de pressão sobre as duas faces da partição móvel (mais especificamente de um pistão) corresponde a um estado de equilíbrio mecânico entre os dois gases. O valor numérico da pressão de um gás é, portanto, indicação da condição de o vaso que contém o gás estar em equilíbrio mecânico com o outro gás, em outro vaso, separado do primeiro por um pistão móvel.

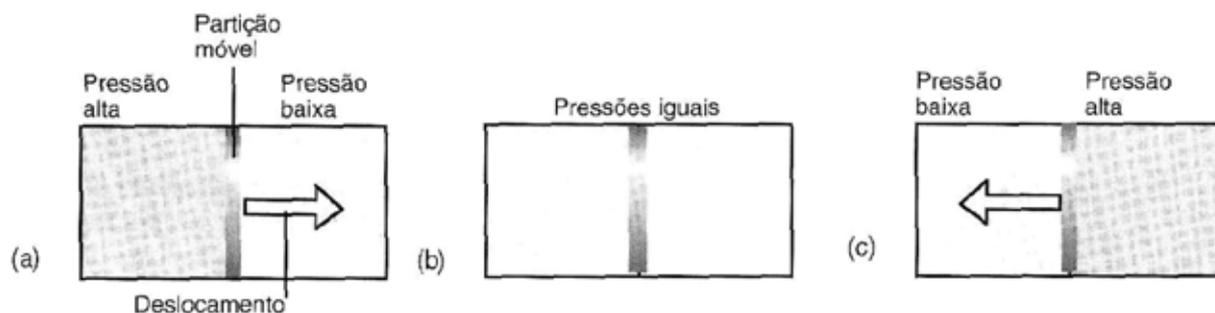


Figura 1. Uma partição móvel que separa duas regiões (Fonte: Atkins, 1999).

b) A medida da pressão

A pressão exercida pela atmosfera é medida por um barômetro. A versão original do barômetro (o qual foi inventado por Torricelli) era a de um tubo cheio de mercúrio, selado numa extremidade, mergulhado com outra extremidade aberta numa cuba também cheia de mercúrio como pode ser visualizado na Figura 2. Quando a coluna de mercúrio está em equilíbrio mecânico com a atmosfera, a pressão na base da coluna é igual à pressão atmosférica. Então, a altura da coluna de mercúrio é proporcional à pressão externa.

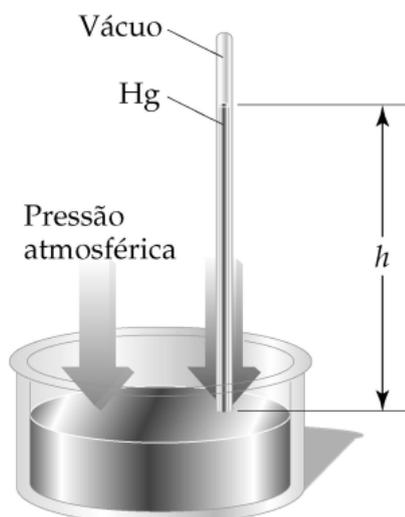


Figura 2. Barômetro de mercúrio (Fonte: Brown et al., 2005).

Exemplo 1: Suponha que a altura da coluna de mercúrio em um barômetro seja 760 mm. Dado que a densidade do mercúrio a 20° é $13,546 \text{ g cm}^{-3}$ (correspondendo a 13546 kg m^{-3}) e a aceleração da gravidade na superfície da terra é $9,80665 \text{ m s}^{-2}$, podemos concluir que a pressão atmosférica é:

$$P = \rho hg = (13546 \text{ kg m}^{-3}) \times (0,760 \text{ m}) \times (9,80665 \text{ m s}^{-2}).$$

$$P = 1,01 \times 10^5 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

A pressão de uma amostra de gás no interior de um vaso é medida com um manômetro como ilustrado na Figura 3. Na sua versão mais simples, um manômetro é um tubo em U cheio com um líquido pouco volátil (como por exemplo, óleo de silicone). Na Figura 3 (a) tem-se um manômetro de tubo fechado, onde a diferença de altura do líquido nos dois ramos é diretamente proporcional à pressão da amostra. Neste caso a pressão é ρgh (onde ρ é densidade do líquido que está dentro do tubo). A Figura 3 (b) mostra um manômetro de tubo aberto, onde neste caso a diferença de altura do líquido nos dois ramos é proporcional à diferença de pressão entre o gás e a atmosfera. A pressão da amostra gasosa (p) equilibra a pressão exercida pela coluna do líquido, a qual é igual a ρgh , considerando h a altura da coluna e p_{ex} a pressão externa. Se a outra boca do vaso estiver aberta para a atmosfera (como ilustrado na Figura 3b), a pressão da amostra será:

$$p = p_{ex} + \rho gh \quad (4)$$

Fica claro então que a pressão da amostra gasosa pode ser medida pela determinação da altura da coluna e pelo conhecimento da pressão externa. Técnicas semelhantes, porém mais complicadas, são usadas para se medir pressões muito baixas. Também existem técnicas para se evitarem as complicações provenientes da pressão do vapor do fluido manométrico.

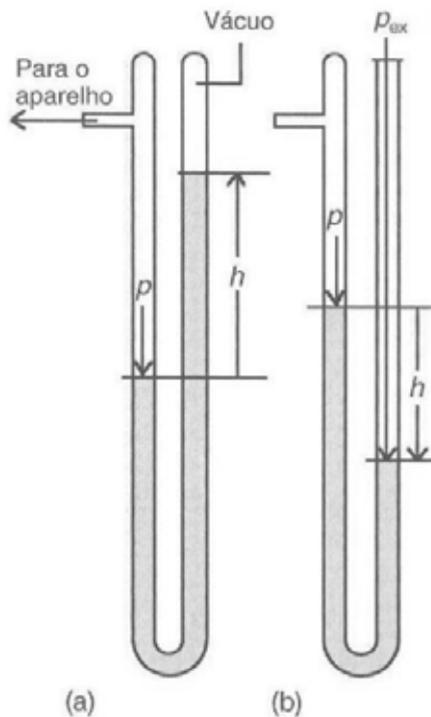


Figura 3. Dois tipos de manômetros para medição de pressão de amostra de gás (Fonte: Atkins, 1999).

c) Temperatura

O conceito de temperatura provém de observações que mostram ser possível a alteração do estado físico de uma amostra (por exemplo, uma alteração de volume) quando dois corpos estão em contato um com outro. Um exemplo disto é quando se mergulha um bastão de um metal ao rubro num balde com água. A mudança de estado pode ser interpretada também como o resultado do fluxo de energia, na forma de calor, entre dois corpos. A temperatura (T) é a propriedade que nos informa o sentido deste fluxo de energia. Se a energia passa de A para B quando os dois corpos estão em contato, dizemos que a temperatura de A é mais elevada do que a de B. Isto pode ser visualizado na Figura 4. Nesta Figura temos duas regiões separadas por uma fronteira diatérmica. Existe ainda a fronteira adiabática.

Uma fronteira é diatérmica (do grego: permeável ao calor) quando se observa mudança de estado em dois corpos a diferentes temperaturas postos em contato. Um vaso de metal, por exemplo, tem paredes diatérmicas. A fronteira é adiabática quando não há mudança de estado no contato de dois corpos a diferentes temperaturas. Nas Figuras 4 (a) e (c) temos a energia passando na forma de calor da região de temperatura elevada para a de temperatura mais baixa e na Figura 4 (b) temos uma condição de equilíbrio térmico entre as duas regiões (as temperaturas são iguais).

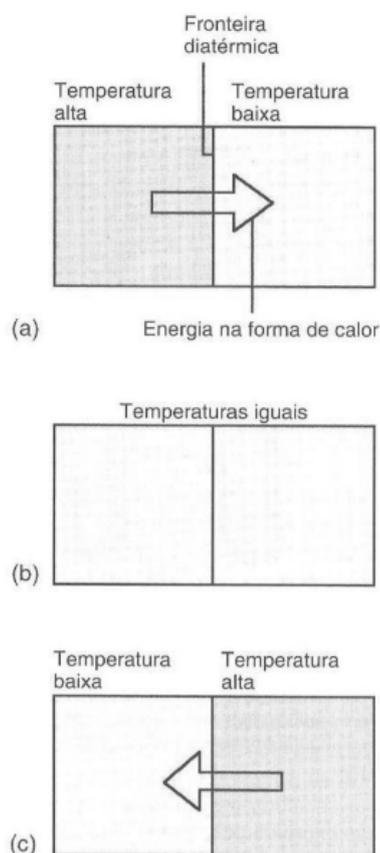


Figura 4. Duas regiões separadas por uma fronteira diatérmica (Fonte: Atkins, 1999).

A temperatura é a propriedade que nos diz se dois corpos estão em equilíbrio térmico se forem postos em contato através de fronteira diatérmica. O equilíbrio térmico é atingido quando não há qualquer mudança de estado nos dois corpos A e B em contato através de fronteiras diatérmicas. Vamos imaginar que um corpo A (como exemplo um bloco de ferro) está em equilíbrio com outro corpo B (como exemplo um bloco de cobre) e que B esteja em equilíbrio térmico com um terceiro corpo C (um vaso com água). Verifica-se experimentalmente que A e C também estão em equilíbrio térmico quando um é posto em contato com o outro (como ilustrado na Figura 5). Esta observação é resumida no seguinte enunciado geral:

A lei zero da termodinâmica: Se A está em equilíbrio térmico com B e se B está em equilíbrio térmico com C, então C também está em equilíbrio com A.

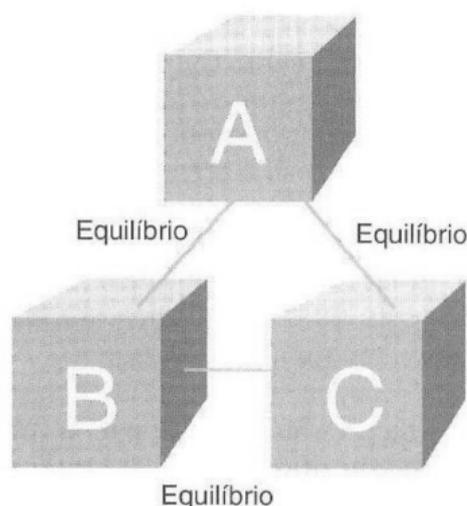


Figura 5. Experiência englobada na lei zero da termodinâmica (Fonte: Atkins, 1999).

A lei zero é a base do conceito de temperatura e justifica o uso dos termômetros como instrumentos de medida de temperatura. Imaginemos que B seja um capilar de vidro parcialmente cheio de mercúrio. Quando A estiver em contato com B, a coluna de mercúrio no capilar terá um certo comprimento. De acordo com a lei zero da termodinâmica, se a coluna de mercúrio em B tiver este mesmo comprimento quando o capilar estiver em contato com outro corpo C, podemos prever que não haverá mudança de estado em A ou em C quando os dois estiverem em contato através de fronteira diatérmica. Além disso, podemos usar o comprimento da coluna de mercúrio como medida das temperaturas de A e C.

Na escala de temperatura termodinâmica, as temperaturas são simbolizadas por T e normalmente dadas em kelvins, K. A escala termodinâmica e Celsius estão relacionadas pela expressão exata:

$$T \text{ (K)} = T \text{ (}^\circ\text{C)} + 273,15 \quad (5)$$

Essa expressão é a definição da escala Celsius em termos da escala Kelvin, mais fundamental.

Exemplo 2: Expressar $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ como temperatura em kelvins.

A expressão para transformar a temperatura de $25,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ para kelvin foi mostrada na equação 5. Fazendo as devidas substituições, temos: $T\text{ (K)} = 25,0\text{ }^{\circ}\text{C} + 273,15 = 298,15$

AS LEIS DOS GASES

A equação de estado de um gás a baixa pressão foi elaborada pela combinação de várias leis empíricas. Examinaremos essas leis a seguir e depois mostraremos como se combinam na equação de estado $pV = nRT$.

a) As leis empíricas dos gases

As primeiras medidas confiáveis das propriedades dos gases foram feitas pelo químico britânico Robert Boyle em 1662, quando ele estudou o efeito da pressão de um gás sobre o volume de uma quantidade fixa de gás a temperatura constante.

Boyle conduziu os experimentos utilizando um tubo longo de vidro moldado em forma de J, com o lado menor lacrado (Figura 6). Ele então verteu mercúrio no tubo, prendendo o ar no lado menor do J. Quanto mais mercúrio ele adicionava, mais o gás era comprimido. Boyle então concluiu que o volume de uma quantidade fixa de gás diminui quando a pressão sobre ele aumenta. Em 6a o volume de um gás preso no tubo em J é 60 mL quando a pressão do gás for 760 torr. Quando se adiciona mais mercúrio, como mostrado em 6b, o gás preso é comprimido. O volume é 30 mL quando sua pressão total for 1,520 torr, correspondendo à pressão atmosférica mais a pressão exercida pela coluna de 760 mm de mercúrio.

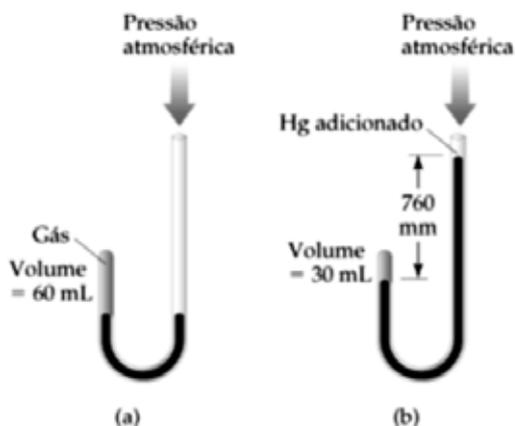


Figura 6. Ilustração do experimento de Boyle (Fonte: Brown et al., 2005).

Um gráfico desta dependência é mostrado na Figura 7 (a). Esta curva mostrada é chamada de isoterma, que é um termo geral para um gráfico que mostra a variação de uma propriedade a temperatura constante. Outra representação gráfica, com a pressão contra o inverso do volume aparece na Figura 7 (b). A implicação deste resultado é que a pressão e o volume de uma quantidade fixa de gás, a temperatura constante estão relacionados por:

$$pV = \text{constante} \quad (6)$$

Esta relação é a lei de Boyle: a temperatura constante, a pressão de uma amostra de gás é inversamente proporcional ao seu volume e, é óbvio, o volume da amostra é inversamente proporcional à pressão:

$$p \propto 1/V \quad \text{e} \quad V \propto 1/p \quad (7)$$

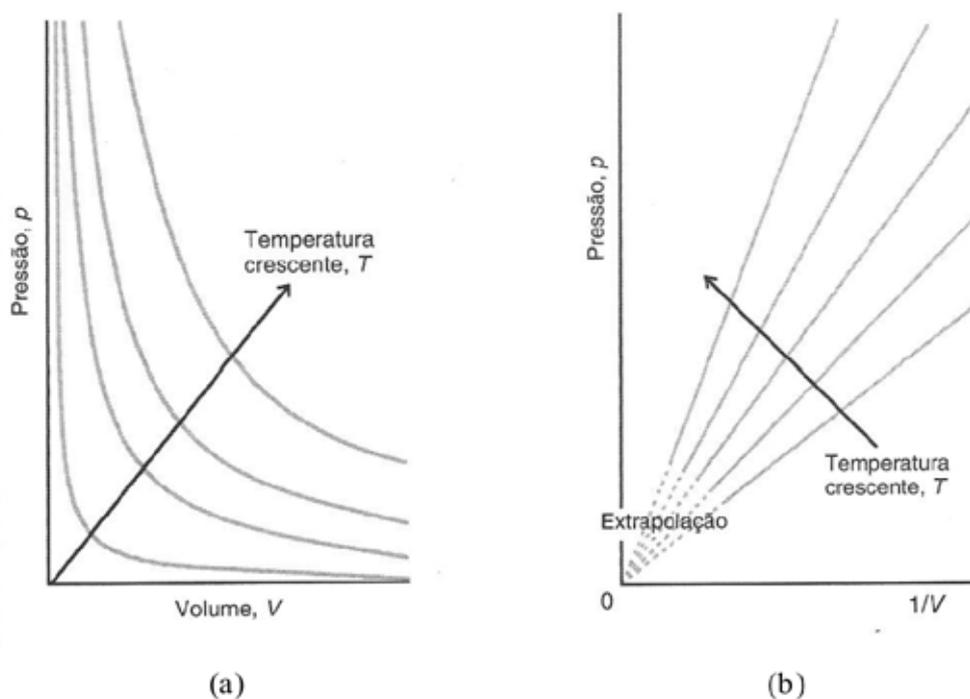


Figura 7. (a) Dependência entre a pressão e o volume de uma quantidade fixa de gás perfeito a temperatura constante e (b) entre a pressão e o $1/V$ (Fonte: Atkins, 1999).

Muitas experiências têm mostrado que a lei de Boyle só é válida nos limites das pressões baixas, e, dessa maneira, os gases reais no limite de baixas pressões (quando a pressão tende a zero) se comportarão segundo a lei de Boyle, por isso é chamada de lei limite. A lei de Boyle por isto é uma lei limite, pois ela só é válida num certo limite (no caso quando $p \rightarrow 0$).

A explicação molecular da lei de Boyle pode ser entendida facilmente: se uma amostra de gás for comprimida à metade de seu volume, atingirão as paredes, num certo intervalo de tempo, duas vezes mais moléculas do que antes de compressão. Logo, a força média sobre as paredes fica do-

brada. Assim, quando o volume for reduzido à metade, a pressão do gás fica duplicada, e $p \times V$ é uma constante. A razão de a lei de Boyle se aplicar a todos os gases independentemente das respectivas identidades químicas (desde que a pressão seja baixa) é que em pressões baixas as moléculas estão muito afastadas umas das outras e, em média, uma não exerce influência sobre outra; as respectivas trajetórias são, então, independentes.

Exemplo 3: digamos que, quando você empurra o pistão de uma bomba de bicicleta, o volume dentro da bomba diminui de aproximadamente 100 cm³ para 20 cm³ antes do ar comprimido fluir para o pneu. Suponha que a compressão seja isotérmica; calcule a pressão do ar comprimido na bomba, dada uma pressão inicial de 1,00 atm.

Como a pressão é inversamente proporcional ao volume podemos escrever:

$$\begin{aligned}
 PV &= \text{constante}, & P_1V_1 &= \text{constante} & (\text{inicial}) \\
 & & P_2V_2 &= \text{constante} & (\text{final}) \\
 & & & & P_1V_1 &= P_2V_2 \\
 & & & & P_2/P_1 &= V_1/V_2 \\
 P_1 &= 1,00 \text{ atm}; V_1 = 100 \text{ cm}^3; V_2 = 20 \text{ cm}^3. \\
 P_2/1,00 \text{ atm} &= 100 \text{ cm}^3/20 \text{ cm}^3 \\
 P_2 &= 5 \times 1,00 \text{ atm} \therefore \\
 P_2 &= 5,00 \text{ atm}
 \end{aligned}$$

O cientista francês Jacques Charles elucidou outra importante propriedade dos gases ao estudar o efeito da temperatura sobre o volume de uma amostra mantida a pressão constante. Descobriu então que o volume cresce linearmente com a temperatura qualquer que fosse a natureza do gás, desde que a pressão fosse baixa. Estabeleceu então que:

$$V = \text{constante} \times T \text{ (K)} \quad (8)$$

A variação linear do volume com a temperatura dada por esta expressão pode ser visto na Figura 8.

As retas são isobáricas, isto é, curvas, que dão a variação de uma propriedade à pressão constante.

A Eq. 8 sugere que o volume de qualquer amostra de gás seria nulo se $T = -273^\circ\text{C}$, e que essa temperatura, -273°C , seria um zero natural da escala fundamental de temperatura. Já comentamos que a escala com o 0 a $-273,15^\circ\text{C}$ é equivalente à escala de temperatura termodinâmica imaginada por Kelvin, e então a lei de Charles pode escrever-se

$$V = \text{constante} \times T \quad (9)$$

Outra versão da lei de Charles diz: a relação da pressão em função da temperatura que dá a pressão de uma amostra de gás em função da temperatura, sendo o volume constante é:

$$p = \text{constante} \times T \quad (10)$$

Esta versão da lei mostra que a pressão de um gás tende a zero quando sua temperatura tende a zero (Figura 8).

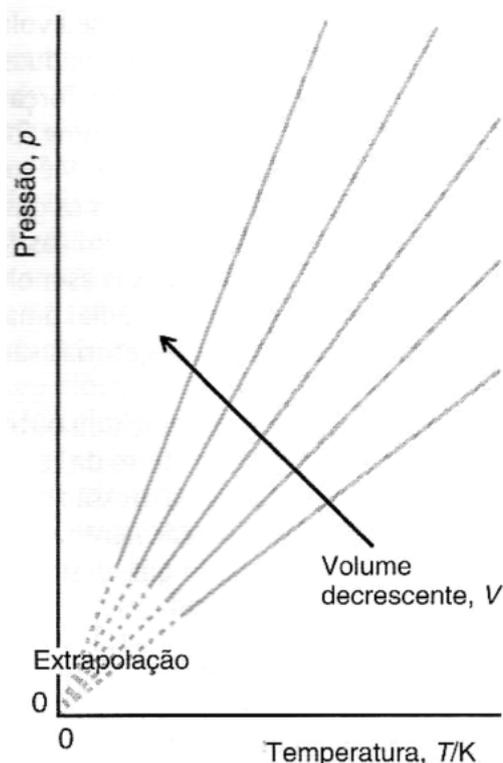


Figura 8. Dependência entre a pressão e a temperatura, as retas extrapoladas encontram-se em $T = 0$ (Fonte: Atkins, 1999).

A explicação da lei de Charles está no aumento da velocidade média das moléculas do gás quando se eleva a temperatura. As moléculas então colidem com as paredes do vaso com mais frequência e também com maior impacto. Por isso, exercem maior pressão sobre as paredes. Um problema que deixamos em aberto é o de explicar por que a dependência entre a pressão e a temperatura tem uma forma tão simples.

Para explicar o efeito da temperatura na pressão de um gás, precisamos acrescentar uma característica nova ao nosso modelo molecular: quando a temperatura de um gás é elevada, a velocidade média das moléculas aumenta. Como resultado deste aumento na velocidade, cada molécula choca-se mais frequentemente com as paredes e com maior força. Portanto, o gás exerce uma maior pressão quando a temperatura é elevada a volume constante. Podemos usar este mesmo modelo para explicar o efeito da temperatura no

volume de um gás. Para manter a pressão constante, as paredes precisam se movimentar e aumentar o volume disponível para o gás.

Uma terceira contribuição para nossa compreensão dos gases foi feita pelo cientista Amedeo Avogadro. O volume molar, V_m , de uma substância é o volume que ela ocupa por mol de moléculas. Logo, se V é o volume de uma amostra e n é o número de mols de moléculas que a amostra contém, o volume molar é:

$$V_m = V/n \quad (11)$$

Resultados de dados experimentais sugerem que sob as mesmas condições de temperatura e pressão, um determinado número de moléculas de gás ocupa o mesmo volume independentemente da sua identidade química. Esta observação é conhecida como princípio de Avogadro. Da equação 11 podemos re-escrever:

$$V = n V_m$$

Como V_m é uma constante a temperatura e pressão constantes, essa expressão nos diz que dobrando o número de mols de moléculas a temperatura e pressão constantes, dobra o volume ocupado pelo gás.

b) A lei dos gases perfeitos

As leis empíricas traduzidas pelas equações 6 a 11 podem ser combinadas numa única expressão:

$$pV = \text{constante} \times nT$$

Esta expressão traduz a lei de Boyle ($pV = \text{constante}$) quando n e T são constantes; as duas fórmulas da lei de Charles ($p \propto T$ e $V \propto T$) quando n e V , ou n e p , são constantes, e também o princípio de Avogadro ($V \propto n$) quando p e T são constantes. A constante de proporcionalidade, que se mede experimentalmente para todos os gases, é simbolizada por R e é a constante dos gases perfeitos (compactamente a constante dos gases). Com esta notação a expressão anterior fica

$$pV = nRT \quad (12)$$

e é a equação dos gases perfeitos (também equação dos gases ideais). É uma equação de estado aproximada para qualquer gás e fica cada vez mais exata à medida que a pressão do gás tende a zero. Um gás que obedece a equação 12, exatamente, em quaisquer condições é um gás perfeito (ou gás ideal). Um gás real, isto é, um gás que se manipula e observa, tem o

comportamento tanto mais semelhante ao de um gás perfeito quanto mais baixa for a pressão e é exatamente descrito pela equação 12 no limite $p \rightarrow 0$. A constante dos gases R pode ser determinada experimentalmente pela medida dos parâmetros do segundo membro da igualdade $R = pV/nT$, de uma amostra de 1 mol de gás no limite da pressão nula (para se ter a garantia do comportamento ideal). Porém, há métodos mais exatos, como o da medida da velocidade do som num gás à pressão baixa e extrapolação dos resultados à pressão nula. Os valores de R em diversas unidades estão na Tabela 2.

A equação do gás perfeito tem muita importância na físico-química, pois é aproveitada para deduzir grande variedade de relações que se usam na termodinâmica. Tem também significativa importância prática para o cálculo das propriedades de um gás em diversas condições. Por exemplo, o volume molar de um gás perfeito nas condições normais ambientes de temperatura e pressão (CNTP), isto é 298,15 K e 1 bar (exatamente 10^5 Pa) é fácil calcular por $V_m = RT/p$ e vale $24,790 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Uma definição mais antiga de CNTP era 0°C e 1 atm, e nestas condições o volume molar de um gás perfeito é $22,414 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Tabela 2. A constante dos gases perfeitos em várias unidades.

R
$8,31451 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$8,20578 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$8,31451 \times 10^{-2} \text{ L bar K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$8,31451 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$62,364 \text{ L torr K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$1,98722 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Exemplo 4. Aplicação da equação do gás perfeito: num certo processo industrial, o nitrogênio é aquecido a 500 K num vaso de volume constante. Se o gás entra no vaso a 100 atm e 300 K, qual a sua pressão na temperatura de trabalho, se o seu comportamento fosse o de gás perfeito?

Resposta: os dados conhecidos e desconhecidos estão mostrados na Tabela abaixo.

	n	p	V	T
Inicial	Constante	100	Constante	300
Final	Constante	?	Constante	500

Esperamos que a pressão final seja maior que a inicial, pois a temperatura se eleva. Além disso, como a pressão é proporcional à temperatura, podemos dizer que a pressão aumentará por um fator T_2/T_1 , onde T_1 é a

temperatura inicial e T_2 a temperatura final. Com formalismo mais apurado, podemos usar a equação dos gases perfeitos da seguinte forma, quando a quantidade de gás for constante. Primeiro, escreveremos a equação 12 para as condições iniciais e finais:

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = nR \quad \frac{p_2 V_2}{T_2} = nR$$

Como n (neste problema) e R são constantes, vem

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$

Qualquer das coordenadas (neste exemplo o volume) que permanecer constante pode ser cancelada, e os dados disponíveis entram na expressão simplificada.

Logo, o cancelamento do volume (pois $V_1 = V_2$) em cada membro da expressão leva a

$$\frac{p_1}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$$

que pode ser reordenada em

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1} \times p_1$$

A substituição dos dados leva a

$$p_2 = \frac{500K}{300K} \times (100 \text{ atm}) = 167 \text{ atm}$$

A experiência mostra que a pressão é, na realidade, 183 atm, nas condições mencionadas. A hipótese de o gás ser perfeito leva a erro de 10%. A expressão $p_1 V_1 / T_1 = p_2 V_2 / T_2$ é a forma reduzida da lei dos gases ideais.

c) As misturas de gases

Muitos dos gases que encontramos são na verdade misturas de gases, por exemplo, a atmosfera é uma mistura de nitrogênio, oxigênio, argônio, gás carbônico e outros. Entretanto, este feito não interfere muito no nosso modelo de gases. Pelo menos a baixas pressões, uma mistura de gases que não reagem entre si comporta-se como um gás único puro.

O problema que aparece ao se tratar uma mistura gasosa é o de determinar a contribuição que cada componente da mistura traz para a pressão total da amostra. No século XIX, John Dalton fez muitas observações e

proporcionou uma resposta condensada na forma de lei (a qual ficou conhecida como lei de Dalton):

“A pressão exercida por uma mistura de gases ideais é a soma das pressões parciais dos gases”.

A pressão parcial de um gás perfeito numa mistura é a pressão que o gás exerceria se ocupasse, sozinho, todo o volume da mistura. Por exemplo, se uma certa quantidade de H_2 exerce uma pressão de 25 kPa quando presente, sozinho num vaso, e uma outra quantidade de N_2 exerce uma pressão de 80 kPa quando presente, sozinho, no mesmo vaso e na mesma temperatura, então a pressão total da mistura quando os dois gases estiverem reunidos é igual à soma das pressões parciais, isto é, 105 kPa (na hipótese, é claro, de a mistura ser perfeita e de os seus componentes serem perfeitos). De modo mais geral, se a pressão parcial de um gás perfeito A for p_A , e a de outro gás perfeito for p_B , etc., a pressão total, quando todos os gases ocuparem o mesmo vaso, tudo numa mesma temperatura, será

$$p = p_A + p_B + \dots \quad (13)$$

onde para cada gás (chamando-se de J) se tem

$$p_J = \frac{n_J RT}{V} \quad (14)$$

Exemplo 5. Aplicação da Lei de Dalton: um vaso de volume 10,0L contém 1,00 mol de N_2 e 3,00 mol de H_2 a 298 K. Qual a pressão total, em atmosfera, na hipótese de cada gás e a mistura terem comportamento perfeito? Resposta: das equações 13 e 14, temos que a pressão total quando os dois gases A e B ocupam o mesmo vaso é

$$p = p_A + p_B = (n_A + n_B) \frac{RT}{V}$$

Para ter a resposta em atmosfera usaremos $R = 8,206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Nas condições mencionadas

$$p = (1,00 \text{ mol} + 3,00 \text{ mol}) \times \frac{(8,206 \times 10^{-2} \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(298\text{K})}{10,0 \text{ L}} = 9,78 \text{ atm}$$

d) Frações molares e pressões parciais

Podemos discutir com mais propriedade as misturas gasosas de gases reais pela introdução da fração molar de cada componente J. A fração molar, x_J , é a fração de moles de J no total de moles, n_t , da amostra:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad n = n_A + n_B + \dots \quad (15)$$

Quando não há moléculas de J, $x_J = 0$; quando somente moléculas de J estão presentes, $x_J = 1$. Uma mistura de 1,0 mol de N_2 e 3,0 moles de H_2 , com 4,0 moles de moléculas total, tem a fração molar de N_2 igual a 0,25 e a do H_2 igual a 0,75. Pela definição de x_J , qualquer que seja a composição da mistura,

$$x_A + x_B + \dots = 1 \quad (16)$$

Agora, definimos a pressão parcial, p_J , de um gás J numa mistura (de qualquer gás, não necessariamente de um gás perfeito) como

$$p_J = x_J p \quad (17)$$

onde p , é a pressão total da mistura. Somente no caso de mistura perfeita de gases perfeitos podemos igualar p_J à pressão que o gás J exerceria se estivesse sozinho ocupando o volume total da mistura e calcular a pressão parcial pela equação 14.

Vem das equações 16 e 17 que a soma das pressões parciais é igual à pressão total:

$$p_A + p_B + \dots = (x_A + x_B + \dots)p = p \quad (18)$$

Esta relação é verdadeira para gases reais e gases perfeitos.

Exemplo 6. Cálculo de pressões parciais: a porcentagem ponderal (isto é, em massa) do ar seco, ao nível do mar, é aproximadamente 75,5% de N_2 , 23,2% de O_2 , 1,3% de Ar. Qual a pressão parcial de cada componente quando a pressão total é igual a 1 atm?

Resposta: Esperamos que a espécies químicas com frações molares grandes tenham, proporcionalmente, pressões parciais também grandes. As pressões parciais estão definidas pela equação 17. Para usar essa equação, precisamos das frações molares dos componentes. Ora, para calcular as frações molares, que foram definidas pela equação 15, lembramo-nos de que o número de moles de J, cada qual com a massa molar M_J , numa amostra de massa m_J , é simplesmente $n_J = m_J/M_J$. As frações molares são independentes da massa total da amostra (grandezas intensivas), e então podemos escolher, para o cálculo, uma amostra de 100g (o que simplifica a conversão das percentagens ponderais).

Os números de moles de cada tipo de molécula presente em 100 g de ar são

$$\begin{aligned} n(N_2) &= \frac{(100 \text{ g}) \times 0,755}{28,02 \text{ g mol}^{-1}} = 2,69 \text{ mol} \\ n(O_2) &= \frac{(100 \text{ g}) \times 0,232}{32,00 \text{ g mol}^{-1}} = 0,725 \text{ mol} \\ n(Ar) &= \frac{(100 \text{ g}) \times 0,013}{39,95 \text{ g mol}^{-1}} = 0,033 \text{ mol} \end{aligned}$$

Como a soma destes moles é $n = 3,45$, as frações molares e as pressões parciais (calculadas pelo produto de cada fração molar pela pressão total, 1 atm) são as seguintes:

	N ₂	O ₂	Ar
Fração molar	0,780	0,210	0,0096
Pressão parcial/atm	0,780	0,210	0,0096

Não fizemos nenhuma hipótese sobre o comportamento do gás; as pressões parciais são dadas por $p_j = x_j p$ para qualquer gás.

O MODELO CINÉTICO DOS GASES

As propriedades de um gás perfeito explicam-se qualitativamente em termos de um modelo em que as moléculas do gás estão em permanente movimento caótico. Veremos agora como esta interpretação se exprime quantitativamente em termos do modelo cinético dos gases, no qual se admite que a única contribuição à energia do gás provém das energias cinéticas das moléculas (isto é, a energia potencial associada às interações moleculares proporciona contribuição desprezível para a energia total do gás). O modelo cinético dos gases é um dos modelos mais notáveis – e sem dúvida um dos mais bonitos – da físico-química, pois a partir de conjunto de hipóteses simples muito gerais é possível deduzir conclusões quantitativas importantes. O modelo cinético dos gases parte de três hipóteses:

1. O gás é constituído por moléculas de massa m em movimento aleatório incessante;
2. O tamanho das moléculas é desprezível, entendendo-se por isso que os diâmetros moleculares são muito menores do que a distância média percorrida pelas moléculas entre duas colisões sucessivas;
3. As moléculas não interagem umas com as outras, exceto quando em contato, nas colisões perfeitamente elásticas.

Uma colisão é elástica quando não excita modos internos dos movimentos moleculares; neste tipo de colisão a energia de translação se conserva (isto é, permanece constante).

A partir destas hipóteses muito simples deduz-se que a pressão e o volume dos gases estão relacionados pela seguinte expressão:

$$pV = \frac{1}{3}nMc^2 \quad (19)$$

onde $M = mN_A$ é a massa molar das moléculas e c a velocidade média quadrática das moléculas, isto é, a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades v das moléculas:

$$c = \langle v^2 \rangle^{1/2} \quad (20)$$

A equação 19 é um dos resultados-chave do modelo cinético. Vemos, por ela, que se a velocidade média quadrática das moléculas depender somente da temperatura, então a temperatura constante teremos:

$$pV = \text{constante}$$

que é exatamente o significado da lei de Boyle.

a) Velocidades das moléculas

Para que a equação 19 coincida exatamente com a equação de estado de um gás perfeito, o seu segundo membro deve ser igual a nRT . Portanto, a velocidade média quadrática das moléculas de um gás à temperatura T é dada pela expressão:

$$c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2} \quad (21)$$

Podemos concluir que a velocidade média quadrática das moléculas do gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar. Assim, quanto mais alta for a temperatura, mais rápida, em média, se moverão as moléculas. E também, a uma certa temperatura, as moléculas mais pesadas se deslocarão, em média, mais lentamente do que as moléculas mais leves. As ondas sonoras são ondas de pressão, e para que se propaguem num gás as moléculas têm que se deslocar a fim de formarem regiões de pressão alta e de pressão baixa. Portanto, é razoável esperar que as velocidades médias quadráticas das moléculas sejam comparáveis à velocidade do som no ar (340 m s^{-1}).

Exemplo 7. A massa molar do CO_2 é $44,01 \text{ g mol}^{-1}$. Portanto vem da equação 21 que, a 298 K ,

$$c = \left(\frac{(3 \times 8,3145 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}) \times (298 \text{ K})}{44,01 \times 10^{-3} \text{ kg mol}^{-1}} \right)^{1/2} = 411 \text{ m s}^{-1}$$

Neste cálculo usamos as unidades SI para a constante R e também a definição $1\text{J} = 1 \text{ kg m}^2\text{s}^{-2}$.

OS GASES REAIS

Os gases reais não cumprem exatamente a lei dos gases perfeitos. Os desvios são especialmente notáveis nas pressões elevadas e nas temperaturas baixas, especialmente quando o gás está a ponto de se condensar num líquido.

Os gases reais exibem desvios em relação à lei dos gases perfeitos em virtude das interações moleculares. As forças repulsivas entre as moléculas contribuem para expansões e as atrativas para compressões.

As forças repulsivas são notáveis exclusivamente quando as moléculas estão quase em contato; são interações de curto alcance, mesmo numa escala medida em diâmetros moleculares (Figura 9).

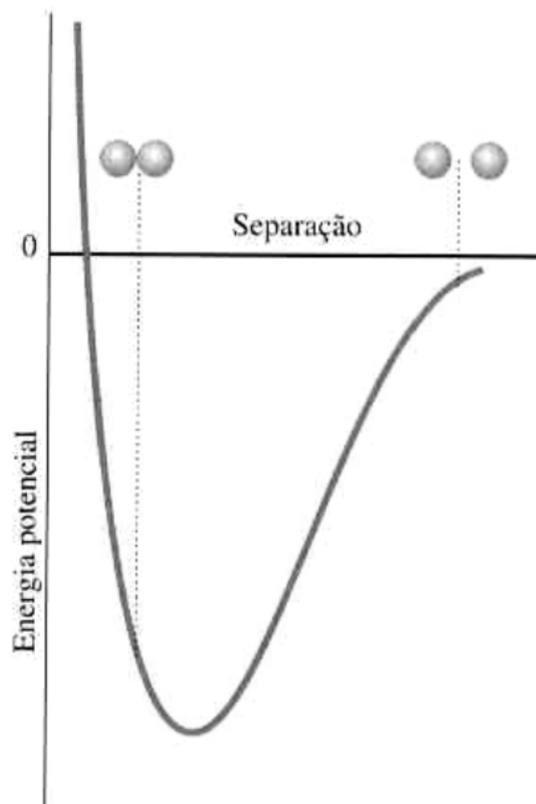


Figura 9. Variação da energia potencial de duas moléculas em função da distância entre ambas (Fonte: Brown et al., 2005).

Em virtude de serem interações de curto alcance, as repulsões só se tornam significativas quando as moléculas estiverem, em média, umas próximas às outras. É assim no caso de um gás sob pressão elevada, em que um grande número de moléculas ocupa volume relativamente pequeno. Por outro lado, as forças intermoleculares atrativas têm alcance relativamente grande e se manifestam à distância de diversos diâmetros moleculares. São importantes quando as moléculas, bastante próximas umas das outras, estão quase se tocando (nas separações intermediárias, Figura 9); não efetivas quando as moléculas estão muito separadas (bem à direita na Figura 9). As forças intermoleculares também podem ser importantes quando a temperatura é tão baixa que as moléculas se movem muito lentamente e uma pode ser capturada por outra. Nas pressões baixas, quando a amostra do gás ocupa volume grande, as moléculas estão tão afastadas, em média, umas

das outras, que as forças intermoleculares têm influência insignificante e o gás comporta-se como perfeito. Nas pressões médias, quando as moléculas estão, em média, afastadas por alguns poucos diâmetros moleculares, as forças atrativas dominam as repulsivas. Neste caso, o gás é mais compressível que um gás perfeito, pois as forças contribuem para a aproximação das moléculas. Em pressões elevadas, quando as moléculas estão, em média, muito próximas umas das outras, as forças repulsivas dominam e o gás é menos compressível que um gás perfeito, em virtude da ação que tende a afastar as moléculas.

a) O fator de compressibilidade

Como sabemos que há atrações e repulsões entre as moléculas? Primeiro, os gases se condensam a líquidos quando resfriados ou comprimidos, assim suas moléculas têm de atrair-se entre si. Segundo, líquidos são muito difíceis de comprimir, assim deve haver poderosas forças se opondo a que as moléculas sejam confinadas a um pequeno volume.

Um modo de investigar as forças intermoleculares é medir o fator de compressibilidade, Z , o qual é definido como:

$$Z = \frac{PV_m}{RT}$$

Podemos obter algum conhecimento sobre o significado de Z notando que o volume molar de um gás ideal é RT/P . Assim, outro modo de expressar Z é como a relação do volume molar real do gás com o volume molar que teria um gás ideal na mesma pressão e temperatura.

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}}$$

O fator de compressibilidade de um gás perfeito é 1 em quaisquer condições. Portanto, desvios de Z em relação a 1 é um sinal de não-idealidade. A Figura 10 mostra a variação experimental de Z para vários gases.

Para um gás ideal $Z = 1$ em todas as pressões. É possível constatar que todos os gases reais divergem de $Z = 1$ quando a pressão é elevada. Alguns gases, como hidrogênio, têm $Z > 1$ para todas as pressões. Para estes gases, as repulsões são mais importantes que as atrações e o volume molar é maior que o esperado para um gás ideal porque as repulsões tendem a manter as moléculas separadas.

A maioria dos gases, como a amônia, tem $Z < 1$ a baixas pressões. Para estes gases, as atrações são mais importantes que as repulsões e o volume molar é menor que para um gás ideal porque atrações tendem a reunir moléculas. Em pressões altas, as forças repulsivas dominam e $Z > 1$ para todos os gases.

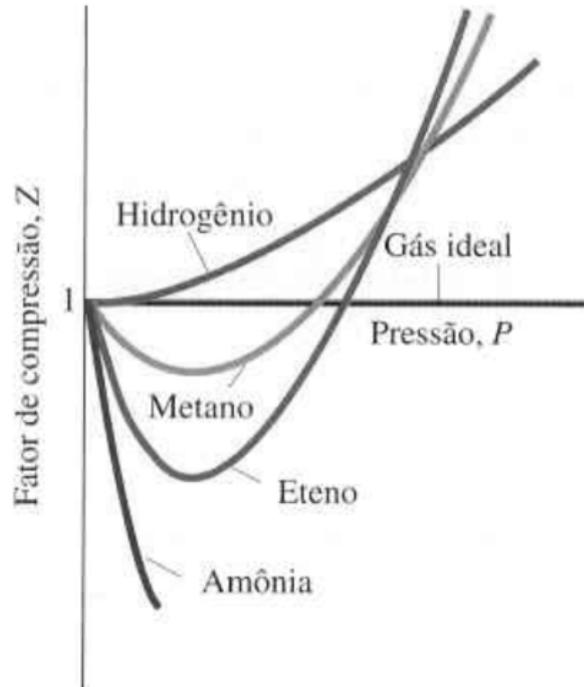


Figura 10. Gráfico do fator de compressibilidade, Z (Fonte: Brown et al., 2005).

b) A equação de van der Waals

O cientista holandês J. H. van der Waals em 1873 investigou muitos gases reais. Com base em suas observações, ele propôs uma equação geral, embora menos precisa, válida para todos os gases. A equação de van der Waals é:

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

As constantes de van der Waals, a e b , são características de cada gás e independentes da temperatura e são determinadas experimentalmente (Tabela 3). O parâmetro a representa o papel das atrações, assim é relativamente grande para moléculas que se atraem fortemente. O parâmetro b representa o papel das repulsões, pode ser pensado como representando o volume de uma molécula individual.

Em termos do volume molar $V_m = V/n$ a equação se escreve:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Tabela 3. Constantes de van der Waals para moléculas de gás.

Substância	a (L ² atm/mol ²)	b (L/mol)
He	0,0341	0,02370
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,34	0,0322
Kr	2,32	0,0398
Xe	4,19	0,0510
H ₂	0,244	0,0266
N ₂	1,39	0,0391
O ₂	1,36	0,0318
Cl ₂	6,49	0,0562
H ₂ O	5,46	0,0305
CH ₄	2,25	0,0428
CO ₂	3,59	0,0427
CCl ₄	20,4	0,1383

Observe que os valores tanto de a quanto de b aumentam com o aumento da massa molecular e da complexidade de sua estrutura. As moléculas maiores, mais massivas, não apenas têm volumes maiores como também tendem a ter forças atrativas intermoleculares mais fortes.

A equação de van der Waals é apenas uma das muitas equações de estado que foram propostas. Uma das mais utilizadas é a equação do virial:

$$PV = nRT \left(1 + \frac{B}{V_M} + \frac{C}{V_M^2} + \dots \right)$$

Os coeficientes B , C , etc. são chamados segundo coeficiente do virial, terceiro coeficiente do virial, e assim por diante. Os coeficientes do virial, que dependem da temperatura, são encontrados ajustando dados experimentais à equação do virial.

A equação do virial é muito mais geral do que a de van der Waals, porém é muito mais difícil de ser usada para fazer predições sobre o gás real.

CONCLUSÃO

Nesta aula estudamos as propriedades dos gases. Foi vista a descrição idealizada de um gás, a do gás perfeito, e foi montada a respectiva equação de estado. A diferença entre as propriedades dos gases reais e as do gás perfeito também foi vista, bem como a equação de estado que descreve essas propriedades. Como todos os gases reais se comportam de maneira semelhante, o mesmo conjunto de equações pode ser usado para prever seu comportamento.

Os gases reais são exceções ao comportamento ideal, basicamente porque as moléculas de gás têm volume finito e porque forças atrativas existem entre as moléculas. A equação de van der Waals fornece uma explicação do comportamento de gás real a altas pressões e baixas temperaturas.

RESUMO



A equação de estado de um gás a baixas pressões foi elaborada pela combinação de várias leis empíricas: lei de Boyle, lei de Charles e lei de Avogadro. Cada uma dessas leis é um caso especial da equação de estado. A equação de estado, $pV = nRT$, é a equação de estado para um gás ideal. Podemos usar a equação do gás ideal para calcular as diversificações em uma variável quando uma ou mais das outras varia. Muitos gases nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP), obedecem à equação do gás ideal razoavelmente bem.

Para uma mistura de gases, a pressão total é a soma das pressões parciais que cada gás exerceria se ele estivesse sozinho sob as mesmas condições (lei da Dalton das pressões parciais). A pressão parcial de um componente de uma mistura é igual à sua fração em quantidade de matéria multiplicada pela pressão total.

A teoria cinética dos gases explica as propriedades de um gás ideal em termos de conjunto de suposições sobre a natureza dos gases.

Os gases reais desviam do comportamento ideal porque as moléculas possuem volume finito e sofrem forças atrativas umas pelas outras nas colisões. Desvios do comportamento ideal aumentam em magnitude à medida que a pressão aumenta e a temperatura diminui. A equação de van der Waals é uma equação de estado para gases que modifica a equação do gás ideal para explicar o volume molecular intrínseco e as forças moleculares.

PRÓXIMA AULA

A primeira lei da termodinâmica.



REFERÊNCIAS

- ATKINS, P. W. **Físico-Química**. v. 1, 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1999.
- ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3 ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BALL, D. W. **Físico-Química**. v. 1. São Paulo: Thomson, 2005.
- BROWN, T.L.; LEMAY, H. E.; BURSTEN, B.E.; BURDGE, J. R. **Química: Uma ciência Central**, 9 ed. Prentice Hall, 2005.
- MACEDO, H. **Físico-Química I**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- PILLA, L. **Físico-Química**. v. 1. Rio de Janeiro: LTC, 1982.
- SMITH, E. B. **Basic Chemical Thermodynamics**. 4 ed. New York: Oxford, 1990.