

# Química-Física I

## Aula 02

---

- Gases perfeitos
- Teoria Cinética de Gases (Parte 1)



# I. Propriedades dos Gases

- **Tópico 1: Gases Perfeitos**
- **Tópico 2: Teoria Cinética de Gases**
- **Tópico 3: Gás Real**

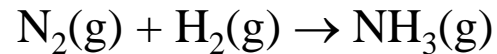
# Gases

Um gás é uma forma de matéria que ocupa completamente o recipiente em que está contido

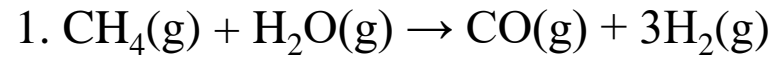
## Importância:

Estamos rodeados de gases. Inspiramos e expiramos gases. Muitos processos industriais envolvem gases.

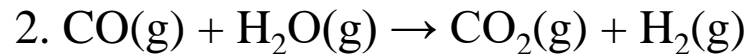
O Processo Haber combina  $N_2$  atmosférico com  $H_2$  proveniente da decomposição do gás natural (essencialmente  $CH_4$ ) para produzir amónia:



O hidrogénio pode ser originado através da pirólise do metano:



(*syngas* ou gás de síntese)



## Âmbito:

Os gases são sistemas simples e convenientes para ilustrar :

- Conceitos e cálculos básicos em Termodinâmica
- Como se constroem e utilizam modelos macroscópicos e microscópicos da matéria

# 1. Estado Físico e Mudanças de Estado

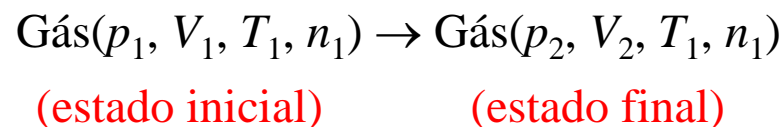
Podemos definir o **estado físico** de qualquer substância pura indicando os valores de:

- Pressão,  $p$  (Pa no Sistema Internacional)
- Volume,  $V$  ( $\text{m}^3$  no Sistema Internacional)
- Temperatura,  $T$  (K no Sistema Internacional)
- Quantidade de substância,  $n$  (mol no Sistema Internacional)

Estas grandezas são designadas por **variáveis de estado**.

A definição de estado físico não corresponde apenas a indicar que estamos em presença de um sólido (s), líquido (l) ou gás (g).

Uma mudança de estado físico não implica necessariamente uma transformação entre fases do tipo (s)  $\rightarrow$  (l) ou (l)  $\rightarrow$  (g). Basta que uma das variáveis de estado seja alterada. Por exemplo, a transformação em que  $p$  e  $V$  de um gás variam, mantendo constantes  $T$  e  $n$  corresponde também uma mudança de estado:



**Fase** é uma parte de um sistema em que as propriedades são espacialmente uniformes. Os sistemas podem ser monofásicos ou multifásicos.

## 2. Equações de Estado

Quando se trabalha com gases, verifica-se experimentalmente que as quatro variáveis de estado  $p$ ,  $V$ ,  $T$  e  $n$  não podem variar independentemente. A relação entre elas é dada por uma equação de estado, como, por exemplo:

$$p = f(n, V, T)$$

Há inúmeras equações de estado para descrever o comportamento de gases. São exemplos a equação dos **gases perfeitos**

$$pV = nRT$$

ou as equações aplicáveis a **gases reais**:

$$p = \frac{nZRT}{V}$$

Equação do fator de compressibilidade  $Z$

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

Equação de van der Waals

contendo parâmetros ( $Z$ ,  $a$ ,  $b$ ) que descrevem desvios à idealidade dos gases, e que são discutidas mais adiante na matéria.

### 3. Modelo do Gás Perfeito

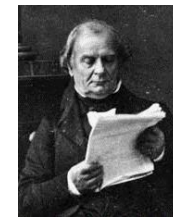
De acordo com este modelo um gás será perfeito se obedecer à equação de estado:

$$pV = nRT \quad (1.1)$$

onde  $p$  é a pressão,  $V$  o volume,  $n$  a quantidade de substância (número de moles),  $T$  a temperatura absoluta e  $R = 8.314462618 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \cdot\text{mol}^{-1}$ .

- É um **modelo macroscópico**, no sentido em que não invoca a constituição microscópica da matéria (átomos ou moléculas).
- A equação (1.1) é uma **lei limite** pois torna-se tanto mais válida quanto menor  $p$ .
- Traduz o comportamento de gases a baixas pressões.

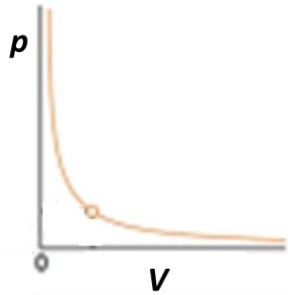
A equação dos gases perfeitos foi proposta por Clapeyron em 1834. Condensa as conclusões de três resultados experimentais muito importantes obtidos ao longo de 151 anos:



Benoît Paul  
Émile Clapeyron  
(1799-1864)

- Lei de Boyle (1660)

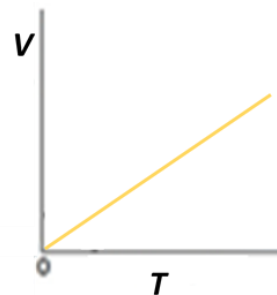
- $n, T = \text{constantes} \rightarrow p \propto \frac{1}{V}$



Robert Boyle  
(1627-1691)

- Lei de Charles e Gay Lussac (1802)

- $n, p = \text{constantes} \rightarrow V \propto T$



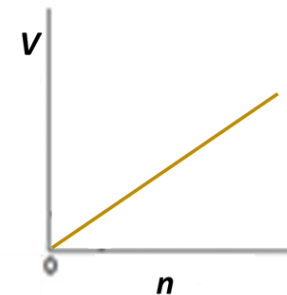
Jacques Charles  
(1746-1823)



Joseph Louis Gay-Lussac  
(1778-1850)

- Lei de Avogadro (1811)

- $p, T = \text{constantes} \rightarrow V \propto n$



Amedeo Avogadro  
(1776-1856)

$$p \propto \frac{1}{V}$$

$$V \propto T$$

$$V \propto n$$

$$pV = nRT$$

## 4. Modelo da Mistura Gasosa Perfeita

Em 1802 John Dalton formulou uma lei sobre misturas de gases ideais, conhecida como **lei de Dalton das pressões parciais**. A lei afirma que a pressão total,  $p$ , exercida por uma mistura de gases não reativos é igual à soma das pressões parciais dos gases individuais.

$$p = p_A + p_B + p_C \dots \quad (1.2)$$

Na equação anterior os termos  $p_A, p_B, p_C \dots$  representam as pressões que cada um dos gases A, B, C... exerceria se estivesse sózinho no recipiente. A pressão parcial de um gás  $J$  é definida por:

$$p_J = x_J p \quad (1.3)$$

Onde  $x_J$  representa a fração molar dada por:

$$x_J = \frac{n_J}{n} \quad (1.4)$$

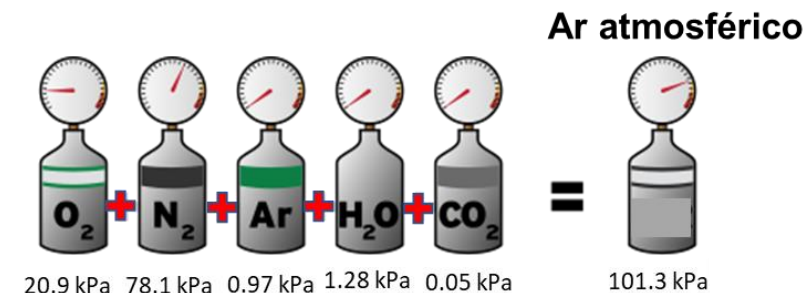
$$n = n_A + n_B + n_C \dots \quad (1.5)$$

Nas equações anteriores  $n_J$  representa a quantidade de substância (número de moles) do gás  $J$  e  $n$  a quantidade de substância total. Sendo a mistura gasosa perfeita, verifica-se, também, que:

$$p_J = \frac{n_J RT}{V} \quad (1.6)$$



John Dalton  
(1766-1844)





## Problema 1A.3 (p. 10)

Calcule a pressão final de um gás que é comprimido do volume  $V_1 = 20 \text{ dm}^3$  a  $V_2 = 10 \text{ dm}^3$  e seguidamente arrefecido da temperatura  $t_1 = 100 \text{ °C}$  a  $t_2 = 25 \text{ °C}$ . Admita que a pressão inicial do gás é  $p_1 = 1 \text{ bar}$

Uma vez que a quantidade de substância é constante

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

Logo:

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

$$p_1 = 1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$V_1 = 20 \text{ dm}^3 = 2 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$V_2 = 10 \text{ dm}^3 = 1 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

$$t_1 = 100 \text{ °C} \Rightarrow T_1 = 373.15 \text{ K}$$

$$t_2 = 25 \text{ °C} \Rightarrow T_2 = 298.15 \text{ K}$$

$$p_2 = \frac{(1 \times 10^5) \times (2 \times 10^{-2}) \times (373.15)}{(298.15) \times (1 \times 10^{-2})} = 1.6 \times 10^5 \text{ Pa}$$

## Problema 1A.4 (p. 11)

A pressão parcial do oxigénio no ar desempenha um papel importante o arejamento da água, para permitir a sustentação de vida aquática, e na absorção de oxigénio pelo sangue que circula nos nossos pulmões. Calcular as pressões parciais de uma mistura gasosa constituída por 2.50 g de O<sub>2</sub> e 6.43 g de CO<sub>2</sub>, cuja pressão total é  $p = 88$  kPa.

$$m_{\text{O}_2} = 2.50 \text{ g}$$

$$M_{\text{O}_2} = 32.00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$m_{\text{CO}_2} = 6.43 \text{ g}$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p = 88 \text{ kPa} = 8,8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{O}_2} = x_{\text{O}_2} p = \frac{\frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}}}{\frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} + \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}} p = \frac{\frac{(2.50)}{(32.00)}}{\frac{(2.50)}{(32.00)} + \frac{(6.43)}{(44.01)}} \times (8.8 \times 10^4) = 3.1 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{CO}_2} = x_{\text{CO}_2} p = \frac{\frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}}{\frac{m_{\text{O}_2}}{M_{\text{O}_2}} + \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}}} p = \frac{\frac{(6.43)}{(44.01)}}{\frac{(2.50)}{(32.00)} + \frac{(6.43)}{(44.01)}} \times (8.8 \times 10^4) = 5.7 \times 10^4 \text{ Pa}$$

# I. Propriedades dos Gases

- Gás Perfeito
- **Teoria Cinética de Gases**
- Gás Real

# 1. Generalidades

Uma vez conhecidas as propriedades macroscópicas de um sistema podemos conceber um modelo que o descreve, compatível com essas propriedades. O modelo pode ser:

- **Macroscópico**, como a equação dos gases perfeitos, onde não intervém qualquer noção da constituição do gás em termos de átomos ou moléculas.
- **Microscópico**, onde se considera a constituição da matéria em termos de átomos ou moléculas e, partindo de hipóteses sobre o modo como estes podem ser descritos e se comportam, obtêm-se equações compatíveis com as propriedades macroscópicas do sistema observadas experimentalmente.

A Teoria Cinética de Gases é um exemplo de modelo microscópico. A sua utilização na análise da origem molecular da pressão de um gás e da compatibilidade das equações resultantes com a equação dos gases perfeitos, permite ilustrar:

- Como se constrói e valida um modelo microscópico.
- Uma das capacidades essenciais da Química-Física, que consiste em converter ideias qualitativas em teorias quantitativas com poder de previsão.

## 2. Pressupostos

A Teoria Cinética de Gases assenta em quatro pressupostos:

- (i) Um gás é constituído por partículas (átomos ou moléculas) em movimento **incessante** e **aleatório** sendo os deslocamentos em **linha reta**.
- (ii) As partículas são **pontuais**, no sentido em que as suas dimensões são desprezáveis face à distância média que percorrem entre colisões.
- (iii) As partículas apenas interatuam quando colidem. As **forças de interação** entre elas são **nulas**. Isto implica que a sua energia potencial ( $E_p$ ) é nula e apenas possuem energia cinética ( $E_c$ ).

$$E_p = 0$$

$$E_{\text{total}} = E_c$$

- (iv) As **colisões são elásticas**, isto é, a energia cinética é conservada. Por outras palavras quando duas partículas colidem a sua energia total é igual antes e depois da colisão:

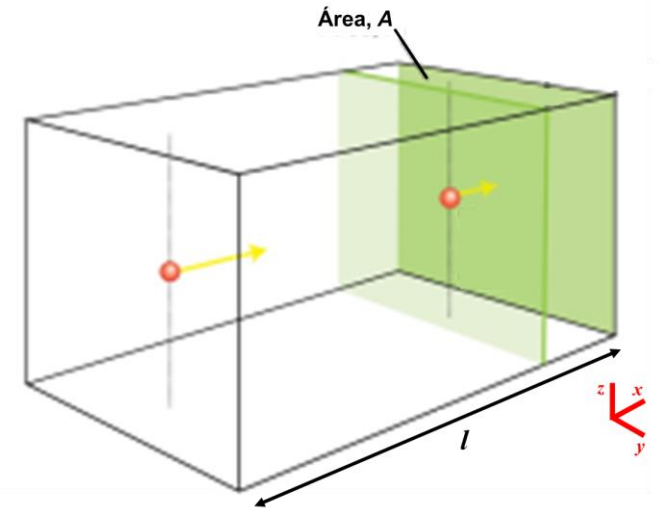
$$\underbrace{E_{c1} + E_{c2}}_{\text{antes da colisão}} = \underbrace{E'_{c1} + E'_{c2}}_{\text{depois da colisão}}$$

Como a energia potencial é nula, a energia total do gás é igual à soma das energias cinéticas de todas as partículas que o constituem.

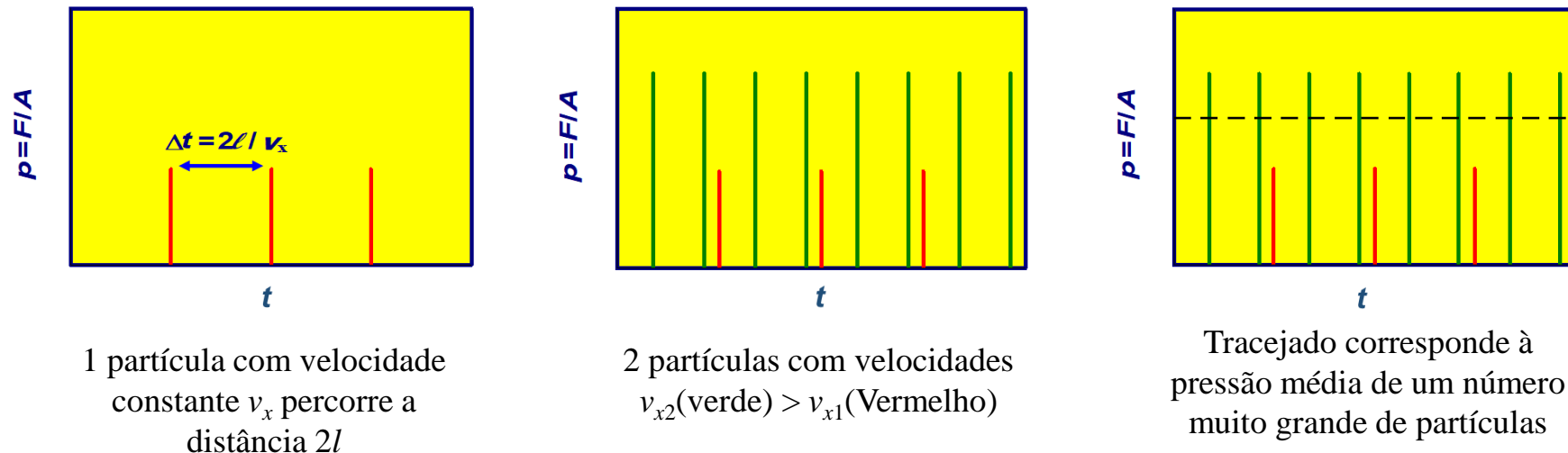
### 3. Cálculo da Pressão de um Gás

Quando uma partícula colide com a parede do recipiente que a contém e é refletida, exerce uma força sobre a parede (Figura 2.1). Essa força dividida pela área da parede corresponde à pressão momentaneamente exercida pela partícula (Figura 2.2).

Calculando a força exercida por todas as moléculas que constituem o gás é possível obter uma equação que traduz a pressão total do gás. Esta permanece estacionária porque o número de moléculas que colide com a parede é muito elevado, como veremos a sua distribuição de velocidades é estável a uma dada temperatura e os detetores não têm sensibilidade para medir diferenças de pressão muito pequenas e instantâneas.



**Figura 2.1.** Modelo usado para calcular a pressão de um gás pela Teoria Cinética de Gases.



**Figura 2.2.** Pressão resultante da colisão de partículas com a parede do recipiente.

**Hipótese:** partícula de massa  $m$ , contida num recipiente paralelipipédico com área da base  $A$  e aresta  $l$ , movendo-se apenas segundo o eixo dos  $x$ , com velocidade  $v_x$  ( $+v_x$  deslocamento para a direita;  $-v_x$  deslocamento para a esquerda).

- Velocidade: antes da colisão =  $+v_x$ ; depois da colisão =  $-v_x$ .
- Força,  $F$ , exercida na colisão:

$$F = ma = \frac{d(mv_x)}{dt} \sim \frac{\Delta p_x}{\Delta t} \quad (2.1)$$

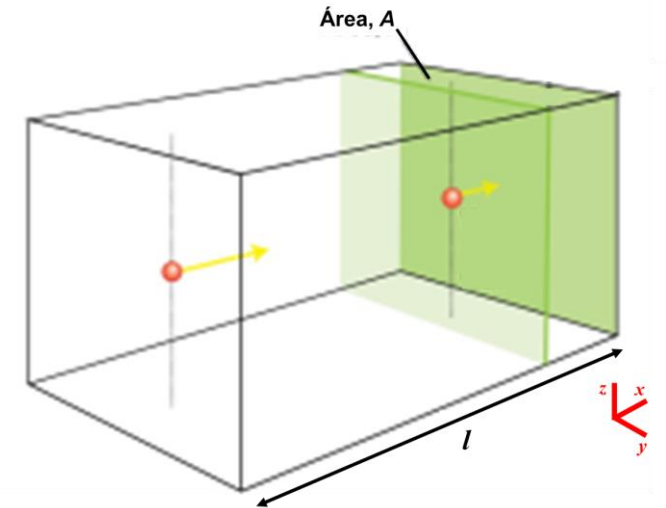
Nas equações anteriores  $a$  é a aceleração,  $p_x$  o momento linear e  $t$  o tempo.

- Tempo que decorre entre colisões,  $\Delta t$ .  
A partícula regressa à parede após percorrer a distância  $2l$ .

$$\Delta t = \frac{2l}{v_x} \quad (2.2)$$

- Variação de momento associada a uma colisão:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Antes da colisão: } p_x = mv_x \\ \text{Depois da colisão: } p_x = -mv_x \end{array} \right\} \Delta p_x = \underset{\text{final}}{-mv_x} - \underset{\text{inicial}}{(mv_x)} = -2mv_x \quad (2.3)$$



- Força exercida sobre a partícula

$$F_{\text{partícula}} = \frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{-2mv_x}{\frac{2l}{v_x}} = -\frac{mv_x^2}{l} \quad (2.4)$$

- Força exercida sobre a parede

$$F_{\text{parede}} = -F_{\text{partícula}} = \frac{mv_x^2}{l} \quad (2.5)$$

- Pressão exercida pela partícula sobre a parede

$$p = \frac{mv_x^2}{Al} \quad (2.6)$$

$$= \frac{mv_x^2}{V} \quad (2.7)$$

onde  $V = Al$  é o volume do recipiente. A equação (2.7) traduz a pressão exercida por uma partícula. Se houver  $N$  partículas a deslocarem-se segundo o eixo dos  $x$  com velocidades  $v_1, v_2, v_3, \dots$  a pressão total será igual à soma das pressões exercidas por cada partícula:

$$p = \frac{m}{V} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots) \quad (2.8)$$

A média do quadrado das velocidades corresponde a:

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{N} (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + v_{x3}^2 + \dots) \quad (2.9)$$

Substituindo a equação (2.9) na equação (2.8) obtém-se:

$$p = \frac{Nm}{V} \overline{v_x^2} \quad (2.10)$$

que traduz a pressão de um gás unidimensional. Atendendo a que  $Nm = nM$ , sendo  $n$  a quantidade de substância e  $M$  a massa molar do gás, vem da equação (2.10):

$$p = \frac{nM}{V} \overline{v_x^2} \quad (2.11)$$

Esta equação traduz já dois resultados compatíveis com a equação dos gases perfeitos:

$$p \propto n \quad p \propto \frac{1}{V}$$

Convém finalmente referir que, se o problema tivesse sido resolvido a 3 dimensões ter-se-ia que concluído que:

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} \quad (2.12)$$

onde  $v_x, v_y$  e  $v_z$  representam as 3 componentes da velocidade segundo cada um dos eixos cartesianos. Como o movimento das partículas é aleatório, os valores médios das três componentes devem ser idênticos. Logo:

$$\overline{v^2} = 3\overline{v_x^2} \quad (2.13)$$



Assim, substituindo (2.13) em (2.11) conclui-se que:

$$p = \frac{nM}{3V} \overline{v^2} \quad (2.14)$$

## 4. Raíz Quadrada da Média do Quadrado das Velocidades, $v_{\text{rms}}$

Em Teoria Cinética de Gases usa-se frequentemente a **raíz quadrada da média do quadrado das velocidades** (do inglês *root mean square*), como medida da velocidade das moléculas de um gás.

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\overline{v^2}} \quad (2.15)$$

A relação entre  $v_{\text{rms}}$ , temperatura,  $T$ , e a natureza do gás, expressa pela massa molar,  $M$ , pode ser encontrada conjugando as equações (2.14) e (2.15) com a equação dos gases perfeitos. Assim de (2.14) e (2.15) vem:

$$p = \frac{nM}{3V} v_{\text{rms}}^2 \quad (2.16)$$

e da equação dos gases perfeitos:

$$p = \frac{nRT}{V} \quad (2.17)$$

Igualando (2.16) e (2.17) obtém-se

$$\frac{\cancel{nM}}{3\cancel{V}} v_{\text{rms}}^2 = \frac{\cancel{nRT}}{\cancel{V}} \Rightarrow v_{\text{rms}}^2 = \frac{RT}{3M}$$

Donde:

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{RT}{3M}} \quad (2.18)$$

A equação (2.18) indica que **a velocidade das moléculas de um gás será tanto maior** quanto:

- Maior a temperatura
- Menor a massa molar

Veremos adiante dois outros tipos de medidas de velocidade também importantes: a velocidade média,  $\bar{v}$ , e a velocidade mais provável,  $v_{\text{mp}}$ .