



Química-Física I

Aula 05

- Gases reais



I. Propriedades dos Gases

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

1. Interações entre moléculas

Conforme vimos a equação dos gases perfeitos é compatível com os pressupostos da Teoria Cinética dos gases, um dos quais indica que não há interações entre as partículas de um gás (energia potencial de interação, $E_p = 0$). Pode assim concluir-se que **o modelo do gás perfeito ignora as interações entre moléculas**. Foi também referido que equação dos gases perfeitos é uma lei limite, pois essa aproximação é tanto mais válida quanto mais baixa a pressão. De facto, quanto mais baixa a pressão mais afastadas estão as moléculas e menos importantes serão as suas interações.

Na realidade as interações entre moléculas existem. Por isso, não há gases perfeitos: há melhores ou piores aproximações desse modelo. Os desvios à equação dos gases perfeitos observados em **gases reais** têm precisamente origem no facto de existirem interações entre as moléculas. Estas revelam-se, por exemplo, quando a pressão aumenta e as moléculas se aproximam suficientemente para que as interações se façam notar no comportamento dos gases.

Distiguem-se normalmente dois tipos de interações entre moléculas: atrativas e repulsivas.

- Interações **atrativas**. Dominam a distâncias relativamente grandes (uns quantos diâmetros moleculares).
- Interações **repulsivas**. Predominam a distâncias curtas.

A temperaturas relativamente baixas as moléculas de um gás possuem uma energia cinética insuficiente para escapar à atração mútua e tendem a aproximar-se. Mas, logo que entram em contacto repelem-se. As interações atrativas são, responsáveis, por exemplo, pela condensação dos gases originando líquidos. Por outro lado, o facto de os sólidos e os líquidos ocuparem um espaço bem definido, e não colapsarem num ponto de dimensões infinitesimais, deve-se à existência de interações repulsivas.

A existência de interações moleculares origina uma energia potencial $E_p \neq 0$, que contribui para a energia total do gás, E_{total} . Para além da componente cinética, E_c , que já introduzimos, esta passa também a conter uma componente potencial, $+ E_p$. Ou seja:

$$E_{\text{total}} = E_c + E_p \quad (4.1)$$

A energia potencial, E_p , tem, por sua vez uma componente atrativa (E_a) e outra repulsiva (E_r):

$$E_p = E_a + E_r \quad (4.2)$$

- As interações **atrativas** provocam um abaixamento da energia das moléculas. Correspondem, assim a uma **contribuição negativa** para E_p .
- As interações **repulsivas** têm uma **contribuição positiva**, pois a energia das moléculas aumenta à medida que entram em contacto e tentam sobrepor-se.

Como resultado destas duas tendências opostas, a curva que traduz a energia potencial de interação entre duas moléculas em função da distância de separação, r (Figura 4.1), passa por um mínimo. A forma da curva pode ser racionalizada do seguinte modo:

- Quando as moléculas estão infinitamente separadas (lado direito da figura) a interação é nula e $E_p = 0$.
- À medida que começam a aproximar-se (r diminui) a interação atrativa é inicialmente dominante e $E_p < 0$.
- O decréscimo de E_p dá-se até à distância r_0 , em que o sistema atinge a energia mínima, ε . A partir daí a contribuição repulsiva começa a ser significativa e E_p , embora negativa, começa a aumentar.
- As duas contribuições, atrativa e repulsiva, de sinal oposto, equivalem-se quando $r = \sigma$, ou seja $|E_a| = |E_r|$. Nesse caso da equação (4.2) vem $E_p = 0$.
- Para distâncias inferiores as forças repulsivas tornam-se dominantes e $E_p > 0$

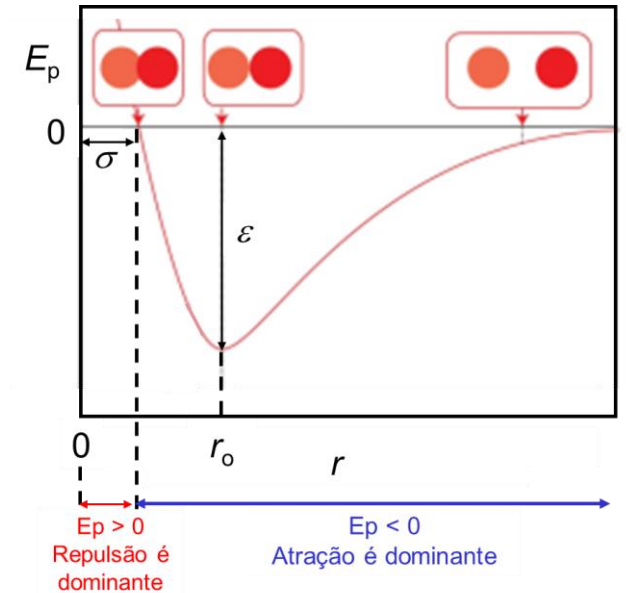


Figura 4.1. Variação da energia potencial, E_p , de duas moléculas com a sua distância de separação, r .

2. Evidência para a existência de interações entre as moléculas

Conforme mencionado, as interações entre as moléculas afetam as propriedades dos gases provocando desvios à equação dos gases perfeitos. Isso foi comprovado comparando previsões da equação dos gases perfeitos com resultados experimentais.

A equação dos gases perfeitos prevê, por exemplo, que um gás seja **infinitamente compressível**. De facto, de acordo com a equação dos gases perfeitos:

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

Consequentemente, sendo n e T constantes, a curva que dá a variação de p em função de V indica que à medida que um gás é comprimido V tende para zero e a pressão tende para ∞ . Logo, **um gás perfeito nunca condensa**.

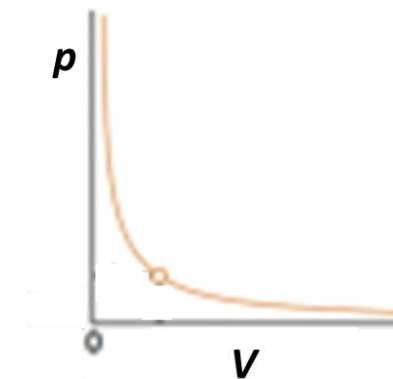


Figura 4.2. Variação da pressão, p , de um gás com o volume, V , ocupado prevista pela equação dos gases perfeitos.

No entanto, mostra a experiência que um gás real pode ser condensado. De facto, quando se comprime progressivamente um gás contido num cilindro a n e T constantes observa-se o comportamento ilustrado na Figura 4.3. À temperatura T_1 :

- (i) De a a b o cilindro contém apenas gás e, como seria de esperar, a diminuição de volume provoca um aumento de pressão. Na zona de maior volume (pressões baixas) esta segue aproximadamente o comportamento previsto pela equação dos gases perfeitos, desviando-se progressivamente deste comportamento à medida que a compressão se aproxima do ponto b .
- (ii) De b a d a diminuição de volume não conduz a um aumento de pressão, porque o efeito da compressão é a condensação do gás. Qualquer ponto entre b a d corresponde a um estado em que o cilindro contém líquido condensado em equilíbrio com gás. Quando o volume diminui o sistema responde condensando mais gás de modo a manter a pressão constante. Isso é possível porque a T_1 o volume ocupado por uma dada quantidade de líquido é muito menor que a ocupada pela mesma quantidade de gás. Assim, a quantidade de líquido presente no cilindro aumenta progressivamente ao longo do percurso $b \rightarrow d$.
- (iii) A partir do ponto d só existe líquido no cilindro. Como os líquidos são muito pouco compressíveis uma pequena diminuição de volume conduz a um enorme aumento de pressão.
- (iv) Aumentando progressivamente a temperatura, verifica-se que o início da condensação do líquido ocorre a uma pressão cada vez mais elevada. A zona entre b e d vai encurtando (comparar as isotérmicas correspondentes a T_1 e T_2), até que à chamada temperatura crítica, T_c , ela fica reduzida a um ponto que se designa por **ponto crítico**. Nesse ponto a densidade do gás iguala a do líquido deixando de se notar um menisco de separação entre duas fases. O fluido existente acima da temperatura crítica designa-se **fluido supercrítico**.

Se um gás for comprimido ao longo da isotérmica correspondente a T_c nunca se observa a condensação de um líquido. Conclui-se, assim, que:

Só é possível condensar um gás mediante compressão se este se encontrar abaixo da sua temperatura crítica.

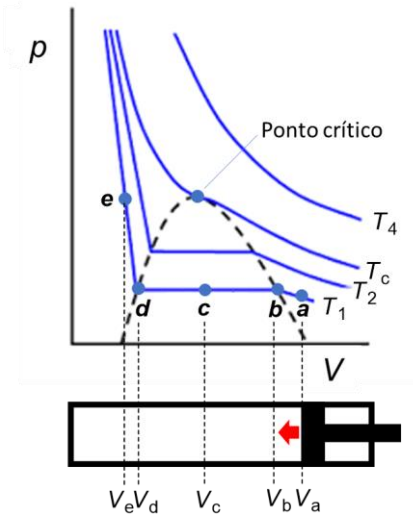


Figura 4.3. Variação da pressão, p , com o volume molar, V , para um gás real.

As coordenadas do ponto crítico:

- Pressão crítica, p_c
- Volume molar crítico, V_c
- Temperatura crítica, T_c

são designadas coletivamente por **constantes críticas**. São **características de uma dada substância**.

Os dados da Tabela 4.1 indicam, por exemplo, que:

- É impossível obter N_2 líquido mediante compressão, a menos que a temperatura esteja abaixo de 126.15 K (-147 °C).
- A água é líquida à pressão atmosférica, porque a respetiva temperatura crítica, 647.15 K (374 °C), é muito superior à temperatura ambiente (25°C).

A temperatura crítica é muitas vezes utilizadas para distinguir as noções de **gás** e **vapor**:

- Um vapor corresponde à fase gasosa de uma substância abaixo da sua temperatura crítica, que pode ser liquefeita utilizando apenas compressão.
- Um gás corresponde à fase gasosa de uma substância acima da sua temperatura crítica, que não pode, por isso, ser liquefeita utilizando apenas compressão.

Assim, de acordo com os dados da Tabela 4.1, à temperatura ambiente o O_2 é um gás (155 K < 298 K) e a fase gasosa da água é um vapor (647 K > 298 K).

A Figura 4.4 ilustra as várias fases existentes em diferentes zonas do diagrama p, V delimitadas por curvas isotérmicas.

Tabela 4.1. Temperaturas críticas de alguns gases

Substância	Símbolo	T_c /K
Hélio	He	5.15
Neon	Ne	44.15
Argon	Ar	150.15
Kripton	Kr	209.15
Xénon	Xe	290.15
Cloro	Cl_2	417.15
Bromo	Br_2	584.15
Amónia	NH_3	405.15
Dióxido de carbono	CO_2	304.15
Hidrogénio	H_2	33.15
Azoto	N_2	126.15
Oxigénio	O_2	155.15
Água	H_2O	647.15
Benzeno	C_6H_6	562.15
Metano	CH_4	190.15
Tetracloro de carbono	CCl_4	556.15

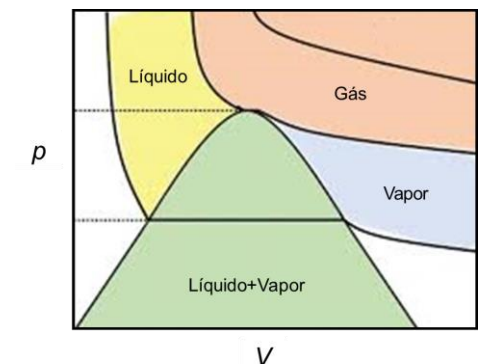


Figura 4.4. Domínios de existência das diferentes fases num diagrama p, V , para um gás real

Conforme ilustrado na Figura 4.5, o ponto crítico pode também ser atingido aquecendo progressivamente o gás a volume constante.

Partindo de um estado em que o líquido já condensou (T_1 na Figura 4.5), à medida que o sistema é aquecido a volume constante, nota-se um esbatimento do menisco entre as fases líquida e vapor, até desaparecer no estado crítico.

O **fluido supercrítico** obtido por compressão de um gás acima da sua temperatura crítica não é verdadeiramente um líquido, mas comporta-se como um líquido em muitos aspectos. Por exemplo, possui uma densidade semelhante à do líquido e pode ser usado como solvente. No entanto, também tem semelhanças com um gás, pois ocupa completamente o recipiente em que está contido e não se observa um menisco a separar uma fase líquida de uma fase gasosa.

Os fluidos supercríticos estão presentemente a ser explorados como solventes. Por exemplo, o CO_2 supercrítico pode ser usado para extrair a cafeína do café, em alternativa a solvents orgânicos, como o diclorometano. Ao contrário do CO_2 , o diclorometano é tóxico e, o seu uso, exige uma secagem muito eficaz dos grãos de café descafeinados, para garantir que o produto final pode ser consumido em segurança. Os fluidos supercríticos também podem ser utilizados industrialmente (Figura 4.6) como substituintes dos hidrocarbonetos fluorados. Isso apresenta grande vantagem em termos de impacto ambiental. Uma vez que o CO_2 supercrítico é obtido a partir da atmosfera ou, por fermentação de matéria orgânica, o seu uso não aumenta a carga atmosférica de dióxido de carbono.

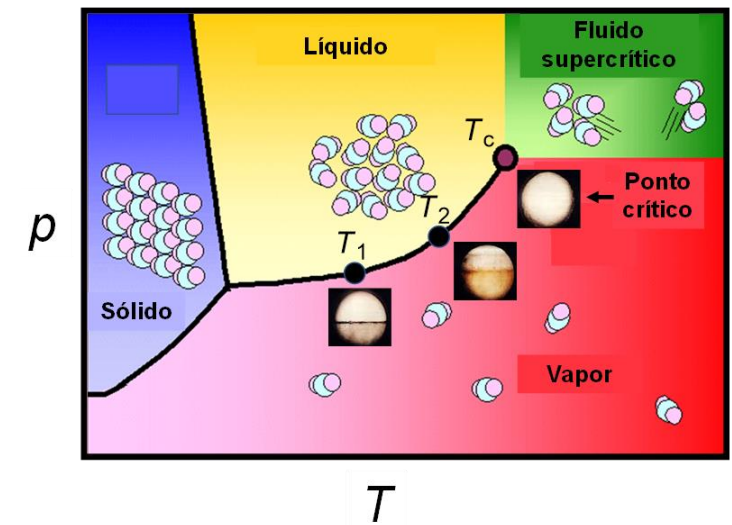


Figura 4.5. Passagem de um sistema de duas fases para o estado crítico quando se aquece um gás a volume constante

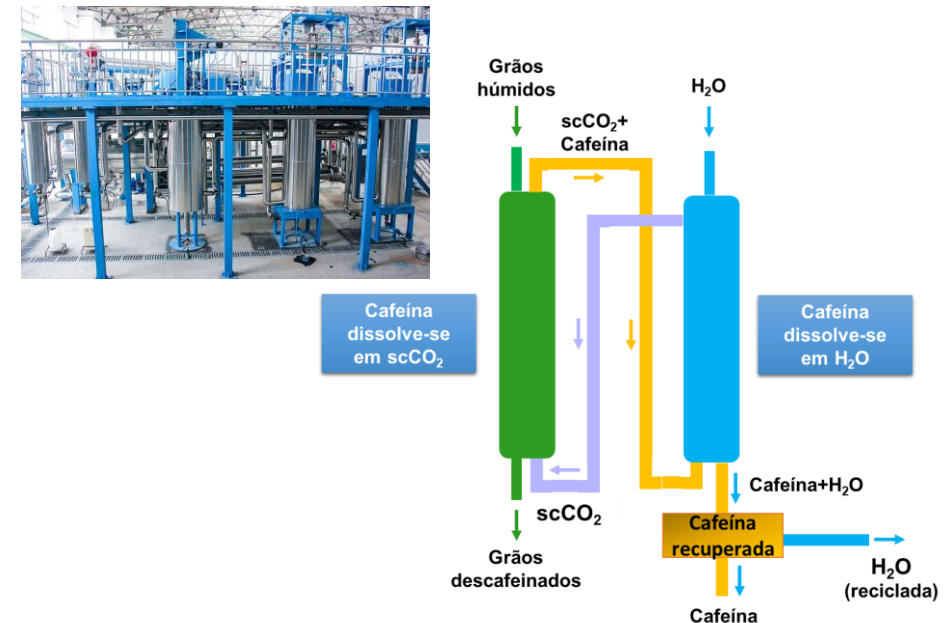


Figura 4.6. Sistema industrial para extração da cafeína do café utilizando CO_2 supercrítico.

3. Equações de Estado para Gases Reais

Conforme já mencionado, o comportamento dos gases em condições para as quais o modelo dos gases perfeitos não é aplicável, pode ser descrito por equações de estado mais complexas do que a equação dos gases perfeitos.

Estas equações incluem, no entanto, parâmetros que dependem da natureza do gás, **deixando de ser universais**. Há imensas equações de estado para descrever o comportamento de **gases reais**. Veremos dois exemplos muito utilizados: a equação de estado do virial e a equação de van der Waals.

3.1 Fator de compressibilidade, Z

O fator de compressibilidade Z é definido por:

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{\text{gp}}} \quad (4.3)$$

onde V_m é o volume molar do gás real nas condições experimentais escolhidas e V_m^{gp} é o volume molar do gás nas mesmas condições, se se comportasse como gás perfeito. De acordo com a equação dos gases perfeitos:

$$V_m^{\text{gp}} = \frac{RT}{p} \quad (4.4)$$

Logo, substituindo (4.4) em (4.3) conclui-se que:

$$Z = \frac{V_m}{\frac{RT}{p}} \Rightarrow \boxed{pV_m = ZRT} \quad (4.5)$$

Quando Z é determinado experimentalmente verifica-se que varia com a pressão. O tipo de variação encontrada está ilustrado para alguns gases na Figura 4.7. A análise da figura 4.7 mostra que para a generalidade dos gases:

- Na gama de pressões mais baixas $Z < 1$ ou seja, $V_m < V_m^{gp}$. Isso resulta do domínio das forças atrativas, que tendem a aproximar as moléculas diminuindo o volume do gás relativamente ao volume que ele ocuparia se se comportasse como perfeito.
- A pressões elevadas $Z > 1$ ou seja, $V_m > V_m^{gp}$. Trata-se de uma manifestação das forças repulsivas. O volume do gás real é maior que o do gás perfeito, porque as moléculas não são pontuais (como as do gás perfeito) e, por isso, não podem aproximar-se mais do que uma certa distância.

No caso do hidrogénio as forças atrativas são tão fracas que as forças repulsivas dominam mesmo a baixas pressões.

Convém finalmente notar que o comportamento das curvas $Z = f(p)$ como as representadas na Figura 4.7 depende da temperatura.

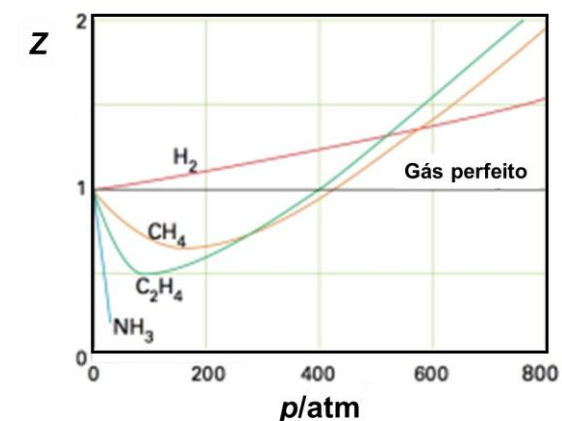


Figura 4.7. Variação do fator de compressibilidade com a pressão para vários gases a 273 K.

3.2 Equação de estado do virial

A equação de virial é uma equação empírica, que permite exprimir Z na forma de uma expansão em série dependente do volume molar, V_m :

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \quad (4.6)$$

O nome virial vem da palavra Latina força, e reflete o facto de as forças intermoleculares passarem a ser importantes quando se trata de gases reais. Os termos, 1, B , C ... na equação (4.6) são designados por 1º, 2º, 3º,... **coeficientes do virial**. Variam de gás para gás e dependem da temperatura. Podem, a nível microscópico, ser identificados com a influência de interações moleculares duas a duas (B), três a três (C), etc.

Substituindo a equação (4.6) em (4.5) e tendo em atenção que $V_m = V/n$, pode obter-se a **equação de estado do virial**:

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} + \frac{n^2C}{V^2} + \dots \right) \quad (4.7)$$

Para muitas aplicações a equação (4.6) pode ser truncada no segundo termo pois, geralmente, $B/V_m \gg CV_m^2$. Nesse caso:

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} \quad (4.8)$$

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{nB}{V} \right) \quad (4.9)$$

Quando o volume é muito elevado, os termos $nB/V_m \gg n^2CV_m^2$ são ambos muito pequenos e, nessas condições, a equação (4.7) aproxima-se da equação dos gases perfeitos.

3.3 Equação de estado de van der Waals

Embora não tão fiável como a equação do virial, a equação proposta pelo cientista Holandês Johannes van der Waals em 1873, tem a vantagem evidenciar o modo como as interações atrativas e repulsivas entre moléculas, contribuem para originar desvios à idealidade de um gás. Para chegar à sua equação, van der Waals, partiu da equação dos gases perfeitos e foi-a modificando de acordo com o seguinte raciocínio:

Efeito das forças repulsivas

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

Efeito das forças atrativas

$$p = \frac{nRT}{V - nb}$$

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

(4.9)

Devido às **forças repulsivas** as moléculas não se podem aproximar tanto como seria de esperar se fossem pontuais (gás perfeito). Admite-se, assim, que num gás real o volume acessível às moléculas é reduzido de uma quantidade proporcional a: (i) número de moléculas (representado pela quantidade de substância) e (ii) respetivo **volume de exclusão**, b , por mole definido adiante.

O efeito das **forças atrativas** conduz a uma redução da pressão do gás relativamente à pressão exercida por um gás perfeito. Uma vez que as atrações diminuem a velocidade das moléculas estas (i) atingem as paredes do reservatório menos vezes e (ii) com menor impacto. Pode admitir-se que ambos os efeitos contribuem para a redução de pressão de forma proporcional à concentração molar. Por isso, van der Waals considerou que o seu efeito combinado era proporcional ao quadrado da concentração $(n/V)^2$, sendo a constante de proporcionalidade o fator a .

Volume de exclusão

Quando duas moléculas, ambas com raio r e volume $V_{\text{molécula}} = (4/3)\pi r^3$, se aproximam uma da outra, os seus centros não se podem aproximar mais do que a distância $2r$ (Figura 4.8). Isso significa que os centros não podem penetrar numa esfera de raio $2r$. O volume desta esfera corresponde ao volume de exclusão que é dado por:

$$V_{\text{exc}} = \frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8\left(\frac{4}{3}\pi r\right)^3 = 8V_{\text{molécula}}$$

Como há duas moléculas o volume de exclusão por molécula é:

$$V_{\text{exc por molécula}} = \frac{1}{2}8V_{\text{molécula}} = 4V_{\text{molécula}}$$

O volume de exclusão por mol de moléculas será, então:

$$b = 4N_A V_{\text{molécula}}$$

onde N_A representa o número de Avogadro.

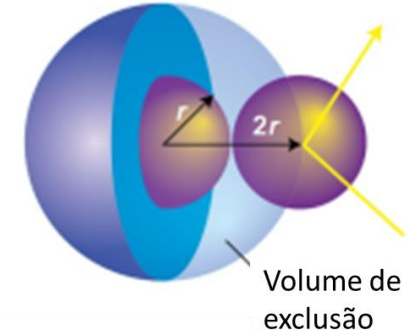


Figura 4.8. Ilustração do conceito de volume de exclusão..

Problema 1C.1 (p. 27)

Um gás a 350 K e 12 atm tem um volume molar 12% superior ao calculado nas mesmas condições pela equação dos gases perfeitos.

- (a) Calcular o fator de compressibilidade e o volume molar do gás nessas condições.
- (b) Quais as interações dominantes na amostra: atrativas ou repulsivas?

Problema 1C.2 (p. 28)

O segundo coeficiente do virial do NH_3 gasoso é $B = -45.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a 573 K. Se a temperatura se mantiver constante, determine a pressão à qual o volume molar é $V_m = 1.0 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.