

Gases

- CAPÍTULO 4 – AS PROPRIEDADES DOS GASES / A NATUREZA DOS GASES/ AS LEIS DOS GASES / O MOVIMENTO MOLECULAR / O MODELO CINÉTICO DOS GASES / OS GASES REAIS

Gases

- Introdução \Rightarrow Atmosfera
- \Rightarrow 11 elementos são encontrados na forma gasosa (6 – gases nobres + O,N,H,F Cl)
- \Rightarrow Compostos orgânicos de baixa massa molar são gases a temperatura ambiente. CH_4 (metano – gás natural), C_3H_8 – etano e C_4H_{10} propano (combustíveis)
- \Rightarrow Quase todos os gases possuem baixa massa molecular.
- \Rightarrow Moléculas pesadas \Rightarrow grande número de elétrons \Rightarrow interações intermoleculares forte \Rightarrow difícil separação.

A natureza dos Gases

- Os gases em geral possuem propriedades físicas bastante similares.
- A atmosfera não possui composição, temperatura e densidade uniforme, em função da radiação solar, a qual causa reações químicas diferentes em diferentes altitudes.

Gases

- A densidade varia com a altitude e a temperatura como resultado da compressibilidade. Ar no nível do mar é comprimido pelo ar acima (+ pesado em baixo que a grandes altitudes).
- Em resumo:
- “Gases são facilmente compressíveis e preenchem o espaço disponível. Estas observações sugerem que as moléculas dos gases estejam amplamente separadas e em movimento caótico incessante”.

Pressão

- A pressão é a força atuando em um objeto por unidade de área:

$$P = \frac{F}{A}$$

- A gravidade exerce uma força sobre a atmosfera terrestre
- Uma coluna de ar de 1 m^2 de seção transversal exerce uma força de 10^5 N .
- A pressão de uma coluna de ar de 1 m^2 é de 100 kPa .

Pressão

- **A pressão atmosférica e o barômetro**
- Unidades SI: $1 \text{ N} = 1 \text{ kg m/s}^2$; $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$.
- A pressão atmosférica é medida com um barômetro.
- A pressão atmosférica padrão é a pressão necessária para suportar 760 mm de Hg em uma coluna.
- Unidades: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa}$.

PRESSÃO

- “A pressão de em gás, a força que ele exerce dividida pela área sujeita à força, surge do impacto de suas moléculas. A pressão é medida com um barômetro ou um manômetro”.

As leis dos gases

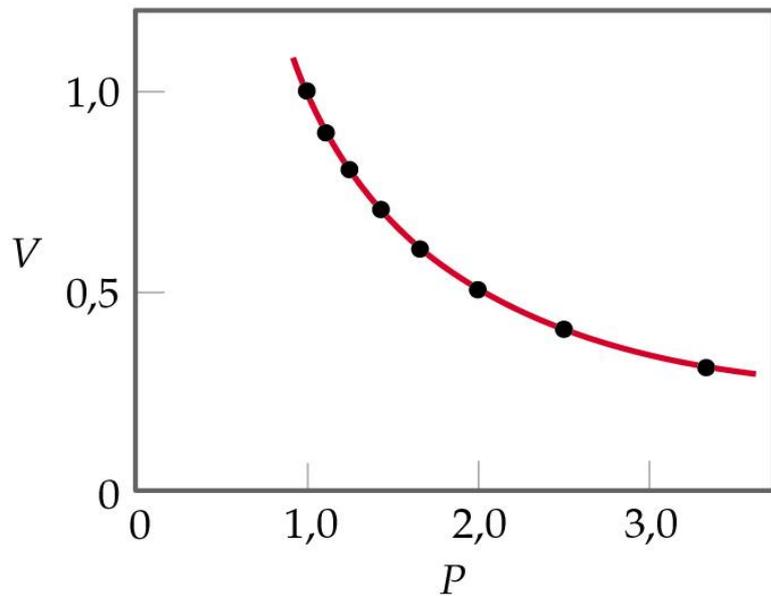
Relação pressão-volume: lei de Boyle

$$V = \text{constante} \times \frac{1}{P} \quad \text{ou} \quad PV = \text{constante}$$

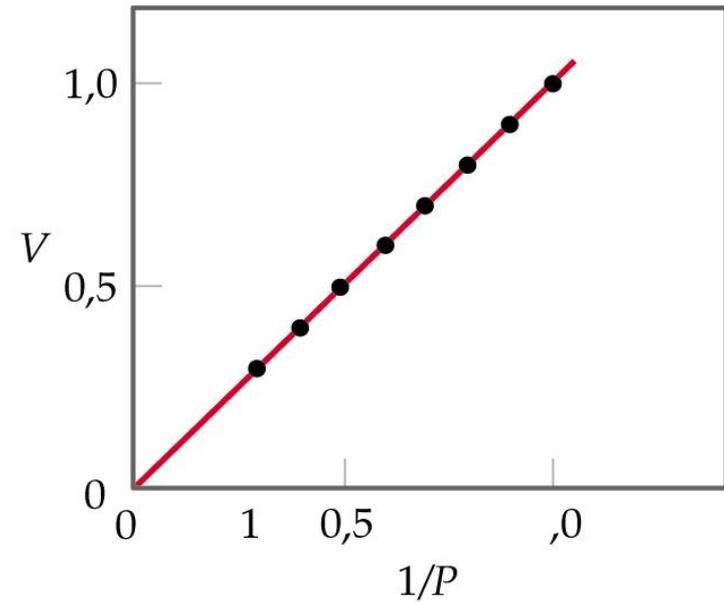
- Um gráfico de V *versus* P é um hiperbolóide.
- Da mesma forma, um gráfico de V *versus* $1/P$ deve ser uma linha reta passando pela origem.

As leis dos gases

Relação pressão-volume: lei de Boyle



(a)



(b)

As leis dos gases

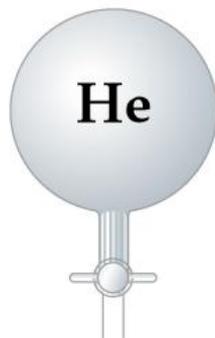
Relação temperatura-volume: lei de Charles

- Sabemos que balões de ar quente expandem quando são aquecidos.
- A lei de Charles: o volume de uma quantidade fixa de gás à pressão constante aumenta com o aumento da temperatura.
- Matematicamente:

$$V = \text{constante} \times T \quad \text{ou} \quad \frac{V}{T} = \text{constante}$$

As leis dos gases

Relação quantidade-volume: lei de Avogadro



Volume	22,4 L	22,4 L	22,4 L
Pressão	1 atm	1 atm	1 atm
Temperatura	0 °C	0 °C	0 °C
Massa do gás	4,00 g	28,0 g	16,0 g
Número de moléculas do gás	$6,02 \times 10^{23}$	$6,02 \times 10^{23}$	$6,02 \times 10^{23}$

Princípio de Avogrado

- Os volumes molares apresentados, sugerem que: sob as mesmas condições de temperatura e pressão, um determinado número de moléculas de gás ocupa o mesmo volume independente de sua identidade química. \Rightarrow Princípio de Avogrado.
- Matematicamente: $V = \text{constante} \times n$
- Podemos mostrar que 22,4 L de qualquer gás a 0°C contém $6,02 \times 10^{23}$ moléculas de gás.

A equação do gás ideal

- Considere as três leis dos gases.

- Lei de Boyle: $V \propto \frac{1}{P}$ (constante n, T)

- Lei de Charles: $V \propto T$ (constante n, P)

- Lei de Avogadro: $V \propto n$ (constante P, T)

- Podemos combiná-las em uma lei geral dos gases:

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

A equação do gás ideal

- Limite $\Rightarrow P \rightarrow 0$, mas utilizadas para condições normais
- Se R é a constante de proporcionalidade (chamada de **constante dos gases**), então

$$V = R \left(\frac{nT}{P} \right)$$

- A equação do gás ideal é: $PV = nRT$
- $R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

TABELA 10.2 Valores numéricos da constante dos gases, R , em várias unidades

Unidades	Valores numéricos
$\text{L atm/mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	0,08206
$\text{J/mol}^{-1} \text{K}^{-1\text{a}}$	8,314
$\text{cal/mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	1,987
$\text{m}^3 \text{Pa/mol}^{-1} \text{K}^{-1\text{a}}$	8,314
$\text{L torr/mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	62,36

^a Unidade SI.

A equação do gás ideal

- Definimos CNTP (temperatura e pressão padrão) = 0°C, 273,15 K e 1 atm.
- O volume de 1 mol de gás na CNTP é:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(1,000 \text{ mol}) (0,08206 \text{ L atm/mol K}) (273,15 \text{ K})}{1,000 \text{ atm}} = 22,41 \text{ L}$$

A equação do gás ideal

Relacionando a equação do gás ideal e as leis dos gases

- Se $PV = nRT$ e n e T são constantes, então $PV =$ constante e temos a lei de Boyle.
- Outras leis podem ser criadas de modo similar.
- Em geral, se temos um gás sob dois grupos de condições, então:

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Aplicações adicionais da equação do gás ideal

Densidades de gases e massa molar

- A densidade tem unidades de massa por unidades de volume.
- Reajustando a equação ideal dos gases com \mathcal{M} como massa molar, teremos:

$$PV = nRT$$
$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$
$$\frac{n\mathcal{M}}{V} = d = \frac{PM}{RT}$$

- Quando comprimimos um gás $\Rightarrow \uparrow P, \uparrow d$, pois o mesmo número de moléculas está limitado a um volume menor.
- Quando expandimos (aquecemos) um gás \Rightarrow a pressão constante, aumentamos o volume, o que reduz sua densidade (princípio dos balões).
- “As concentrações molares e as densidades dos gases aumentam com a diminuição do volume”.

A estequiometria de reações com gases

Muitas vezes é necessário conhecermos o volume de um gás produzido numa reação, ou necessário para ocorrer uma determinada reação.

Exemplo 4.7

Reações entre líquidos e sólidos podem formar um volume de gás milhares de vezes maior que o volume dos reagentes.

Volumes gases \cong 25 L/mol (Condições normais)

Volumes de líquidos e sólidos \cong algumas dezenas de mililitros/mol

- Exemplo: Volume molar da água $\cong 18\text{ml/mol}$, um gás ocupa aproximadamente mil vezes o volume de moléculas de líquido ou sólido.
- Ex: $\text{NH}_4\text{NO}_{3(s)} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
- 1 mol de $\text{NH}_4\text{NO}_{3(s)} \cong 46\text{cm}^3$ produz 3 mols de moléculas de gás de várias espécies, dando um total de $\cong 75\text{ L}$ de gás sob condições normais.
- A onda de pressão de uma expansão súbita de 1300 vezes é o choque destrutivo de uma explosão. A reação precisa ser iniciada por um choque curto de um detonador, de um explosivo facilmente detonável.

Exemplo:



azeoto de chumbo, quando golpeado libera N_2 gasoso

- Uma reação do mesmo tipo, mas utilizando o azeoto de sódio NaN_3 é usado em air bag. A liberação de nitrogênio é detonada eletricamente, quando o veículo desacelera abruptamente em uma colisão.

“O volume molar (à temperatura e pressão especificada) é usado para converter a quantidade de um reagente ou produto em uma reação química em volume de gás”.

As misturas de gases

A baixas pressões os gases respondem da mesma maneira a mudanças de pressão, volume e temperatura.

Uma mistura de gases que não reage entre si comporta-se como um gás único puro.

Dalton \Rightarrow Introduziu o termo de pressão parcial, como sendo a pressão que cada gás exerceria se somente ele ocupasse o recipiente.

Lei das pressões parciais \Rightarrow A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes.

As misturas de gases

$$P = P_a + P_b + P_c + \dots$$

Onde a, b, c ... são os diferentes gases.

Válida para gases com comportamento ideal \cong aproximação de todos os gases sob condições normais.

Modelo \Rightarrow choques (pressão) são devidos às moléculas de A, as moléculas de B

\Rightarrow a pressão total é a soma destas pressões individuais.

\Rightarrow as moléculas de A são cegas à presença das moléculas de B. Não há interação (atração/repulsão) entre os tipos de moléculas.

\Rightarrow ausência de interação \Rightarrow Gás ideal.

As misturas de gases

“ A pressão parcial de um gás é a pressão que exerceria se estivesse sozinho no recipiente; a pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais dos componentes; a pressão parcial está relacionada à pressão total pela fração molar.”

$$P_i = x_i P$$

Modelo Cinético dos gases

4.4.1 A pressão de um gás

O modelo cinético está baseado em quatro hipóteses:

1. Um gás consiste em uma coleção de moléculas em movimento aleatório contínuo.
2. As moléculas de um gás são pontos infinitesimais pequenos.
3. As partículas se movem em linhas retas até colidirem.
4. As moléculas não influenciam umas às outras, exceto durante as colisões.

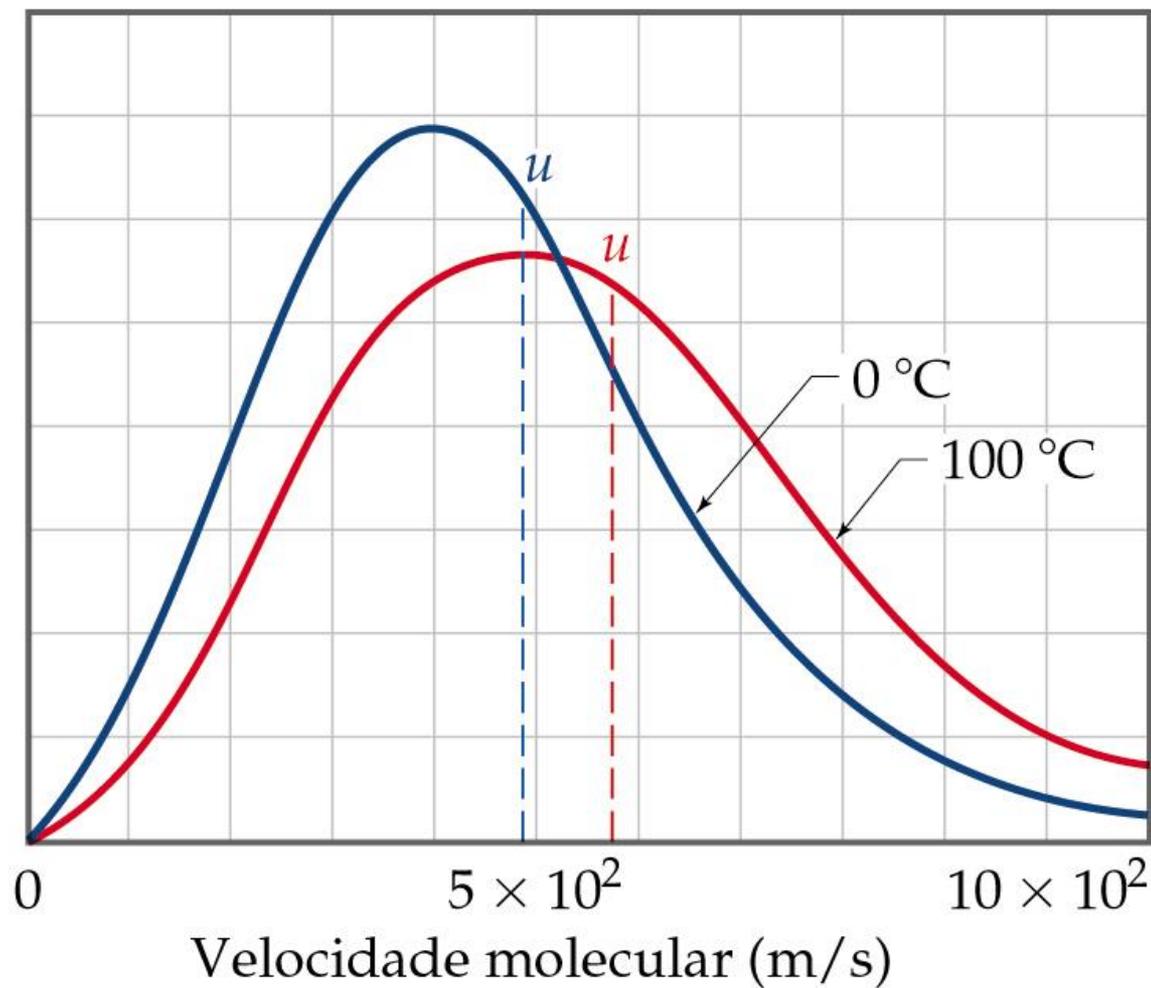
Essas quatro hipóteses de trabalho significam que propomos que não haja força alguma de atração ou repulsão entre as moléculas do gás ideal, exceto durante as colisões.

O Movimento Molecular

Modelo de gás

- \Rightarrow moléculas amplamente espaçadas, que não interagem entre si, força intermolecular desprezível
- \Rightarrow estão em movimento incessante
- \Rightarrow velocidades médias que aumentam com a temperatura

Fração de moléculas dentro do limite de 10 m/s da velocidade indicada



Teoria cinética molecular

- À medida que a energia cinética aumenta, a velocidade das moléculas do gás aumenta.
- A velocidade média quadrática, u , é a velocidade de uma molécula do gás que tem energia cinética média.
- A energia cinética média, ε , está relacionada à velocidade quadrática média:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mu^2$$

Teoria cinética molecular

Aplicação das leis de gases

- À medida que o volume aumenta à temperatura constante, a cinética média do gás permanece constante. Conseqüentemente, u é constante. Entretanto, o volume aumenta fazendo com que as moléculas do gás tenham que viajar mais para atingirem as paredes do recipiente. Portanto, a pressão diminui.
- Se a temperatura aumenta com volume constante, a energia cinética média das moléculas do gás aumenta. Conseqüentemente, há mais colisões com as paredes do recipiente e a pressão aumenta.

Teoria cinética molecular

Efusão e difusão molecular

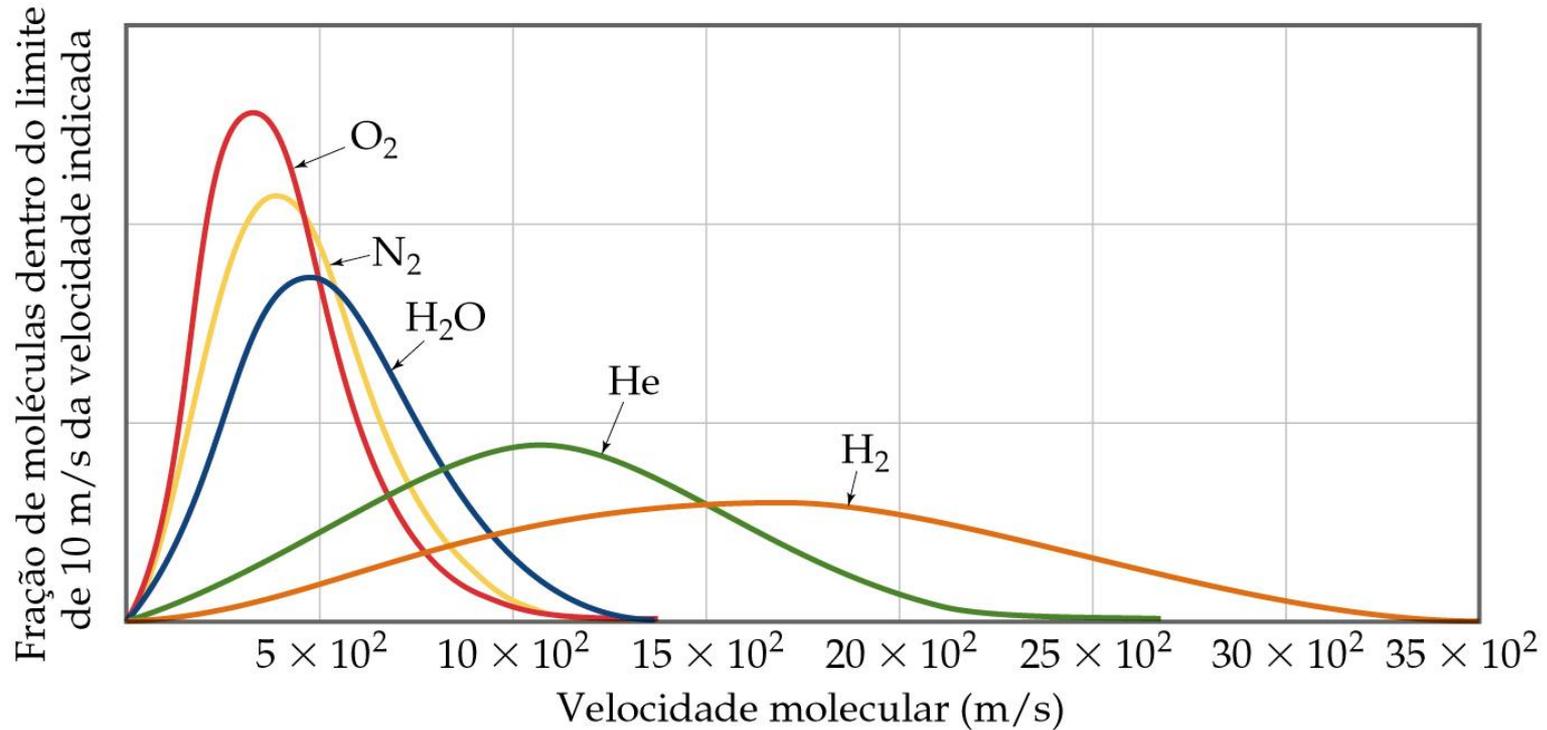
- À medida que a energia cinética aumenta, a velocidade das moléculas do gás aumenta.
- A energia cinética média de um gás está relacionada à sua massa : $\varepsilon = \frac{1}{2}mu^2$
- Considere dois gases à mesma temperatura: o gás mais leve tem uma vqm mais alta do que o gás mais pesado.
- Matematicamente:

$$u = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

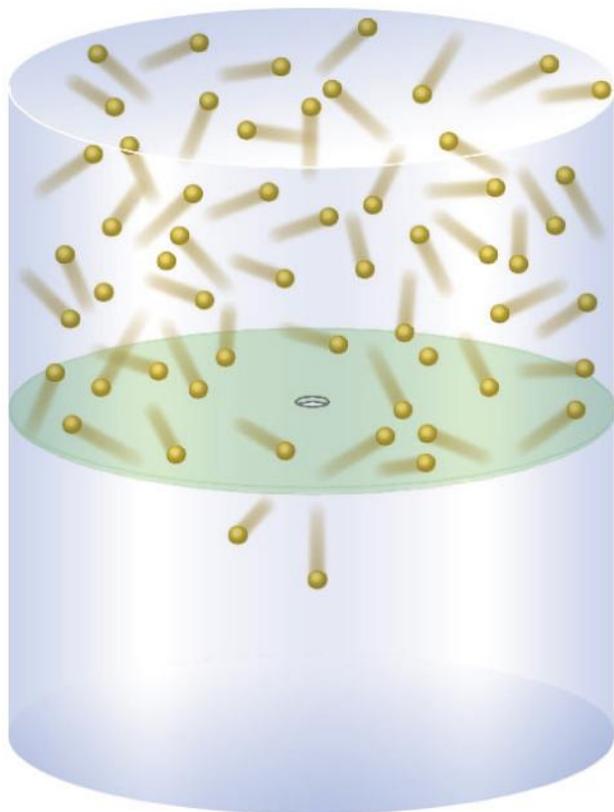
Teoria cinética molecular

Efusão e difusão molecular

- Quanto menor a massa molar, \mathcal{M} , mais alta a vqm.

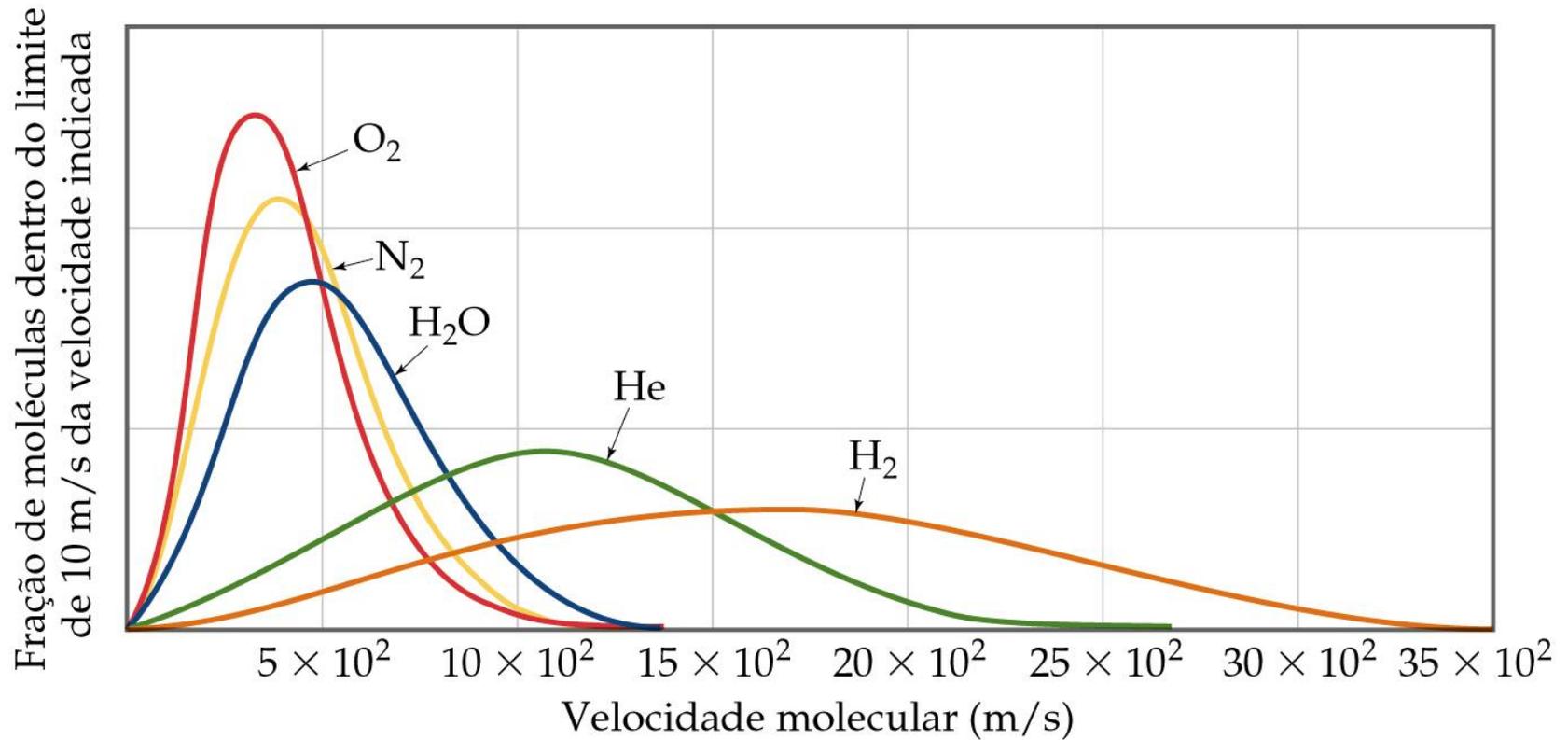


Lei da efusão de Graham



- À medida que a energia cinética aumenta, a velocidade das moléculas do gás aumenta.
- A efusão é a evasão de um gás através de um buraco pequeno (um balão esvaziará com o tempo devido à efusão).
- A velocidade da efusão pode ser medida.

Teoria cinética molecular



Lei da efusão de Graham

- Considere dois gases com massas molares M_1 e M_2 , a velocidade relativa de efusão é dada por:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{u_1}{u_2} = \sqrt{\frac{3RT/M_1}{3RT/M_2}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

- \Rightarrow Lei de efusão de Graham, à temperatura constante, a velocidade de efusão (fuga) de um gás é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molar.

Difusão

- A difusão é a dispersão gradual de uma substância em outra substância. Dispersão de gases na atmosfera
- A difusão é mais rápida para as moléculas de gás leves.
- A difusão tem sua velocidade reduzida pelas colisões entre as moléculas de gás.

Gases Reais

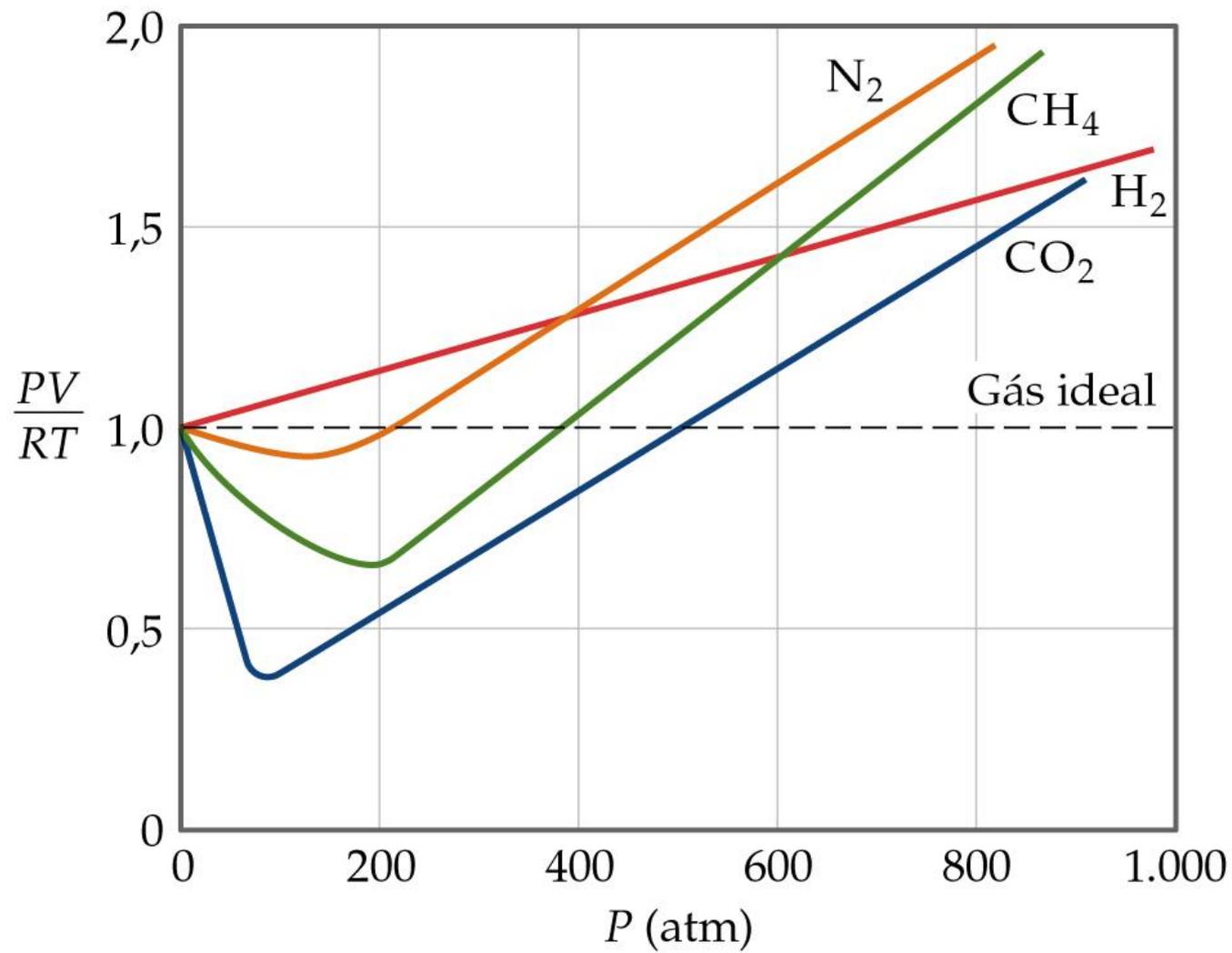
- Gás ideal \Rightarrow Lei limite \Rightarrow válida somente quando $P \rightarrow 0$
- Gases verdadeiros são chamados de gases reais \Rightarrow apresentam propriedades diferentes a pressões altas e temperaturas baixas.

Gases reais: desvios do Comportamento ideal

- Da equação do gás ideal, temos

$$\frac{PV}{RT} = n$$

- Para 1 mol de gás, $PV/RT = 1$ para todas as pressões.
- Em um gás real, PV/RT varia significativamente de 1.
- Quanto maior for a pressão, maior será o desvio do comportamento ideal.

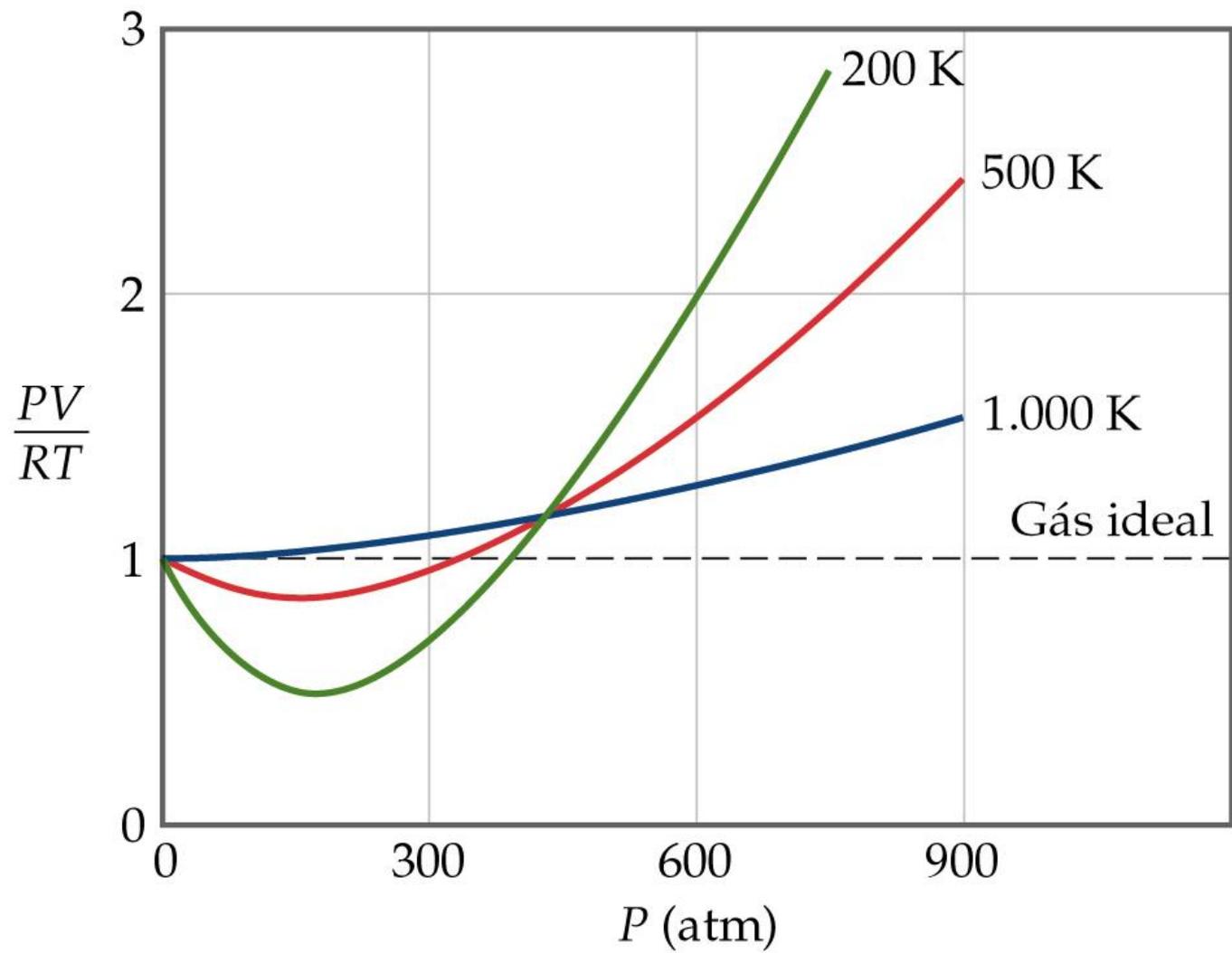


Gases reais: desvios do Comportamento ideal

- Da equação do gás ideal, temos

$$\frac{PV}{RT} = n$$

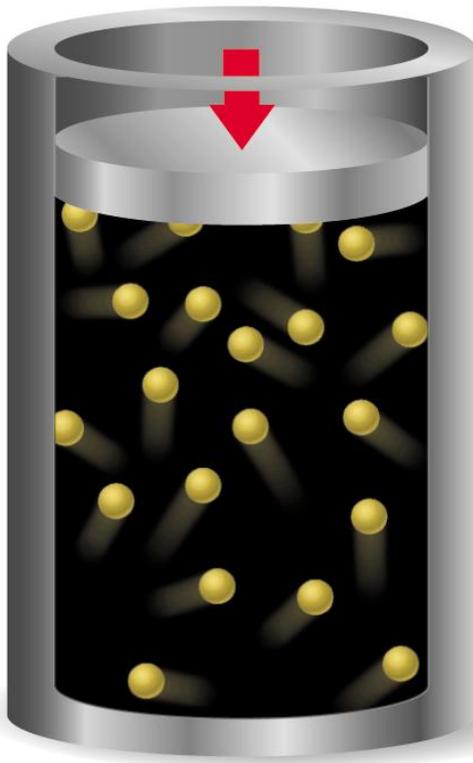
- Para 1 mol de gás, $PV/RT = 1$ a todas as temperaturas.
- À medida que a temperatura aumenta, os gases se comportam de maneira mais ideal.
- As suposições na teoria cinética molecular mostram onde o comportamento do gás ideal falha :
 - as moléculas de um gás têm volume finito;
 - as moléculas de um gás se atraem.



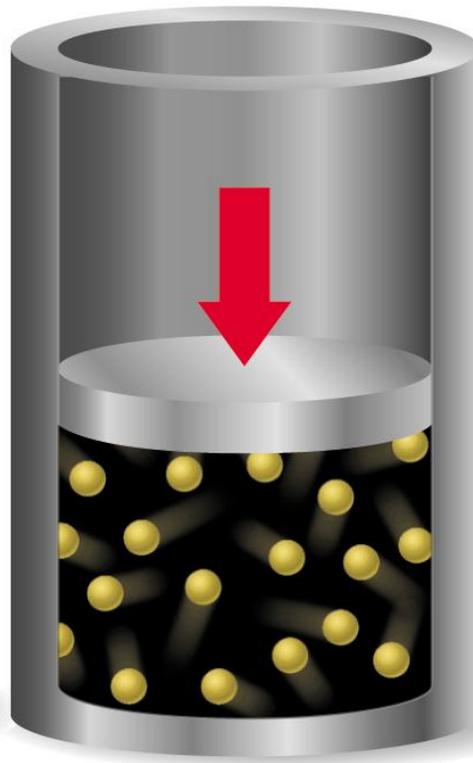
Gases reais: desvios do Comportamento ideal

- À medida que a pressão em um gás aumenta, as moléculas são forçadas a se aproximarem.
- À medida que as moléculas ficam mais próximas, o volume do recipiente torna-se menor.
- Quanto menor for o recipiente, mais espaço as moléculas de gás começam a ocupar.
- Como consequência, quanto maior for a pressão, o gás se torna menos semelhante ao gás ideal.

Gases reais: desvios do Comportamento ideal



(a)



(b)

- À medida que as moléculas de gás ficam mais unidas, diminui a distância intermolecular.

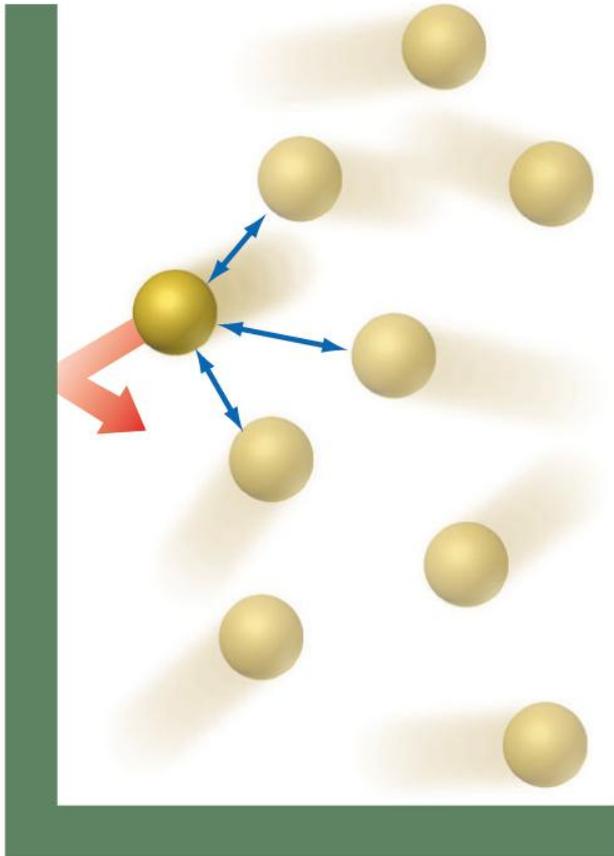
Gases reais: desvios do Comportamento ideal

- Quanto menor for a distância entre as moléculas de gás, maior a chance das forças de atração se desenvolverem entre as moléculas.
- Conseqüentemente, menos o gás se assemelha com um gás ideal.
- À medida que a temperatura aumenta, as moléculas de gás se movem mais rapidamente e se distanciam mais entre si.
- Altas temperaturas significam também mais energia disponível para a quebra das forças intermoleculares.

Gases reais: desvios do Comportamento ideal

- À medida que a pressão em um gás aumenta, as moléculas são forçadas a se aproximarem.
- À medida que as moléculas ficam mais próximas, o volume do recipiente torna-se menor.
- Quanto menor for o recipiente, mais espaço as moléculas de gás começam a ocupar.
- Como consequência, quanto maior for a pressão, o gás se torna menos semelhante ao gás ideal.

Gases reais: desvios do Comportamento ideal



- Conseqüentemente, quanto maior for a temperatura, mais ideal é o gás.

Gases Reais

- Atrações sempre abaixam a energia potencial de um objeto, quando entram em contato, a energia potencial começa a subir, porque as repulsões sempre aumentam a energia potencial de um objeto.
- Quando gases se condensam a líquidos, quando são resfriados ou comprimidos, assim suas moléculas tem que se atrair entre si.
- Líquidos são muito difíceis de comprimir, assim deve haver poderosas forças se opondo a que as moléculas sejam confinadas a um volume minúsculo.

Gases Reais – Forças Intermoleculares

- A principal diferença entre o modelo cinético e o modelo de gases reais está em que, no modelo cinético as moléculas não interagem e que são pontos infinitesimais. Considerar tamanho definido representa que a molécula exercem forças repulsivas.
- Forças intermoleculares são as atrações e repulsões entre moléculas. Todas as moléculas atraem umas as outras quando estão separadas a poucos diâmetros moleculares. Porém elas se repelem assim que suas nuvens de elétrons entram em contato.

Fator de Compressão - Z

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

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

$V_m \Rightarrow$ volume molar real

V_m ideal $\Rightarrow = P / RT$

- Então $Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}}$, a mesma pressão e temperatura.

Gases Real – Fator de Compressão - Z

- Se $Z=1 \Rightarrow$ gás ideal
- Para $Z > 1$ as forças de repulsão são maiores, logo o volume real é maior, pois essas forças tendem a manter as moléculas separadas.
- Para $Z < 1$ as atrações são mais importantes que as repulsões, logo o volume é menor que a de um gás ideal porque as atrações tendem a reunir moléculas.
- “Gases reais consistem em átomos ou moléculas com atrações e repulsões intermoleculares. As atrações têm um alcance maior que as repulsões. O fator de compressão é uma medida da natureza e efeito das forças intermoleculares”.

Liquefação de Gases

- Quando a temperatura é reduzida para baixo do ponto de ebulição da substância, o gás condensa a líquido. Nesta temperatura e, abaixo dela as moléculas movem-se muito lentamente para escapar uma das outras, e a amostra condensa a uma porção de moléculas colidindo, mantidas unidas pelas forças intermoleculares.
- Os gases também podem ser liquefeitos fazendo uso da relação entre temperatura e velocidade molecular.

Liquefação de Gases – Efeito Joule -Thomson

- Se velocidade média baixa \Rightarrow temperatura baixa \Rightarrow equivale a esfriar o gás.
- Moléculas podem ter a velocidade reduzida utilizando as atrações entre si.
- Se o gás ocupar um volume maior \Rightarrow aumenta a separação média entre as moléculas \Rightarrow velocidade mais baixa \Rightarrow contanto que os efeitos de atração sejam dominantes, um gás real esfria quando se expande \Rightarrow EFEITO JOULE-THOMSON.

Liquefação de Gases – Efeito Joule -Thomson

- Utilização \Rightarrow refrigeradores \Rightarrow gás é comprimido e passa por um pequeno orifício (sofre expansão) o qual esfria o ar comprimido. Recircula o gás até que se condensa a líquido.
- Como o ar é uma mistura, este princípio é utilizado para separar seus componentes por destilação. Esta técnica é usada para retirar nitrogênio, oxigênio, neônio, argônio, criptônio e xenônio da atmosfera.
- “Muitos gases podem ser liquefeitos fazendo uso do efeito Joule-Thomson, esfriando por expansão”.

Gases reais: desvios do Comportamento ideal

A equação de van der Waals

- Adicionamos dois termos à equação do gás ideal: um para corrigir o volume das moléculas e o outro para corrigir as atrações intermoleculares.
- Os termos de correção geram a equação de van der Waals:
onde a e b são constantes empíricas.

$a \Rightarrow$ representa o papel das atrações

$b \Rightarrow$ representa o papel das repulsões

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

TABELA 10.3 Constantes de van der Waals para moléculas de gás

Substância	a (L² atm/mol²)	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

Gases Reais – Equação do Virial

- Equação do Virial

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