

Misturas de gases e gases reais

AULA

3

Metas da aula

Apresentar o uso da lei dos gases ideais para as misturas de gases e suas bases teóricas; apresentar métodos para estimar o comportamento de gases reais.

objetivos

Esperamos que, após o estudo do conteúdo desta aula, você seja capaz de:

1. empregar a lei dos gases ideais para descrever o comportamento de misturas de gases;
2. reconhecer e utilizar os conceitos de pressão parcial, fração molar e pressão de vapor;
3. explicar o comportamento dos gases ideais através dos princípios da teoria cinética molecular;
4. descrever o comportamento de gases reais empregando o fator de compressibilidade, os coeficientes do virial ou a equação de van der Waals.

Pré-requisito

Para que você encontre mais facilidade na compreensão desta aula, é importante que tenha entendido o conceito de gás ideal e que domine o uso de sua equação de estado, a lei dos gases ideais.

INTRODUÇÃO

Até este momento, lidamos apenas com gases puros. Vamos agora estender nossa discussão às misturas de gases. É importante saber também tratar o caso das misturas, pois estas estão presentes nos mais diversos tipos de processos químicos e físicos e situações do dia-a-dia. Em seguida, apresentaremos os princípios básicos da teoria cinética molecular, que fornece as bases teóricas para compreender por que os gases ideais se comportam da maneira observada. Finalmente, discutiremos algumas formas de descrever o comportamento dos gases reais, que apresentam desvios em relação ao previsto pela lei dos gases ideais.

MISTURAS DE GASES

No século XIX, após uma série de experimentos, John Dalton chegou à seguinte conclusão, que ficou conhecida como lei de Dalton:

A pressão total de uma mistura de gases é igual à soma das pressões parciais dos componentes da mistura.

No caso de misturas de gases ideais, a pressão parcial pode ser definida como a pressão que seria exercida por um dado componente se este ocupasse sozinho o volume total da mistura, à mesma temperatura da mistura. Aplicando esta definição à lei dos gases ideais, temos a seguinte expressão para a pressão parcial de um componente i (p_i) de uma mistura:

$$p_i V = n_i RT \quad \therefore \quad p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

em que n_i é o número de moles do componente i , e V é o volume total da mistura. É simples demonstrar que a pressão total (p) da mistura é o somatório das pressões parciais:

$$\sum_i p_i = p_1 + p_2 + p_3 + \dots = \frac{n_1 RT}{V} + \frac{n_2 RT}{V} + \frac{n_3 RT}{V} + \dots = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \frac{RT}{V} = \frac{n RT}{V} = p$$

na qual n é o número total de moles da mistura.

Há outra forma mais geral de definir a pressão parcial de um componente de uma mistura de gases. Tomemos a razão entre a expressão da lei dos gases ideais aplicada ao componente i , como descrito anteriormente, e à mistura como um todo:

$$\frac{p_i V}{p V} = \frac{n_i RT}{n RT} \quad \therefore \quad \frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} \quad \therefore \quad p_i = \frac{n_i}{n} p$$

A razão entre o número de moles de um componente i de uma mistura (n_i) e o número total de moles na mistura (n) recebe o nome de fração molar do componente i (x_i):

$$x_i = \frac{n_i}{n}$$

A partir desta definição, é fácil perceber que o valor da fração molar está necessariamente entre zero (i ausente da mistura; $n_i = 0$) e um (i puro; $n_i = n$) e que a soma das frações molares de todos os componentes da mistura é igual a um:

$$0 \leq x_i \leq 1$$

$$\sum_i x_i = x_1 + x_2 + x_3 + \dots = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots = \frac{(n_1 + n_2 + n_3 + \dots)}{n} = \frac{n}{n} = 1$$

Assim, a pressão parcial de um componente de uma mistura gasosa é representada pelo produto de sua fração molar e da pressão total da mistura:

$$p_i = x_i p$$

Esta definição tem aplicação geral, sendo válida tanto para as misturas de gases ideais quanto para as de gases reais.

**ATIVIDADE****Atende aos Objetivos 1 e 2**

1. Se 16,0 g de O_2 e 28,0 g de N_2 são misturados em um tanque de 10,0 L a $25^\circ C$, qual é a pressão parcial de cada gás e a pressão total no recipiente?

RESPOSTA COMENTADA

Primeiro, devemos calcular o número de moles de cada gás:

$$n_{O_2} = \frac{m_{O_2}}{M_{O_2}} = \frac{16,0 \text{ g}}{32,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,500 \text{ mol}$$

$$n_{N_2} = \frac{m_{N_2}}{M_{N_2}} = \frac{28,0 \text{ g}}{28,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 1,00 \text{ mol}$$

Em seguida, aplicamos a definição de pressão parcial:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{0,500 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot K \times 298 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 1,22 \text{ atm}$$

$$p_{N_2} = \frac{n_{N_2}RT}{V} = \frac{1,00 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm.L.mol}^{-1} \cdot K \times 298 \text{ K}}{10,0 \text{ L}} = 2,45 \text{ atm}$$

Para calcular a pressão total, aplicamos a lei de Dalton.

$$p = p_{O_2} + p_{N_2} = 1,22 + 2,45 = 3,67 \text{ atm}$$

Para conferir a resposta, podemos calcular as frações molares de cada componente e multiplicá-las pela pressão total.

$$x_{O_2} = \frac{n_{O_2}}{n_{O_2} + n_{N_2}} = \frac{0,500}{0,500 + 1,00} = 0,333$$

$$x_{N_2} = 1 - x_{O_2} = 1 - 0,333 = 0,667$$

$$p_{O_2} = x_{O_2} \cdot p = 0,333 \cdot 3,67 = 1,22 \text{ atm (confere)}$$

$$p_{N_2} = x_{N_2} \cdot p = 0,667 \cdot 3,67 = 2,45 \text{ atm (confere)}$$

COLETANDO GASES EM LABORATÓRIO

Em laboratório, é comum empregar um dispositivo simples, como o mostrado na **Figura 3.1**, para coletar os gases produzidos durante algum experimento. O gás passa por um tubo cuja extremidade é colocada no interior de um frasco graduado, que inicialmente estava completamente cheio d'água, emborcado num recipiente também contendo água.

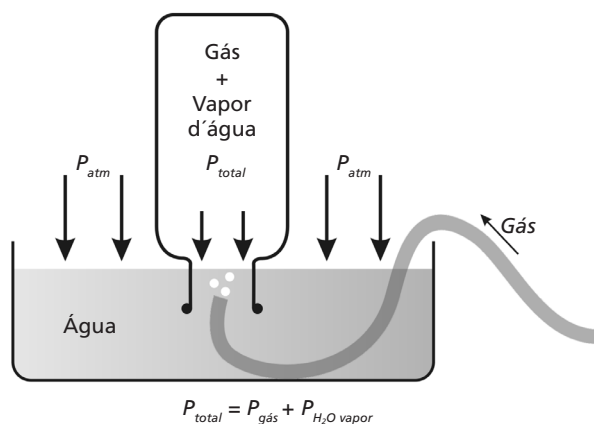


Figura 3.1: Sistema de coleta de gases por deslocamento de água.

Conforme o gás é borbulhado, vai ficando retido no topo do frasco, expulsando parcialmente a água que estava dentro do recipiente. A pressão total no interior do frasco (p) é a soma das pressões parciais dos componentes da mistura: o gás produzido ($p_{\text{gás}}$) e o vapor d'água ($p_{\text{água}}$):

$$p = p_{\text{gás}} + p_{\text{água}}$$

Alterando-se a posição vertical do frasco graduado, de modo que a superfície do líquido em seu interior fique alinhada com a superfície da água na parte externa, a pressão dentro do frasco (p) fica igualada à pressão atmosférica (p_{atm}), que pode ser facilmente medida com um barômetro de mercúrio, descrito na aula anterior:

$$p_{\text{gás}} = p_{\text{atm}} - p_{\text{água}}$$

O número de moles de gás coletados pode ser calculado pela lei dos gases ideais, pois são conhecidos o volume (indicado pela escala na parede do frasco), a pressão parcial do gás coletado ($p_{\text{gás}}$, que corresponde à diferença entre a pressão atmosférica e a pressão parcial do vapor d'água) e a temperatura (medida por um termômetro colocado junto à aparelhagem).

Por que aparece um termo na equação anterior referente à pressão parcial do vapor d'água? Quando temos uma fase líquida em contato com uma fase vapor, cada substância presente no líquido tende a se evaporar até que seja estabelecido um equilíbrio entre ambas as fases, se o tempo de contato for suficiente. A pressão parcial da substância vai aumentando gradativamente, até atingir um valor máximo, chamado de pressão de vapor, que corresponde à situação em que a fase vapor fica saturada com aquela substância. A situação de equilíbrio alcançada é o que chamamos de equilíbrio dinâmico. Evaporação e condensação continuam ocorrendo, mas, na média, um fenômeno compensa o outro, fazendo com que a pressão parcial da substância não varie mais com o tempo.

Para cada temperatura, há um único valor associado de pressão de vapor. A **Tabela 3.1** mostra alguns valores de pressão de vapor para a água. Quando a pressão de vapor é de 1 atm, a temperatura correspondente é chamada de ponto normal de ebulição da substância (no caso da água, 100°C). O equilíbrio líquido-vapor será discutido com mais detalhes posteriormente, em outra disciplina (Química IV).

Tabela 3.1: Pressão de vapor da água em função da temperatura

Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Temperatura (K)	Pressão (kPa)	Temperatura (K)	Pressão (kPa)
273,16	0,6113	340	27,18	440	733,2
275	0,6980	345	33,77	450	931,5
280	0,9912	350	41,66	460	1170
285	1,388	355	51,05	470	1454
290	1,919	360	62,15	480	1789
295	2,620	365	75,21	490	2181
300	3,536	370	90,47	500	2637
305	4,718	375	108,2	510	3163
310	6,230	380	128,8	520	3766
315	8,143	390	179,5	545	5673
320	10,54	400	245,6	570	8206
325	13,53	410	330,2	595	11570
330	17,21	420	437,0	620	15480
335	21,71	430	569,9	647,29	220890

**ATIVIDADE****Atende aos Objetivos 1 e 2**

2. Carbonato de cálcio é decomposto por aquecimento, produzindo CO_2 , que é coletado em um dispositivo como o da **Figura 3.1**. O volume de gás coletado a 25°C é de 300 cm^3 , e a pressão atmosférica é de 100 kPa . Qual é a pressão parcial do CO_2 na mistura coletada? Qual é o número de moles de CO_2 formado?

RESPOSTA COMENTADA

Para calcular a pressão parcial do CO_2 , subtraímos da pressão total (na aparelhagem empregada, é a pressão atmosférica) a pressão de vapor da água a 25°C , obtida na **Tabela 3.1**.

$$P_{\text{atm}} = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \therefore \quad P_{\text{CO}_2} = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ a 298 K (p_{298}) é obtida por interpolação dos dados da **Tabela 3.1** entre as temperaturas de 295 K e 300 K . Para isto, considera-se que a variação da pressão de vapor entre estas duas temperaturas é aproximadamente linear:

$$\begin{aligned} p_{298} &= p_{295} + \frac{p_{300} - p_{295}}{300 - 295} \times (298 - 295) = \\ &= 2,620 + \frac{3,536 - 2,620}{5} \times 3 = 3,170\text{ kPa} \end{aligned}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 100\text{ kPa} - 3,170\text{ kPa} = 96,83\text{ kPa}$$

Para calcular o número de moles, aplicamos a lei dos gases ideais.

$$n_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} V}{RT} = \frac{96,83\text{ kPa} \times 300\text{ cm}^3 \times \frac{10^{-3}\text{ dm}^3}{1\text{ cm}^3}}{8,314\text{ kPa}\cdot\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298\text{ K}} = 1,17 \times 10^{-2}\text{ mol}$$

TEORIA CINÉTICA MOLECULAR

A lei dos gases ideais prevê como esses gases devem se comportar, mas não explica as razões para este comportamento. A teoria cinética molecular oferece as bases teóricas para compreender como os gases reagem a variações de pressão, volume ou temperatura. Este modelo baseia-se nas seguintes hipóteses:

- Os gases são constituídos por um número elevado de partículas (moléculas ou átomos individuais) de massa m que estão em movimento contínuo e aleatório.
- O volume efetivamente ocupado por estas partículas é desprezível, comparado ao volume total no qual o gás está contido. Outra maneira de expressar este princípio é considerar que os diâmetros das partículas são muito menores que a distância média percorrida por elas entre duas colisões sucessivas.
- As interações intermoleculares (atrativas ou repulsivas) são desprezíveis.
- Os choques entre as moléculas ou com as paredes do recipiente são elásticos, ou seja, não há dissipação de energia. A energia cinética média das moléculas não varia com o tempo, se a temperatura permanecer constante.
- A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura absoluta.

Como dissemos na aula anterior, a pressão é consequência das colisões das moléculas com as paredes do recipiente onde se encontra o gás. O valor da pressão é função tanto da frequência quanto da força dos choques das moléculas com as paredes. A temperatura absoluta de um gás é uma medida da energia cinética média de suas moléculas. A partir dessas hipóteses, deduz-se a seguinte expressão:

$$pV = \frac{1}{3} nmN_A c^2 = \frac{1}{3} nMc^2$$

N_A é o número de Avogadro, M é a massa molar do gás ($M = mN_A$) e c é a velocidade média quadrática, ou seja, a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades das moléculas:

$$c^2 = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle = 3 \langle v_x^2 \rangle$$

na qual os termos entre chaves são os quadrados das velocidades médias nas direções x , y e z . Como os movimentos das moléculas são aleatórios, as velocidades médias nas três direções são iguais. A energia cinética média (E_c) das moléculas do gás é então dada por:

$$E_c = \frac{1}{2} mc^2$$

Se a energia cinética média depender somente da temperatura (e, conseqüentemente, a velocidade média quadrática também, pois a massa m não varia com a temperatura), então, a temperatura constante, teremos $pV = \text{constante}$, que é a lei de Boyle. Igualando a expressão deduzida para pV à lei dos gases ideais, veremos que a velocidade média quadrática de um gás à temperatura é dada por:

$$pV = \frac{1}{3} nMc^2 = nRT \quad \therefore \quad c = \left(\frac{3RT}{M} \right)^{1/2}$$

Observa-se que a velocidade média quadrática é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar. Quanto mais alta for a temperatura, mais rapidamente as moléculas se moverão, em média. Moléculas mais leves irão se deslocar, em média, mais rapidamente que moléculas mais pesadas, à mesma temperatura.

A lei de Charles diz que, mantendo-se o volume constante, a pressão é diretamente proporcional à temperatura absoluta. De acordo com o modelo cinético, a elevação da temperatura aumenta a energia cinética média das moléculas, fazendo com que estas se movam mais rapidamente. Se não houver variação do volume, as moléculas irão se chocar com as paredes do recipiente com maior frequência e com mais força, o que explica o aumento de pressão observado.

Também é possível explicar o fato de que o volume aumenta quando a temperatura se eleva, mantendo-se a pressão constante. Já dissemos que o aumento de temperatura faz com que mais moléculas por unidade de tempo se choquem com as paredes e com força maior. A única maneira de manter a pressão constante é diminuir simultaneamente o número de colisões por unidade de tempo por unidade de área. Isto pode ser alcançado pela expansão do volume ocupado pelo gás, o que diminui o número de moléculas por unidade de área de parede.



ATIVIDADE

Atende aos Objetivos 3

3. Uma amostra de nitrogênio, originalmente a 25°C e 1 atm, é submetida a uma expansão isotérmica. Qual é o efeito que esta transformação tem sobre: (a) a energia cinética média das moléculas; (b) a velocidade média quadrática das moléculas; (c) o número total de colisões das moléculas com as paredes do recipiente por unidade de tempo; (d) a pressão total?

RESPOSTA COMENTADA

Vamos analisar o que acontece com a amostra de gás, que se comporta idealmente, quando seu volume aumenta a temperatura constante: (a) a energia cinética média não varia, pois esta depende apenas da temperatura; (b) se a energia cinética média permanece constante, isto significa que a velocidade média quadrática não varia; (c) haverá menos colisões com as paredes do recipiente por unidade de tempo, pois as moléculas estarão se movimentando num volume maior, com a mesma velocidade média da situação anterior, o que faz com que elas se movam por uma distância maior entre colisões; (d) a pressão total diminui, como prevê a lei de Boyle, pois há um menor número de colisões das moléculas com as paredes do recipiente por unidade de tempo.

GASES REAIS

O comportamento dos gases reais pode divergir consideravelmente do previsto pela lei dos gases ideais. Isto se deve ao fato de os gases reais não obedecerem às condições necessárias para que o gás se comporte de forma ideal, pois suas moléculas interagem entre si e ocupam um volume finito no espaço.

As interações intermoleculares são basicamente de dois tipos: atrativas e repulsivas. As forças atrativas são mais fortes quando as distâncias entre as moléculas são maiores. As forças repulsivas são mais pronunciadas quando as moléculas estão muito próximas entre si. A variação da energia potencial entre duas moléculas em função da distância entre elas é mostrada na **Figura 3.2**.

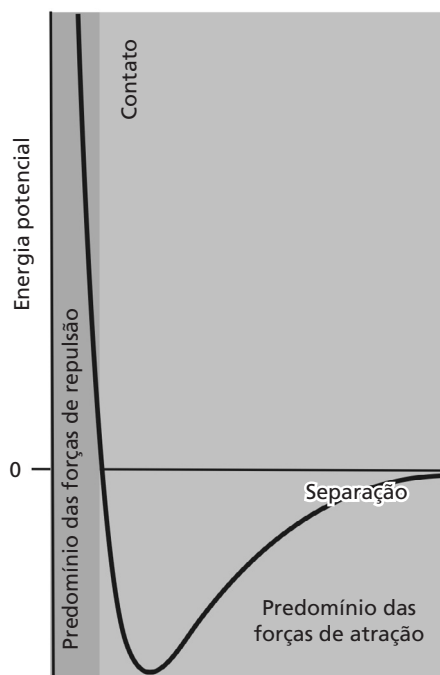


Figura 3.2: Variação da energia potencial de duas moléculas em função da distância entre ambas.

Quando a pressão é muito baixa, as moléculas do gás encontram-se muito afastadas umas das outras, praticamente não interagindo entre si, e a influência das interações intermoleculares tende a ser desprezível, fazendo com que o comportamento do gás se aproxime do ideal. Conforme a pressão aumenta, a distância média entre as moléculas vai diminuindo, aumentando, assim, o grau de interação entre elas. A influência das interações intermoleculares vai se fazendo sentir. Em pressões intermediárias, nas quais a distância média entre as moléculas ainda é superior a vários diâmetros moleculares, predominam as interações atrativas. Quando a pressão aumenta mais, a distância média entre as moléculas diminui ainda mais, ficando na ordem de alguns poucos diâmetros moleculares. Conforme esta distância diminui, as forças repulsivas vão crescendo, até chegarem a ficar mais fortes que as interações atrativas.

FATOR DE COMPRESSIBILIDADE

Uma maneira simples de tentar descrever o comportamento de um gás real é modificar a lei dos gases ideais pela introdução de um coeficiente, o fator de compressibilidade (Z), que levaria em conta os desvios em relação ao comportamento ideal. Este fator é definido pela seguinte relação:

$$Z = \frac{pV}{nRT} \quad \therefore \quad Z = \frac{pV_m}{RT}$$

Quando o gás é ideal, o valor de Z se iguala a 1. Podemos, então, estabelecer a seguinte relação entre as situações em que um gás, nas mesmas condições de pressão e temperatura, comporta-se de forma ideal (denominador) ou não (numerador):

$$\frac{Z}{1} = \frac{pV_m^{\text{real}}/RT}{pV_m^{\text{ideal}}/RT} \quad \therefore \quad Z = \frac{V_m^{\text{real}}}{V_m^{\text{ideal}}}$$

Concluimos, então, que outra maneira de definir o fator de compressibilidade é a razão, nas mesmas condições de temperatura e pressão, entre o volume molar real do gás e o volume molar que este apresentaria se seu comportamento fosse ideal.

Assim, gases reais que estejam numa situação em que predominam as forças intermoleculares atrativas apresentam fator de compressibilidade inferior a um, pois, neste caso, o volume molar real é inferior ao ideal. As forças atrativas fazem com que as moléculas fiquem em média mais próximas entre si do que na situação ideal, em que as interações intermoleculares estão ausentes.

Gases reais que estejam em pressões suficientemente elevadas para que as interações repulsivas predominem apresentam fator de compressibilidade superior a um. As forças repulsivas tornam o volume molar maior do que no caso ideal, pois as moléculas ficam em média mais afastadas entre si do que ficariam na ausência dessas interações.

**ATIVIDADE****Atende ao Objetivo 4**

4. Dois moles de um certo gás, nas CNTP, ocupam um volume de 48,0 L. Calcule o fator de compressibilidade neste caso.

RESPOSTA COMENTADA

Sabemos que o fator de compressibilidade é a razão entre o volume molar real e o volume molar que o gás teria se seu comportamento fosse ideal. O volume molar ideal nas CNTP é de 22,4 L.mol⁻¹. O volume molar real é calculado dividindo o volume da amostra pelo número de moles:

$$V_m^{\text{real}} = \frac{48,0 \text{ L}}{2 \text{ mol}} = 24,0 \text{ L.mol}^{-1} \quad \therefore$$

$$Z = \frac{V_m^{\text{real}}}{V_m^{\text{ideal}}} = \frac{24,0 \text{ L.mol}^{-1}}{22,4 \text{ L.mol}^{-1}} = 1,07$$

PONTO CRÍTICO E LEI DOS ESTADOS CORRESPONDENTES

Uma das características dos gases reais que a lei dos gases ideais não é capaz de prever é a ocorrência, sob certas condições de temperatura e pressão, do fenômeno da condensação (passagem do estado gasoso para o estado líquido).

A **Figura 3.3** mostra um conjunto de isotermas num gráfico pressão × volume molar que reflete o comportamento real do CO₂. As isotermas em temperaturas elevadas apresentam comportamento muito próximo do esperado para um gás ideal (hipérbole correspondente a pV = constante). O mesmo acontece com as isotermas a temperaturas mais baixas, na região de baixas pressões e volumes elevados. Nestes casos, conforme o volume diminui a pressão aumenta, até que se inicie a condensação do gás (zona demarcada pela linha pontilhada, onde líquido e vapor coexistem em equilíbrio). O volume vai diminuindo à medida que o gás vai se transformando em líquido, a pressão constante (linhas

tracejadas horizontais). Esta pressão é a chamada pressão de vapor da substância, sobre a qual já falamos anteriormente (lembre-se de que, para cada temperatura, há um único valor característico de pressão de vapor). Ao término deste processo, que corresponde à extremidade esquerda da linha pontilhada, todo o gás terá sido transformado em líquido. Um aumento adicional da pressão resulta em uma diminuição praticamente desprezível do volume molar, o que é indicado pela linha quase vertical que constitui o ramo da esquerda da isoterma. Este comportamento é típico dos líquidos, que são muito pouco compressíveis.

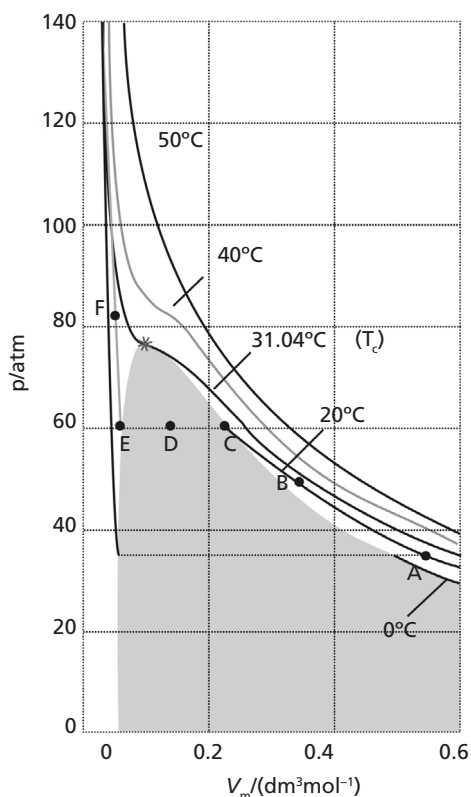


Figura 3.3: Isotermas do CO_2 perto do ponto crítico.

A isoterma que tangencia o topo da zona de equilíbrio líquido-vapor é chamada de isoterma crítica. A temperatura a que ela está associada, a temperatura crítica (T_c), é vista como a temperatura mais alta em que se pode observar as fases líquida e vapor coexistindo em equilíbrio. O ponto de inflexão horizontal observado é chamado de ponto crítico, sendo a pressão e o volume molar correspondentes conhecidos como pressão crítica (p_c) e volume crítico (V_c). A Tabela 3.2 mostra os valores das coordenadas críticas de diversos gases.

Tabela 3.2: Coordenadas críticas de diversos gases

Gases	p_c (atm)	V_c (cm ³ .mol ⁻¹)	T_c (K)
Ar	48,00	75,25	150,7
CH ₄	45,6	98,7	190,6
CO ₂	72,85	94,0	304,2
H ₂	12,8	65,0	33,2
H ₂ O	218,3	55,3	647,4
HCl	81,5	81,0	324,7
He	2,26	57,8	5,21
N ₂	33,54	90,1	126,3
NH ₃	111,3	72,5	405,5
O ₂	50,14	78,0	154,8

Os desvios em relação ao comportamento ideal apresentados pelos gases reais parecem depender da relação entre as condições em que o gás se encontra e as de seu ponto crítico. Isto sugeriu a conveniência de se definir novas variáveis que correlacionassem o estado do gás com as condições do ponto crítico. São as chamadas variáveis reduzidas, que representam a razão entre as variáveis (p , V_m , T) do gás e a variável crítica correspondente:

$$p_r = \frac{p}{p_c} \quad V_r = \frac{V_m}{V_c} \quad T_r = \frac{T}{T_c}$$

Observa-se que gases reais diferentes, nas mesmas condições reduzidas, apresentam comportamento semelhante, ou seja, gases que estejam às mesmas pressões e temperaturas reduzidas, por exemplo, terão aproximadamente o mesmo volume reduzido. Este princípio, que é conhecido como lei dos estados correspondentes, constitui-se numa forma aproximada de prever de forma generalizada o comportamento dos gases reais. Este princípio está bem ilustrado na **Figura 3.4**, em que se observa que o fator de compressibilidade de diferentes substâncias comporta-se de forma muito semelhante em função das pressões e temperaturas reduzidas.

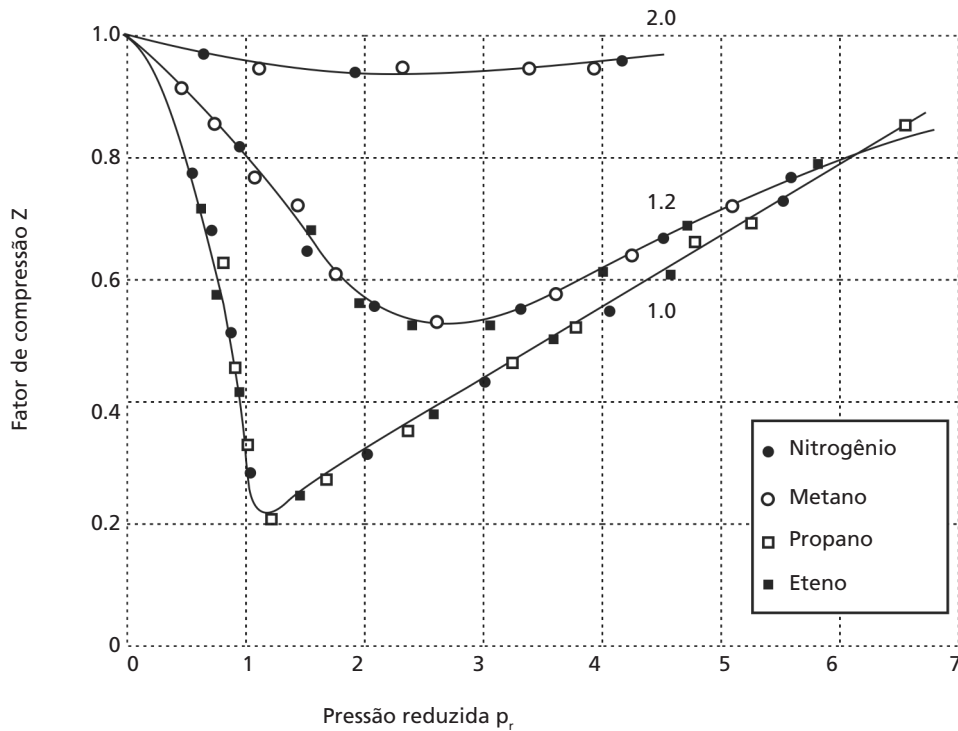


Figura 3.4: Fator de compressibilidade de diferentes gases em função de suas coordenadas reduzidas.

Este resultado possibilita o uso das chamadas cartas de compressibilidade generalizada, como a mostrada na Figura 3.5, que representam uma média de diversos gases. Os dados representados permitem estimar de forma aproximada o comportamento de um gás real.

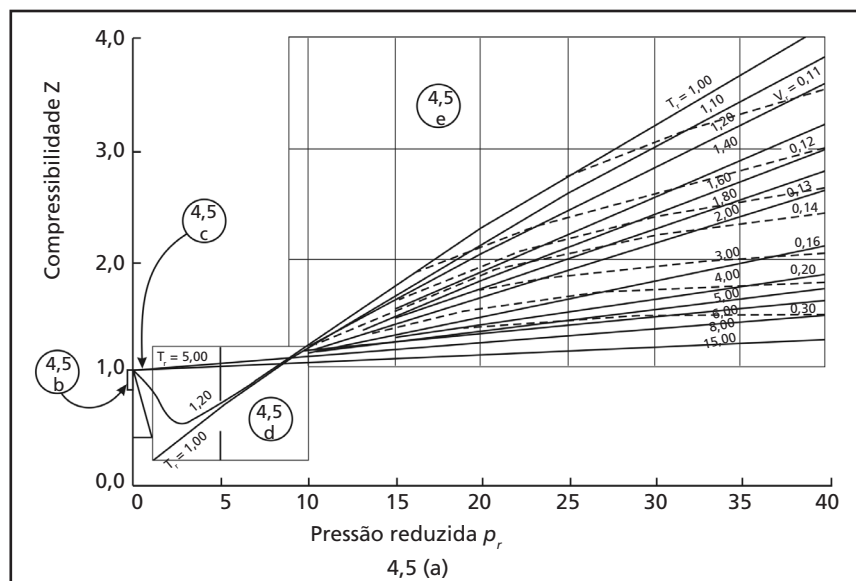


Figura 3.5: Carta de compressibilidade generalizada mostrando o fator de compressibilidade em função das coordenadas reduzidas.

EQUAÇÃO DO VIRIAL

Uma outra maneira de representar o comportamento de um gás real é fazer uma expansão em série de potências de uma variável (p , por exemplo), na qual o primeiro termo é a lei dos gases ideais:

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

Outra forma de expansão em série muito utilizada é a feita a partir de $1/V_m$:

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

Estas duas expressões representam formas da equação de estado do virial (termo que vem da palavra “força” em latim). O termo entre parênteses é equivalente ao fator de compressibilidade (Z). Os coeficientes B' , C' ... (ou B , C ...) são chamados de segundo, terceiro ... coeficientes do virial, pois pertencem ao segundo, terceiro ... termos da série. Estes coeficientes são função não só da natureza da substância, mas também da temperatura. Geralmente trunca-se a série no máximo no terceiro termo, ou muitas vezes no segundo, pois o valor do terceiro tende a ser bem menor do que o do termo anterior. A **Tabela 3.3** mostra alguns valores do segundo coeficiente do virial.

Tabela 3.3: Valores para o segundo coeficiente do virial (B , em $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) em função da temperatura

Gases	273 K	373 K	600 K
Ar	-21,7	-4,2	11,9
CH ₄	-53,6	-21,2	8,1
CO ₂	-142	-72,2	-12,4
H ₂	13,7	15,6	-
He	12,0	11,3	10,4
N ₂	-10,5	6,2	21,7
O ₂	-22,0	-3,7	12,9

A maior dificuldade prática para o uso deste tipo de equação de estado está no fato de ser preciso conhecer os valores destes coeficientes não só para cada substância com que se deseja trabalhar, mas também para cada temperatura.

A baixas pressões, os gases reais tendem a se comportar idealmente, porém observa-se que o grau de aproximação varia com a temperatura, como indicado pelas isotermas representadas na **Figura 3.6**.

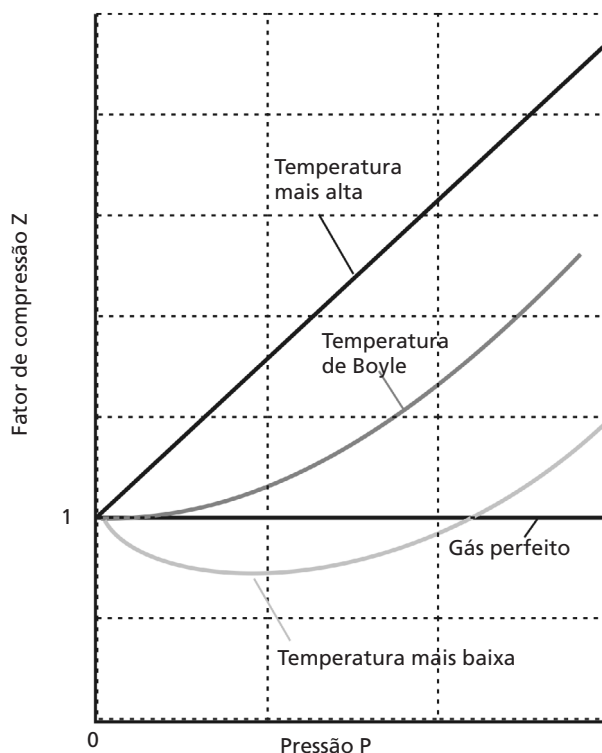


Figura 3.6: Variações do fator de compressibilidade com a pressão em diferentes temperaturas, acima e abaixo da temperatura de Boyle.

O fator de compressibilidade do gás ideal é sempre igual a um, e a isoterma tem inclinação nula ($dZ/dp = 0$) em qualquer pressão. O valor do fator de compressibilidade do gás real tende a um, conforme a pressão tende a zero, mas as isotermas têm diferentes inclinações segundo a temperatura. Para cada gás, há uma certa temperatura, conhecida como temperatura de Boyle, em que a inclinação da isoterma é nula próximo à origem, ou seja, o gás real se comporta de maneira ideal em uma faixa de baixas pressões bem mais ampla que em outras temperaturas. A inclinação da isoterma do gás real é dada por:

$$\frac{dZ}{dp} = B' + 2pC' + \dots, \text{ que tende a } B' \text{ quando } p \rightarrow 0$$

$$\frac{dZ}{d(1/V_m)} = B \text{ quando } V_m \rightarrow \infty, \text{ o que corresponde a } p \rightarrow 0$$

Isto significa que, quando a pressão tende a zero, a inclinação da isoterma será nula (comportamento ideal) quando o segundo coeficiente do virial for igual a zero. Portanto, na temperatura de Boyle, B (ou B') é nulo.



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 4

5. Calcule, utilizando a equação do virial, a pressão exercida por 3,00 moles de nitrogênio que ocupam um volume de 15,0 L, à temperatura de 100°C.

RESPOSTA COMENTADA

Obtemos na **Tabela 3.3** o segundo coeficiente do virial para o nitrogênio, a 373 K:

$$B = 6,2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 6,2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Calculamos o volume molar e substituímos os valores na equação:

$$p_{N_2} V_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} \right) \quad V_m = \frac{15,0 \text{ L}}{3,00 \text{ mol}} = 5,00 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$p_{N_2} \times 5,00 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0821 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} \left(1 + \frac{6,2 \times 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}{5,00 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}} \right)$$

$$p_{N_2} = 6,13 \text{ atm}$$

EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

Johannes van der Waals, em 1873, foi o primeiro a propor uma equação mais geral, válida para todos os gases, introduzindo termos na lei dos gases ideais que levassem em conta os efeitos que causam desvios em relação ao comportamento ideal. A equação proposta tem a seguinte forma:

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

em que as constantes a e b são as chamadas constantes de van der Waals. São características de cada gás e independentes da temperatura (ao contrário dos coeficientes do virial, o que torna o uso da equação de van der Waals mais fácil). A **Tabela 3.4** mostra alguns valores destas constantes.

Tabela 3.4: Valores das constantes da equação de van der Waals

Gases	a (atm.dm ⁶ .mol ⁻²)	b (10 ⁻² dm ³ .mol ⁻¹)
Ar	1,337	3,20
CH ₄	2,273	4,31
CO ₂	3,610	4,29
H ₂	0,2420	2,65
H ₂ O	5,464	3,05
He	0,0341	2,38
N ₂	1,352	3,87
NH ₃	4,169	3,71
O ₂	1,364	3,19

O termo nb corresponde à correção devida ao volume ocupado pelas moléculas do gás real. A constante b representa, portanto, o volume finito ocupado por um mol de moléculas.

Van der Waals também incluiu outro termo de correção que leva em conta as forças atrativas entre as moléculas do gás real. Quando uma molécula está prestes a colidir com a parede do recipiente que contém o gás, há relativamente poucas moléculas entre ela e a parede. A maior parte das outras moléculas encontra-se do outro lado da molécula em questão, na direção oposta à da parede. O efeito total das forças atrativas é de “puxar para trás” a molécula, reduzindo a força com que esta se choca com a parede do recipiente (quando comparada com a situação em que não há interferência das interações intermoleculares), o que equivale a uma diminuição da pressão. Esta diminuição é proporcional ao número de impactos com a parede por unidade de tempo, que por sua vez é proporcional à concentração das moléculas (n/V). A redução da pressão também é diretamente proporcional à diminuição na força de cada impacto, que é proporcional à concentração. Assim, a redução da pressão é diretamente proporcional a n^2/V^2 . O parâmetro a é uma constante de proporcionalidade cujo valor depende da intensidade das forças de atração intermoleculares.

O modelo proposto não é válido na região onde coexistem as fases líquida e gasosa em equilíbrio. O que se faz numa representação gráfica é substituir nesta região a isoterma calculada por uma reta horizontal, como na **Figura 3.3**.

A equação de van der Waals também pode ser reordenada em função do volume molar, na forma de um polinômio de 3º grau:

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT}{p}\right)V_m^2 + \left(\frac{a}{p}\right)V_m - \frac{ab}{p} = 0$$



ATIVIDADE

Atende ao Objetivo 4

6. Calcule, utilizando a equação de van der Waals, a pressão exercida por 1,00 mol de CO_2 que ocupa um volume de 1,50 L à temperatura de 25°C.

RESPOSTA COMENTADA

Para utilizar a equação de van der Waals, obtemos os coeficientes a e b da **Tabela 3.4**:

$$a = 3,610 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2} \text{ e } b = 4,29 \times 10^{-2} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Substituindo os valores conhecidos na equação:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{1,00 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{1,50 \text{ L} - 1,00 \text{ mol} \times 4,29 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}} -$$

$$\frac{(1,00 \text{ mol})^2 \times 3,610 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{(1,50 \text{ dm}^3)^2}$$

$$p_{\text{CO}_2} = 14,38 \text{ atm}$$

OUTRAS EQUAÇÕES DE ESTADO

Existem outras equações de estado, mais complexas e com um número de parâmetros maior do que as descritas anteriormente, como, por exemplo, a equação de Soave-Redlich-Kwong:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a'\lambda}{V_m(V_m + b)}$$

$$\text{em que } a' = \frac{0,42748R^2T_c^2}{p_c}, \quad b = \frac{0,08664RT_c}{p_c} \text{ e}$$

$$\lambda = [1 + \kappa(1 - T_r^{1/2})]^2, \text{ no qual:}$$

$$\kappa = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2, \text{ onde } \omega = \text{fator acêntrico}$$

Estas equações mais complexas fornecem, em muitos casos, resultados que descrevem com maior exatidão, em faixas mais amplas de pressão, volume e temperatura, o comportamento dos gases reais. Porém, sua complexidade faz com que seja preciso lançar mão de métodos numéricos para sua resolução, o que pode representar um custo elevado.

A escolha da equação a ser usada será em função da necessidade de maior ou menor precisão do resultado a ser obtido.

ATIVIDADE FINAL

Um recipiente de 20,0 L contendo 100 moles de oxigênio é mantido à temperatura constante de 273 K. Qual é a pressão no recipiente se o gás se comportar idealmente? Compare este valor com o obtido através das equações do virial e de van der Waals.

RESPOSTA COMENTADA

Considerando o gás como sendo ideal:

$$p_{O_2} = \frac{n_{O_2}RT}{V} = \frac{100 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{20,0 \text{ L}} = 112 \text{ atm}$$

Para empregar a equação do virial, buscamos na **Tabela 3.3** o segundo coeficiente do virial para o oxigênio, a 273 K: $B = -22,0 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1} = -22,0 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculamos o volume molar e substituímos os valores na equação:

$$p_{O_2}V_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} \right)$$

$$V_m = \frac{20,0 \text{ L}}{100 \text{ mol}} = 0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$p_{O_2} \times 0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{ K} \left(1 - \frac{22,0 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}}{0,20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}} \right)$$

$$p_{O_2} = 99,74 \text{ atm}$$

Para utilizar a equação de van der Waals, obtemos os coeficientes a e b da **Tabela 3.4**:

$a = 1,364 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}$ e $b = 3,19 \times 10^{-2} \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Substituindo os valores conhecidos na equação:

$$p_{O_2} = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2}$$

$$p_{O_2} = \frac{100 \text{ mol} \times 0,0821 \text{ atm}\cdot\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273 \text{ K}}{20,0 \text{ L} - 100 \text{ mol} \times 3,19 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}} - \frac{(100 \text{ mol})^2 \times 1,364 \text{ atm}\cdot\text{dm}^6\cdot\text{mol}^{-2}}{(20,0 \text{ dm}^3)^2}$$

$$p_{O_2} = 99,23 \text{ atm}$$

Os resultados obtidos com as equações do virial e de van der Waals são diferentes do obtido com a lei dos gases ideais, pois levam em conta os desvios em relação à idealidade causados pelas interações intermoleculares e pelo fato de as moléculas ocuparem um certo volume no espaço.

RESUMO

A pressão total de uma mistura de gases é dada pela soma das pressões parciais de seus constituintes. Quando a mistura se comporta idealmente, a pressão parcial de um componente é definida como a pressão que este exerceria se ocupasse sozinho o volume total da mistura, à mesma temperatura desta. Uma definição mais geral de pressão parcial, válida para gases ideais e reais, é o produto da pressão total e da fração molar (razão entre o número de moles da substância e o número total de moles da mistura) do componente. O modelo cinético molecular, que considera os gases como um conjunto de um grande número de partículas em movimento contínuo e aleatório, que não interagem entre si e ocupam um volume desprezível, sofrendo apenas choques elásticos e cuja energia cinética é proporcional à temperatura absoluta, fornece as bases teóricas para explicar o comportamento dos gases ideais. O comportamento dos gases reais, que apresentam desvios em relação à idealidade, pode ser descrito de maneira mais simples, como o fator de compressibilidade (razão entre os volumes molares real e ideal), a equação do virial (expansão em série de potências cujo primeiro termo é a lei dos gases ideais) ou a equação de van der Waals (introduz termos que levam em conta as interações atrativas e o volume finito ocupado pelas moléculas do gás).

INFORMAÇÕES SOBRE A PRÓXIMA AULA

Já falamos brevemente sobre o equilíbrio entre líquido e vapor. Na próxima aula, aprofundaremos a discussão sobre o conceito de equilíbrio, aplicado a sistemas em que ocorre reação química.