



# QUÍMICA

## A Ciência Central

### 9ª Edição

# Capítulo 10

## Gases

**David P. White**

# Características dos gases

- Os gases são altamente compressíveis e ocupam o volume total de seus recipientes.
- Quando um gás é submetido à pressão, seu volume diminui.
- Os gases sempre formam misturas homogêneas com outros gases.
- Os gases ocupam somente cerca de 0,1 % do volume de seus recipientes.

# Características dos gases

TABELA 10.1 Alguns compostos comuns que são gases à temperatura ambiente

Fórmula	Nome	Características
HCN	Cianeto de hidrogênio	Muito tóxico, odor leve de amêndoas azedas
H <sub>2</sub> S	Sulfeto de hidrogênio	Muito tóxico, cheiro de ovo podre
CO	Monóxido de carbono	Tóxico, sem cor e sem cheiro
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono	Sem cor e sem cheiro
CH <sub>4</sub>	Metano	Sem cor, sem cheiro, inflamável
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Etileno	Sem cor, frutas maduras
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Propano	Sem cor; gás engarrafado
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso	Sem cor; cheiro doce, gás hilariante
NO <sub>2</sub>	Dióxido de nitrogênio	Tóxico, marrom-avermelhado, odor irritante
NH <sub>3</sub>	Amônia	Sem cor, odor pungente
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre	Sem cor, odor irritante

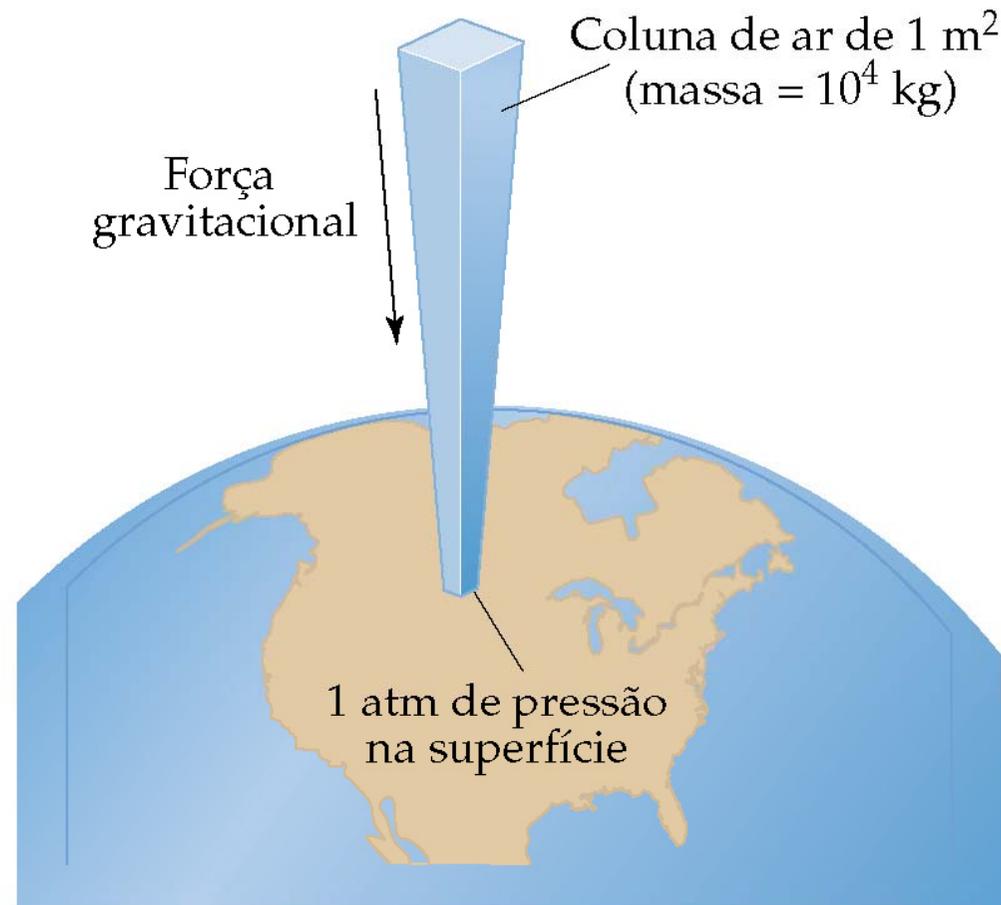
# Pressão

- 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<sup>2</sup> de seção transversal exerce uma força de 10<sup>5</sup> N.
- A pressão de uma coluna de ar de 1 m<sup>2</sup> é de 100 kPa.

# Pressão

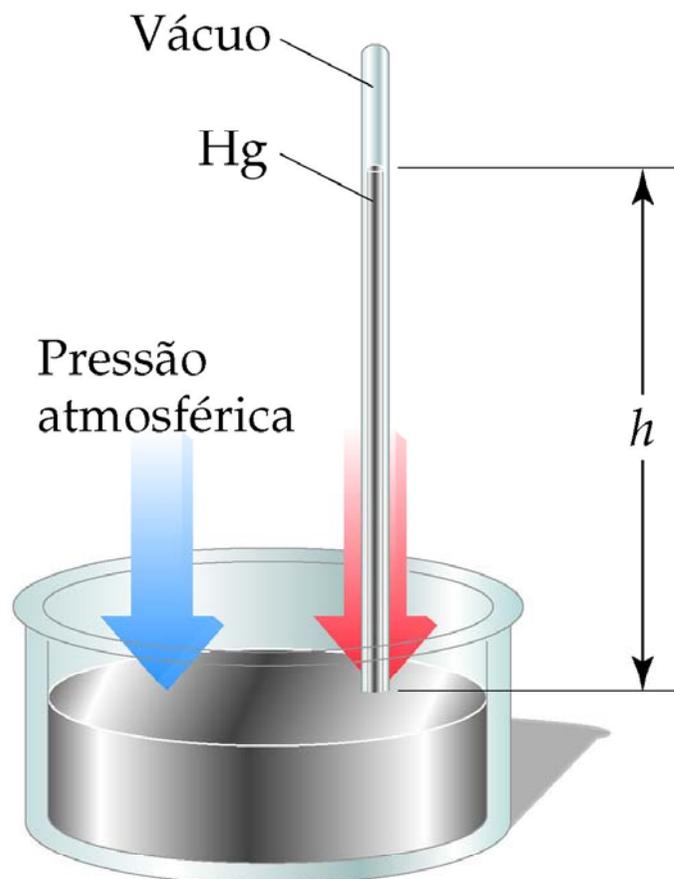


## A pressão atmosférica e o barômetro

- 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.
- Se um tubo é inserido em um recipiente de mercúrio aberto à atmosfera, o mercúrio subirá 760 mm no tubo.
- A pressão atmosférica padrão é a pressão necessária para suportar 760 mm de Hg em uma coluna.
- Unidades:  $1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr} = 1,01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 101,325 \text{ kPa}$ .

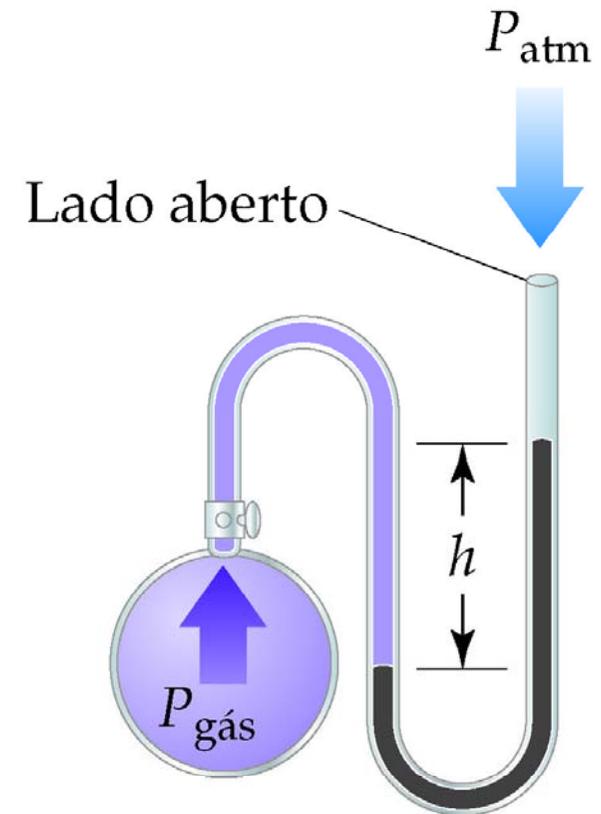
# Pressão

## A pressão atmosférica e o barômetro



## A pressão atmosférica e o barômetro

- As pressões de gases não abertos para a atmosfera são medidas em manômetros.
- Um manômetro consiste de um bulbo de gás preso a um tubo em forma de U contendo Hg:
  - Se  $P_{\text{gas}} < P_{\text{atm}}$  então  $P_{\text{gas}} + P_{h2} = P_{\text{atm}}$ .
  - Se  $P_{\text{gas}} > P_{\text{atm}}$  então  $P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} + P_{h2}$ .

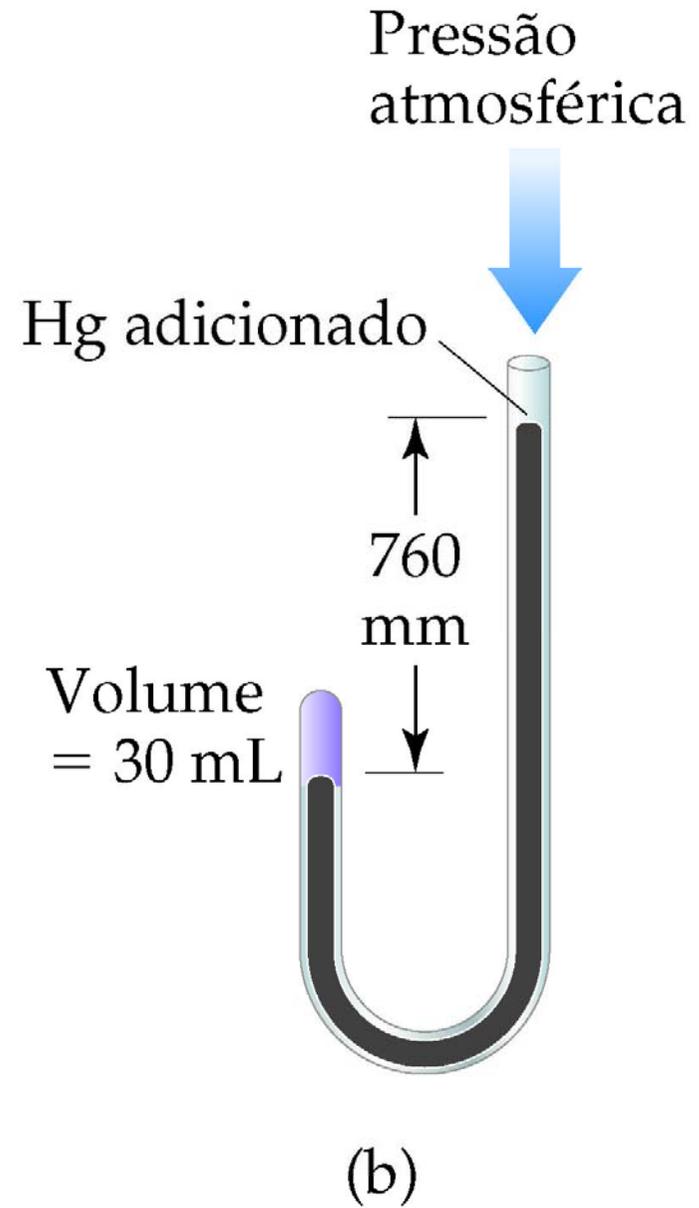
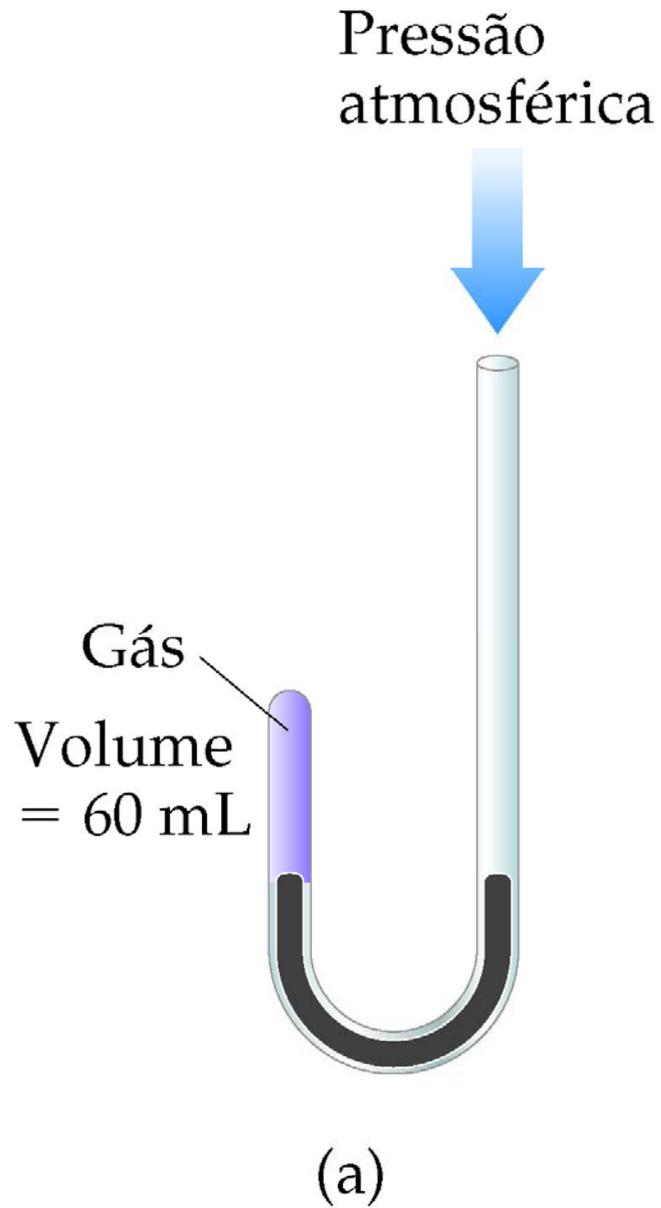


$$P_{\text{gás}} = P_{\text{atm}} + P_h$$

# As leis dos gases

## Relação pressão-volume: lei de Boyle

- Os balões de previsão de tempo são usados como uma consequência prática para a relação entre a pressão e o volume de um gás.
- Quando o balão de previsão de tempo sobe, o volume diminui.
- Quando o balão de previsão de tempo se distancia da superfície terrestre, a pressão atmosférica diminui.
- A Lei de Boyle: o volume de uma quantidade fixa de gás é inversamente proporcional à sua pressão.
- Boyle usou um manômetro para executar o experimento.



# As leis dos gases

## Relação pressão-volume: lei de Boyle

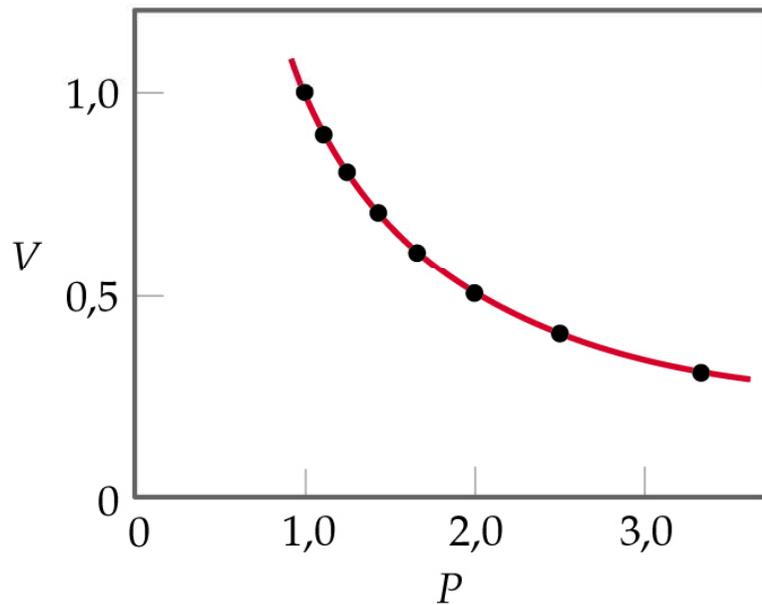
- Matematicamente:

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

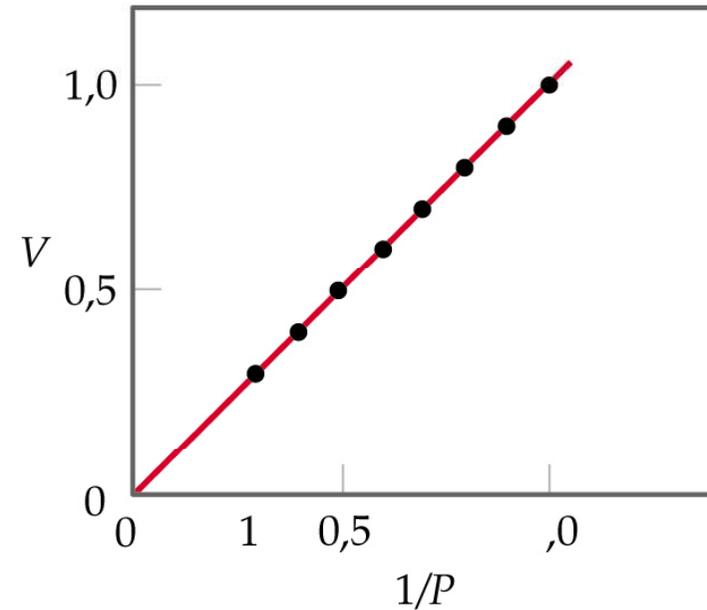
- Um gráfico de  $V$  *versus*  $P$  é um hiperbolóide.
- Da mesma forma, um gráfico de  $V$  *versus*  $1/P$  deve ser uma linha reta passando pela origem.

# As leis dos gases

## Relação pressão-volume: lei de Boyle



(a)



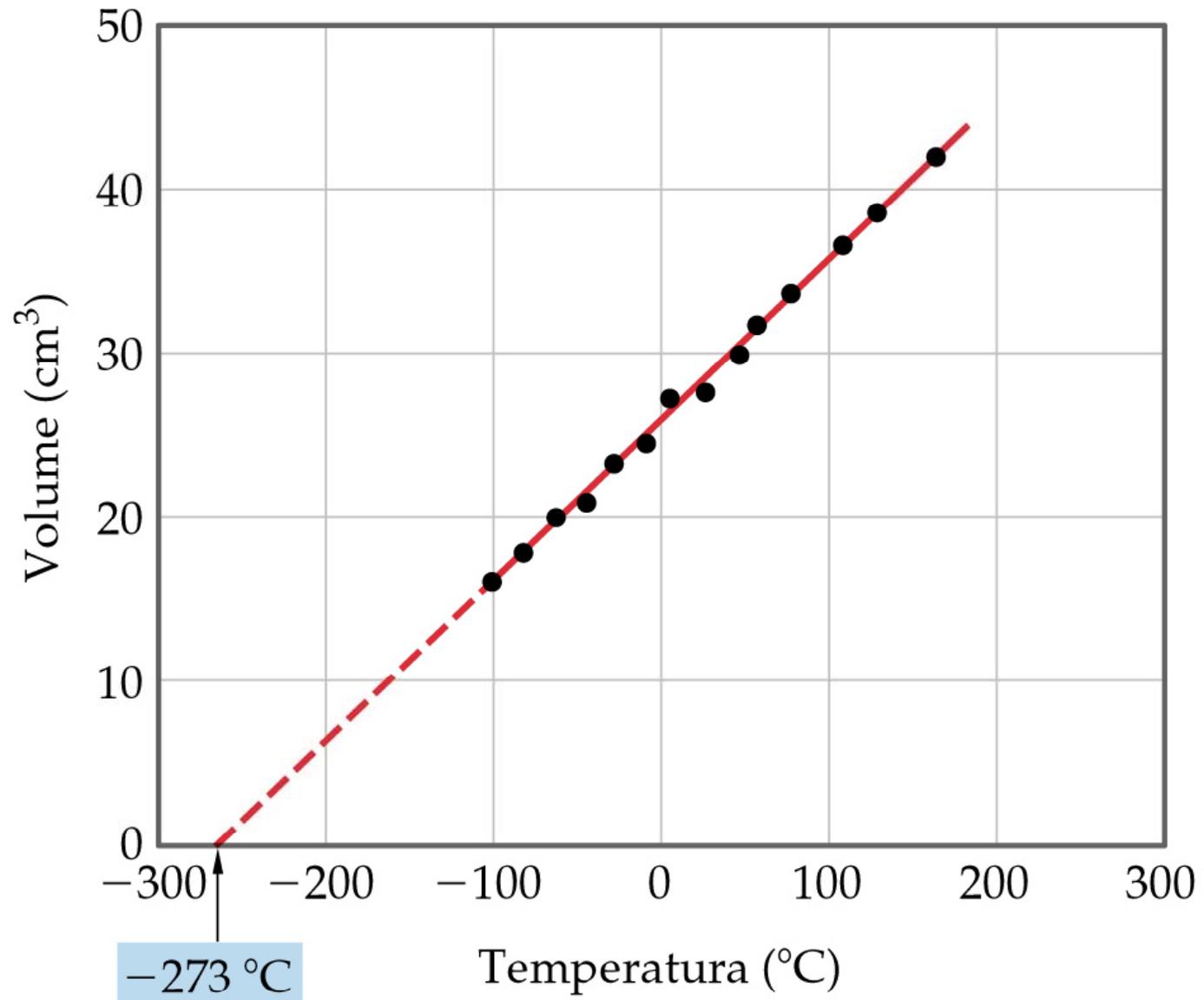
(b)

# 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

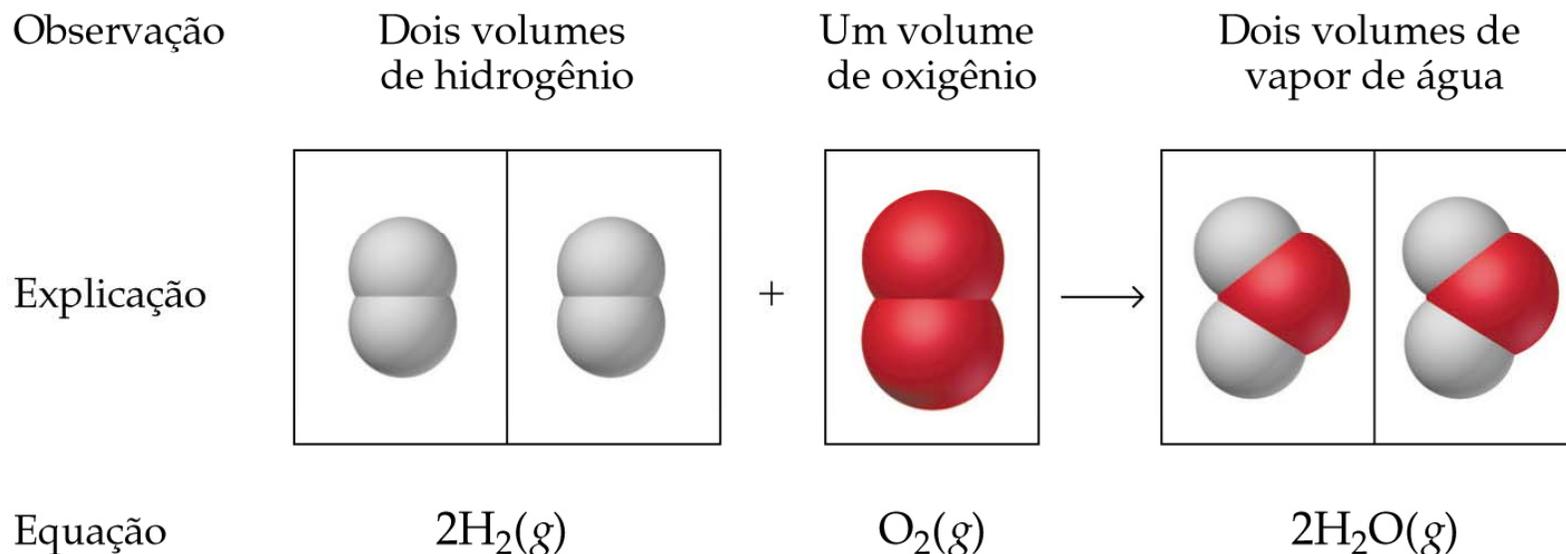
## Relação temperatura-volume: lei de Charles

- Um gráfico de  $V$  versus  $T$  é uma linha reta.
- Quando  $T$  é medida em  $^{\circ}\text{C}$ , a intercepção no eixo da temperatura é  $-273,15^{\circ}\text{C}$ .
- Definimos o zero absoluto,  $0\text{ K} = -273,15^{\circ}\text{C}$ .
- Observe que o valor da constante reflete as suposições: quantidade de gás e pressão.

# As leis dos gases

## Relação quantidade-volume: lei de Avogadro

- A lei de Gay-Lussac de volumes combinados: a uma determinada temperatura e pressão, os volumes dos gases que reagem são proporções de números inteiros pequenos.



# As leis dos gases

## Relação quantidade-volume: lei de Avogadro

- A hipótese de Avogadro: volumes iguais de gases à mesma temperatura e pressão conterão o mesmo número de moléculas.
- A lei de Avogadro: o volume de gás a uma dada temperatura e pressão é diretamente proporcional à quantidade de matéria do gás.

# As leis dos gases

## Relação quantidade-volume: lei de Avogadro

- 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.

# 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	$6,02 \times 10^{23}$	$6,02 \times 10^{23}$	$6,02 \times 10^{23}$

# 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

- 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:

$$PV = nRT$$

- $R = 0,08206 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

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

<b>Unidades</b>	<b>Valores numéricos</b>
$\text{L atm/mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	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

<sup>a</sup> Unidade SI.

# A equação do gás ideal

- Definimos TPP (temperatura e pressão padrão) = 0°C, 273,15 K, 1 atm.
- O volume de 1 mol de gás na TPP 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  $PV = \text{constante}$  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:

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

# A equação do gás ideal

## Densidades de gases e massa molar

- A massa molar de um gás pode ser determinada como se segue:

$$M = \frac{dRT}{P}$$

## Volumes de gases em reações químicas

- A equação ideal dos gases relaciona  $P$ ,  $V$  e  $T$  ao número de mols do gás.
- O  $n$  pode então ser usado em cálculos estequiométricos.

# Mistura de gases e pressões parciais

- Uma vez que as moléculas de gás estão tão separadas, podemos supor que elas comportam-se independentemente.
- A Lei de Dalton: em uma mistura gasosa, a pressão total é dada pela soma das pressões parciais de cada componente:

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

- Cada gás obedece à equação ideal dos gases:

$$P_i = n_i \left( \frac{RT}{V} \right)$$

# Mistura de gases e pressões parciais

- Combinando as equações:

$$P_{\text{total}} = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots) \left( \frac{RT}{V} \right)$$

## Pressões parciais e frações em quantidade de matéria

- Considere  $n_i$  a quantidade de matéria de gás  $i$  exercendo uma pressão parcial  $P_i$ , então

$$P_i = X_i P_{\text{total}}$$

onde  $X_i$  é a **fração em quantidade de matéria** ( $n_i/n_t$ ).

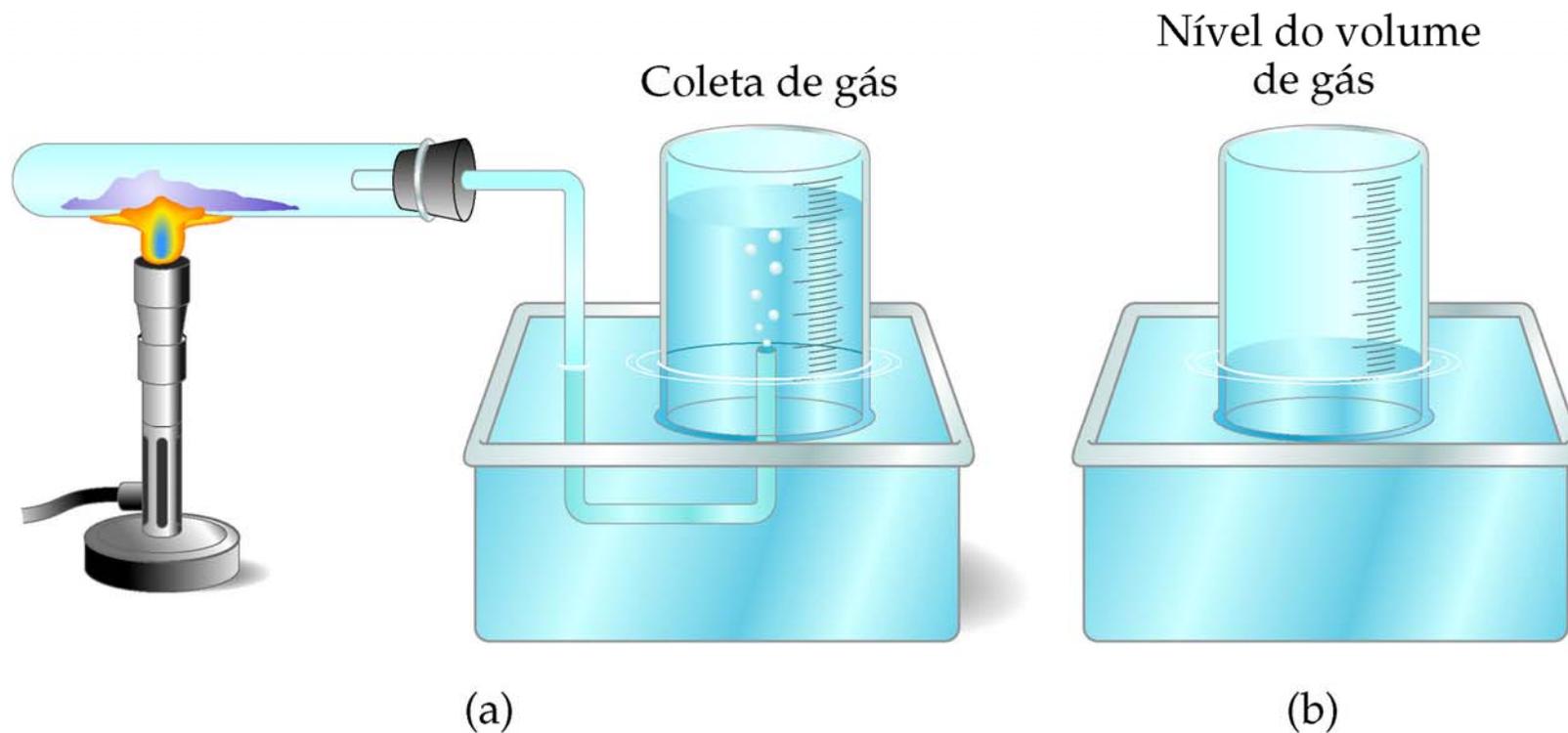
# Mistura de gases e pressões parciais

## Coletando gases sobre a água

- É comum sintetizar gases e coletá-los através do deslocamento de um volume de água.
- Para calcular a quantidade de gás produzido, precisamos fazer a correção para a pressão parcial da água.

# Mistura de gases e pressões parciais

## Coletando gases sobre a água



# Teoria cinética molecular

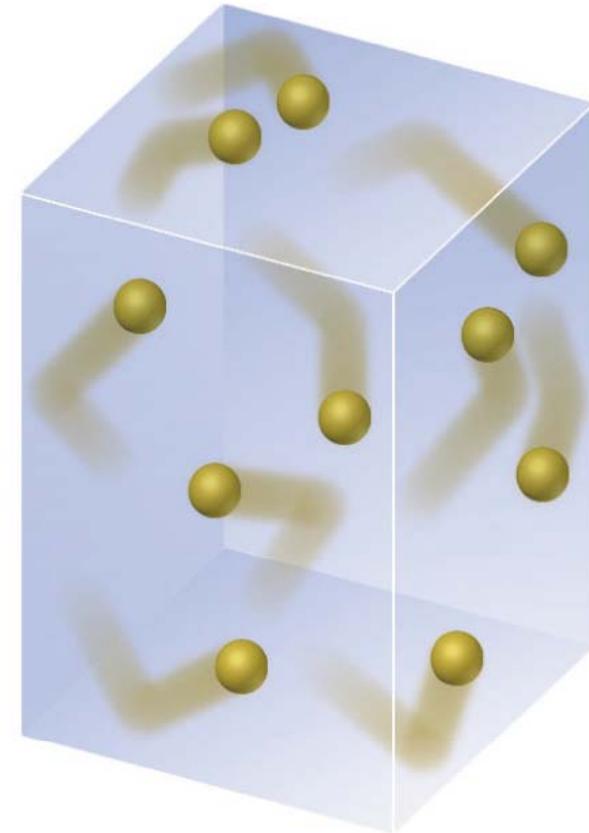
- Teoria desenvolvida para explicar o comportamento dos gases.
- Teoria de moléculas em movimento.
- Suposições:
  - Os gases consistem de um grande número de moléculas em movimento aleatório constante.
  - O volume de moléculas individuais é desprezível comparado ao volume do recipiente.
  - As forças intermoleculares (forças entre moléculas de gases) são insignificantes.

# Teoria cinética molecular

- Suposições:
  - A energia pode ser transferida entre as moléculas, mas a energia cinética total é constante à temperatura constante.
  - A energia cinética média das moléculas é proporcional à temperatura.
- A teoria molecular cinética nos fornece um entendimento sobre a pressão e a temperaturas no nível molecular.
- A pressão de um gás resulta do número de colisões por unidade de tempo nas paredes do recipiente.

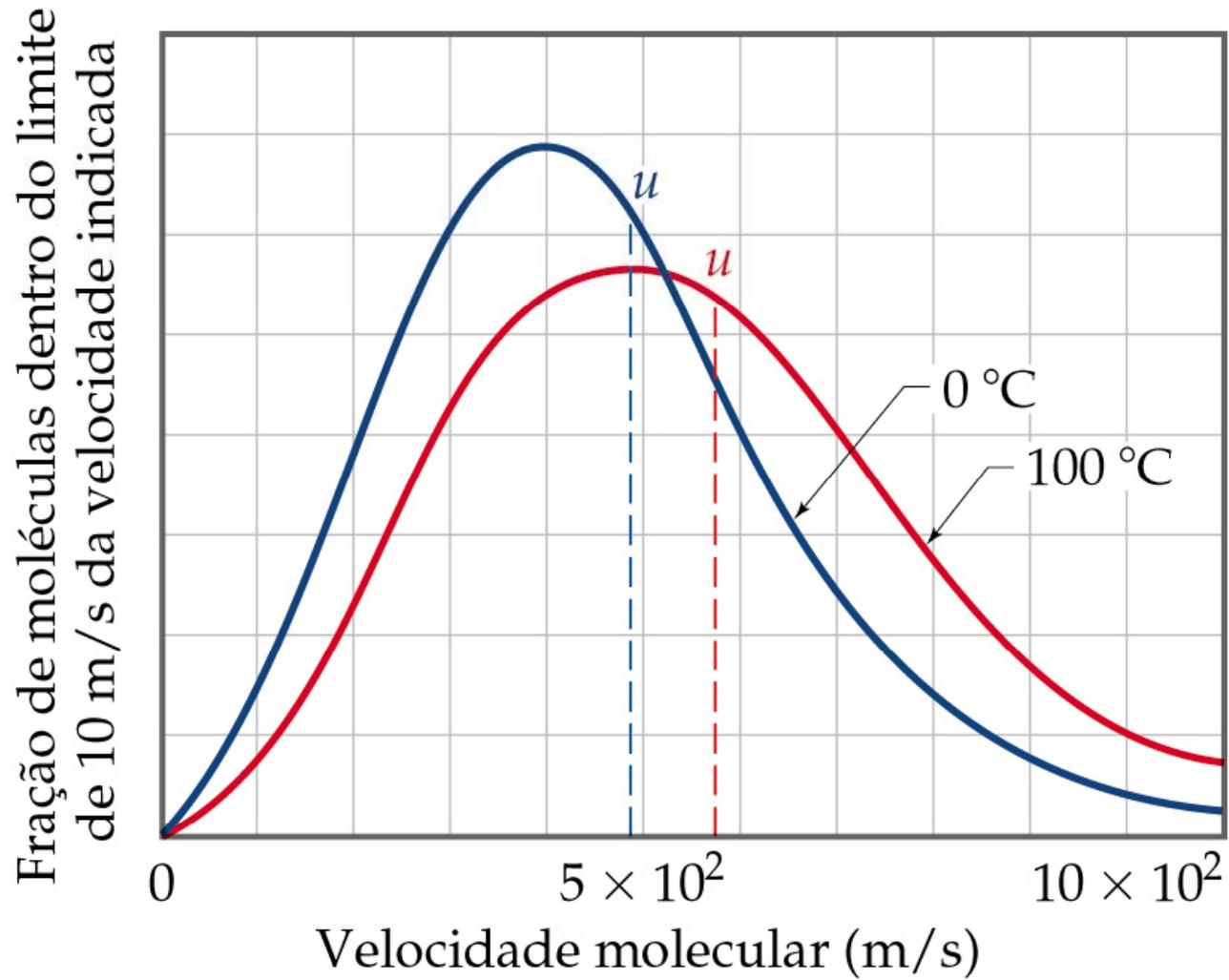
# Teoria cinética molecular

- A ordem de grandeza da pressão é dada pela frequência e pela força da colisão das moléculas.
- As moléculas de gás têm uma energia cinética média.
- Cada molécula tem uma energia diferente.



# Teoria cinética molecular

- Há uma propagação de energias individuais de moléculas de gás em qualquer amostra de gases.
- À medida que a temperatura aumenta, a energia cinética média das moléculas de gás aumenta.



# 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,  $\varepsilon$ , 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 :

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

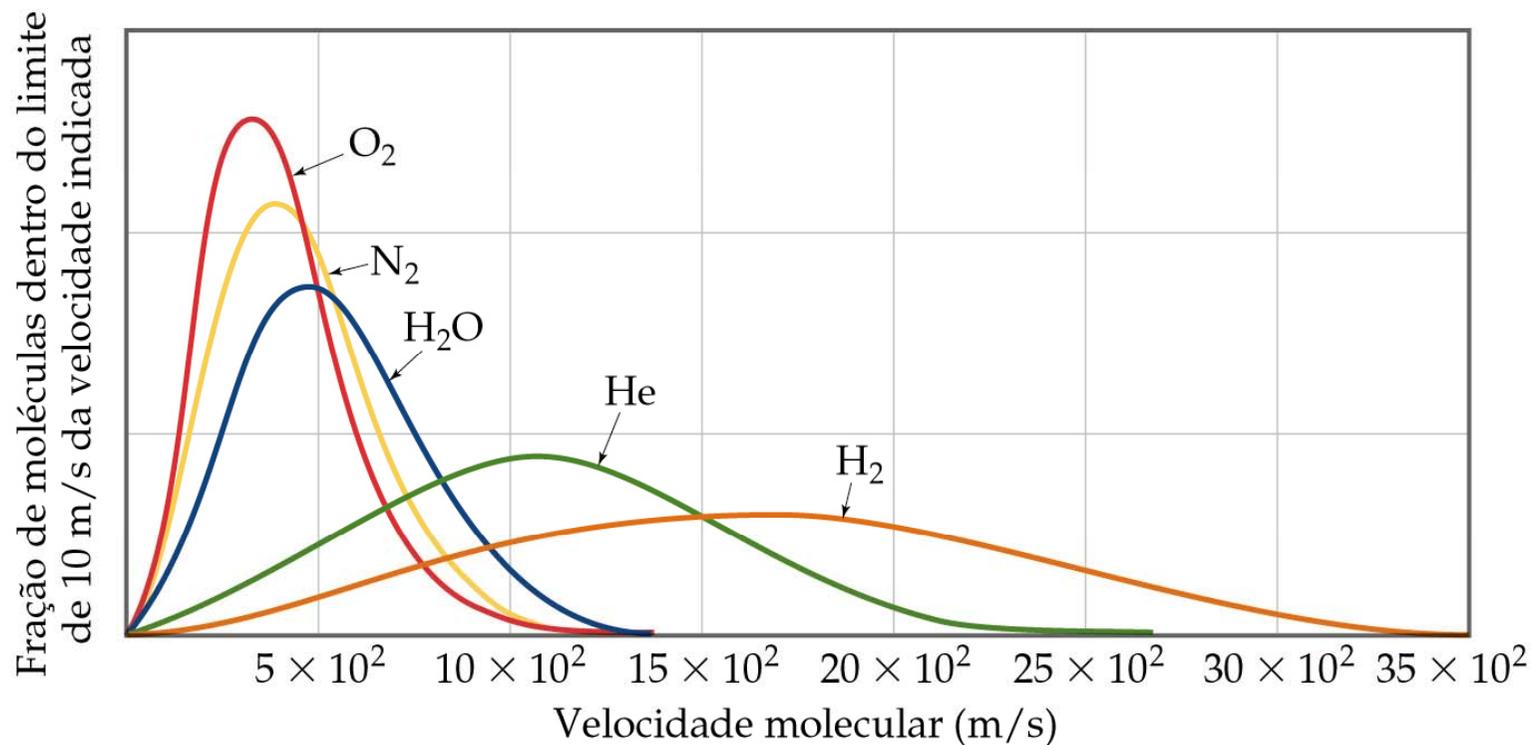
- Considere dois gases à mesma temperatura: o gás mais leve tem uma vqm mais alta do que o gás mais pesado.
- Matematicamente:

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

# Teoria cinética molecular

## Efusão e difusão molecular

- Quanto menor a massa molar,  $M$ , mais alta a vqm.



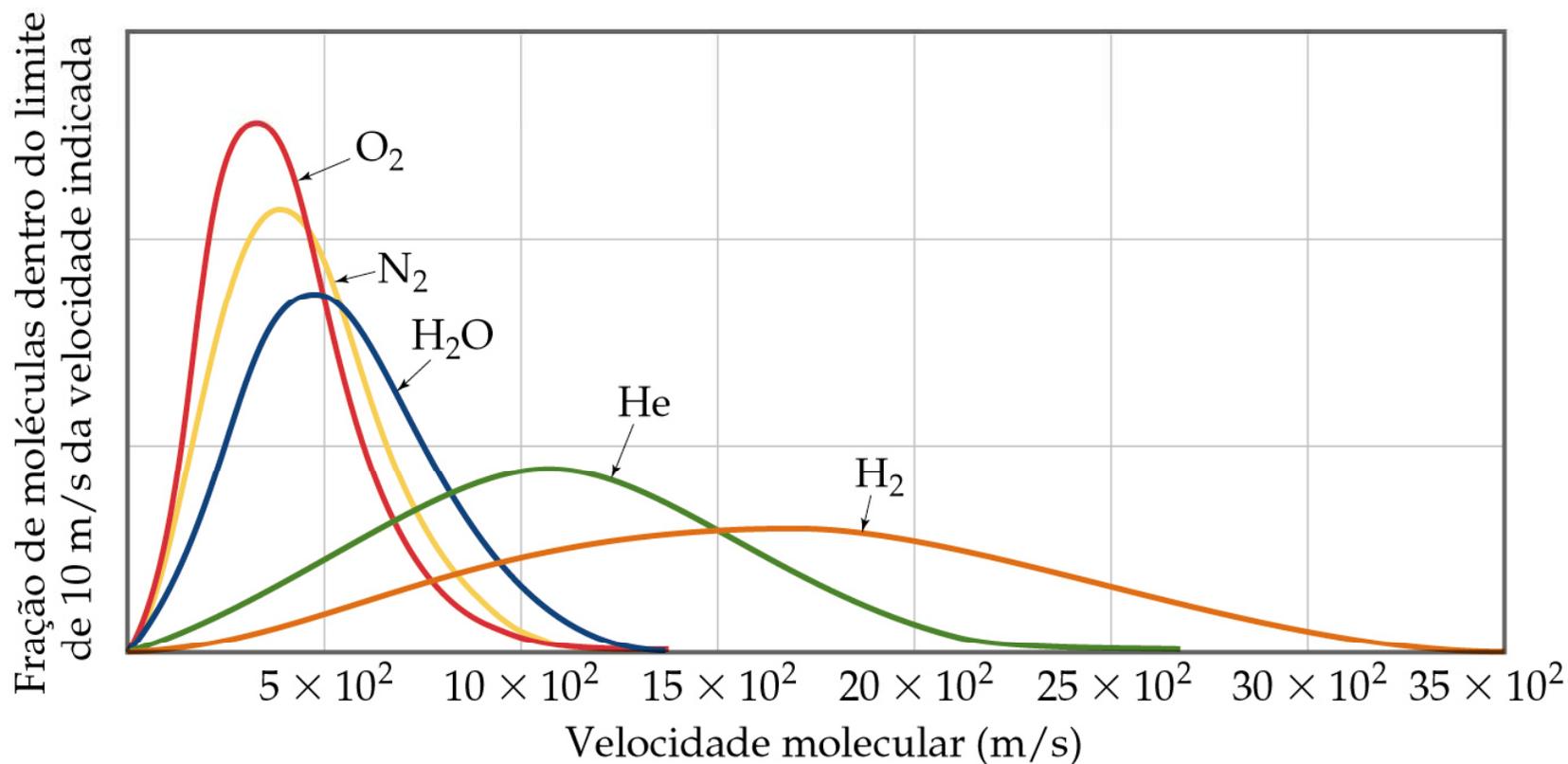
# Teoria Cinética molecular



## 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



# 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:

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

- As moléculas escapam de seu recipiente para um espaço evacuado apenas quando ‘batem’ no buraco.
- Conseqüentemente, quanto mais alta for a vqm, maior será a probabilidade de uma molécula de gás bater no buraco.

# Teoria cinética molecular

## Difusão e caminho médio livre

- A difusão de um gás é a sua propagação pelo espaço.
- A difusão é mais rápida para as moléculas de gás leves.
- A difusão é significativamente mais lenta do que a velocidade  $v_{qm}$  (considere alguém abrindo um frasco de perfume: passa algum tempo antes que o odor possa ser sentido, mas a velocidade  $v_{qm}$  a  $25^{\circ}\text{C}$  é de cerca de 1.150 mi/h).
- A difusão tem sua velocidade reduzida pelas colisões entre as moléculas de gás.

# Teoria cinética molecular

## Difusão e caminho médio livre

- A distância média de uma molécula de gás entre as colisões é denominado caminho médio livre.
- No nível do mar, o caminho médio livre é aproximadamente  $6 \times 10^{-6}$  cm.

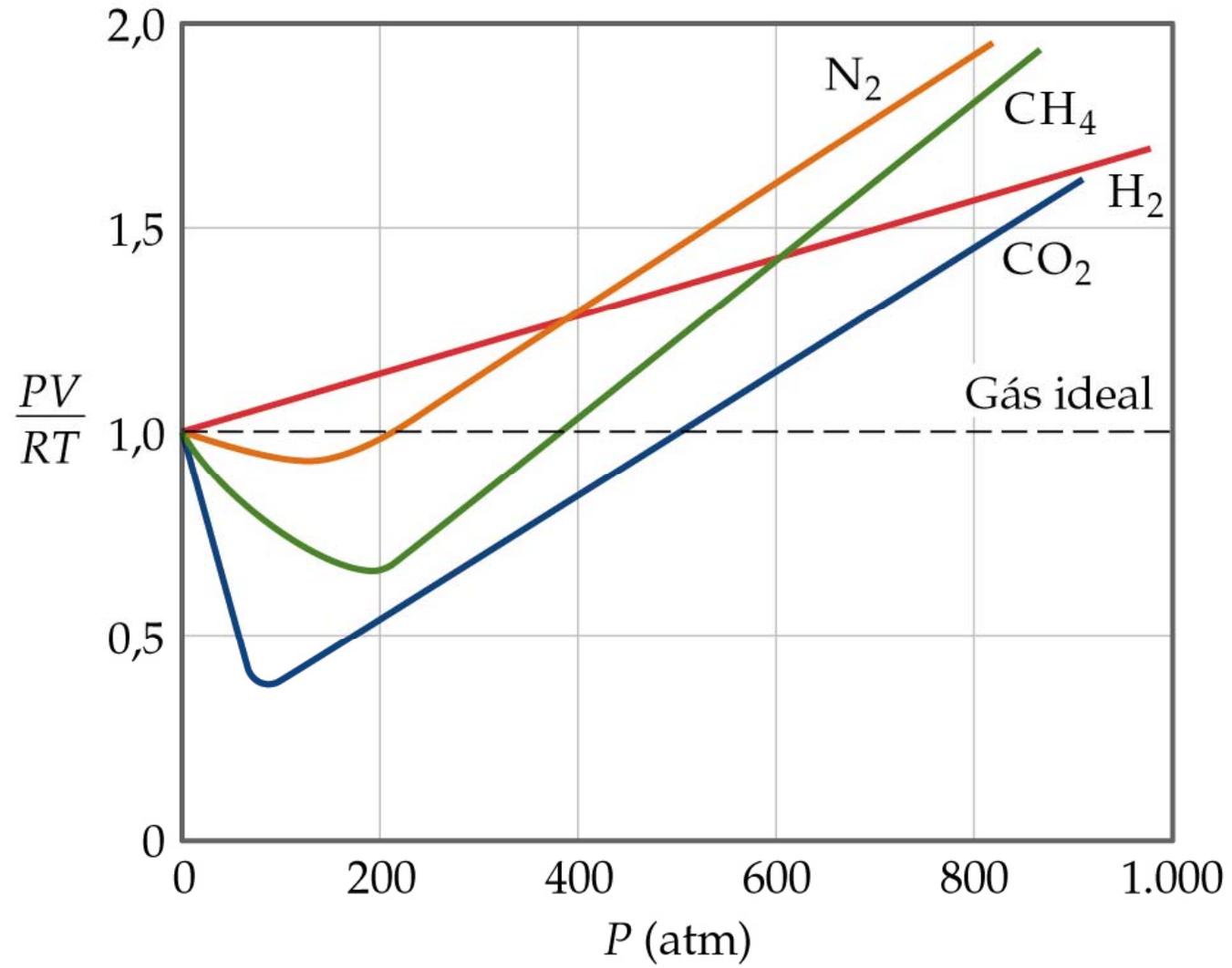


# Gases reais: desvios do Comportamento ideal

- Da equação do gás ideal, temos

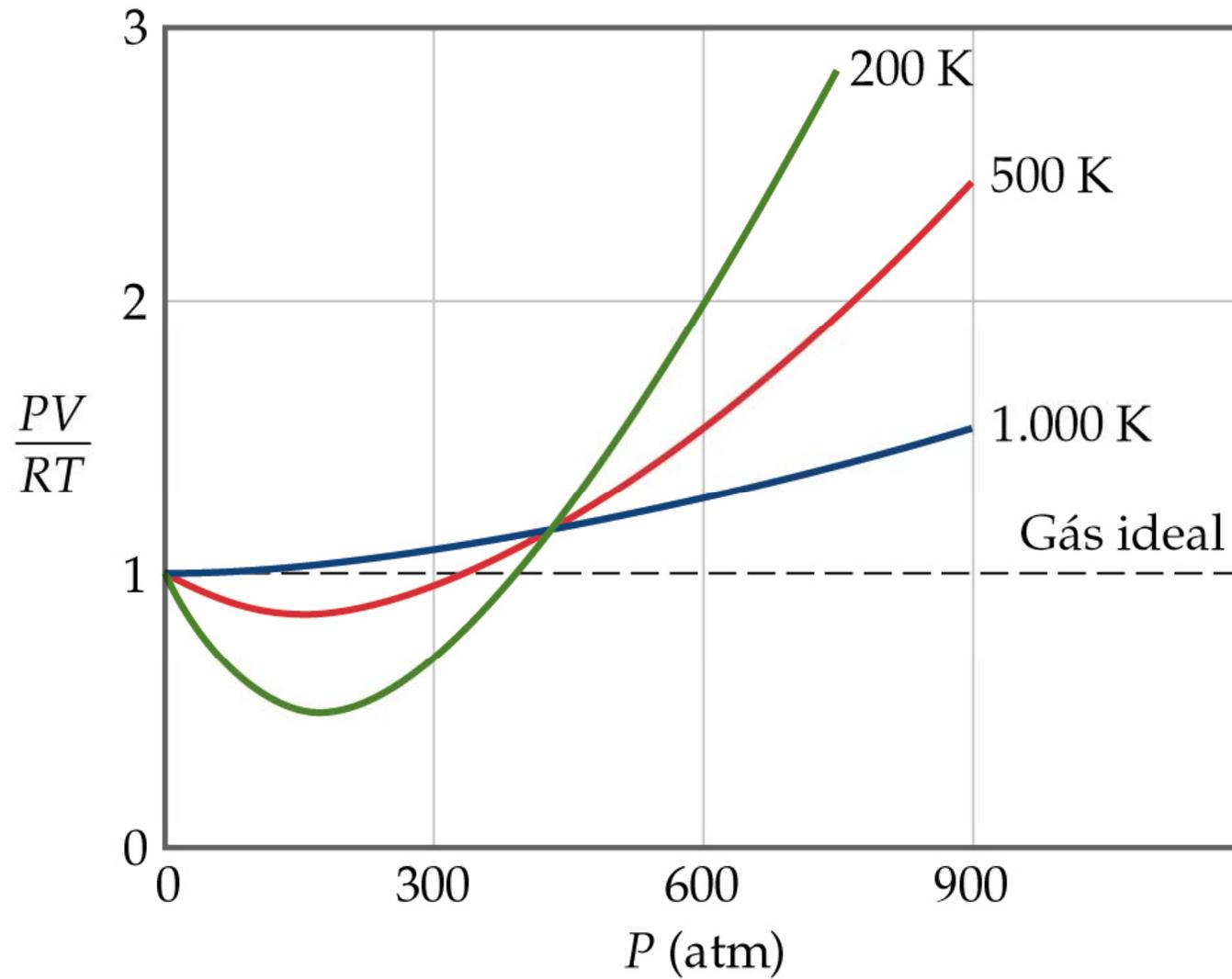
$$\frac{PV}{RT} = n$$

- 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.



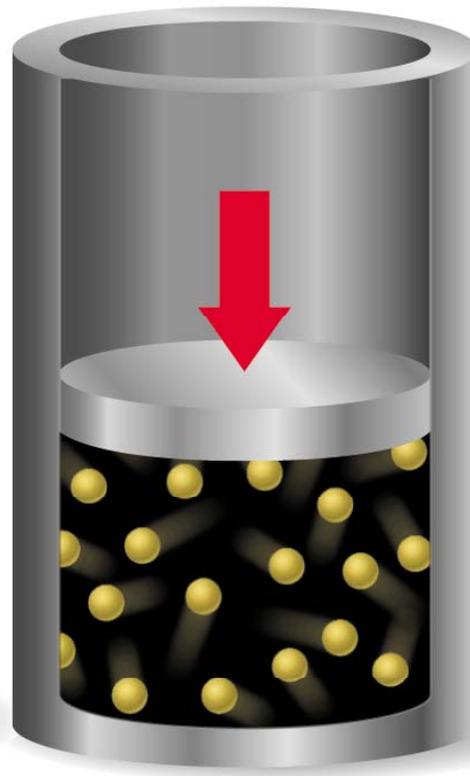
# Gases reais: desvios do Comportamento ideal

- 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)



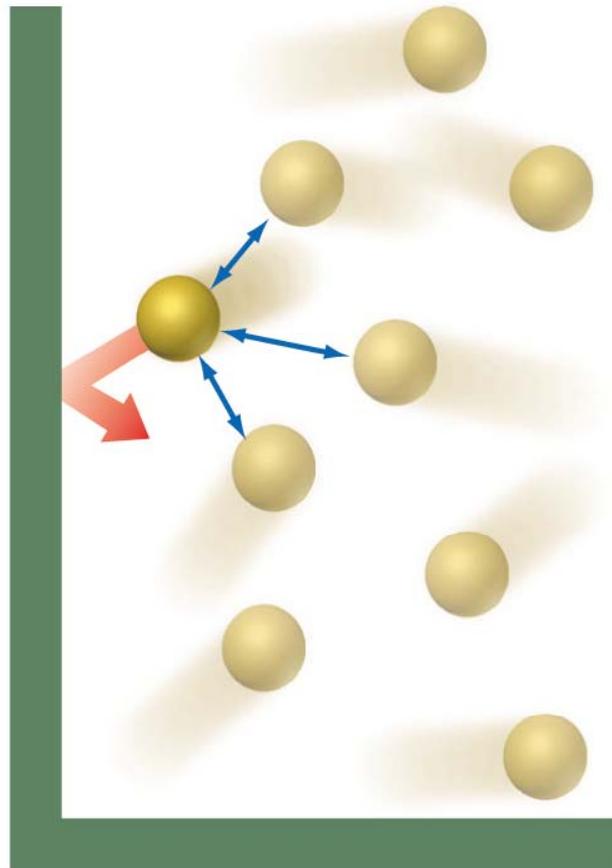
(b)

- 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



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

# 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:

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

onde  $a$  e  $b$  são constantes empíricas.

TABELA 10.3 Constantes de van der Waals para moléculas de gás

Substância	$a$ ( L <sup>2</sup> atm/mol <sup>2</sup> )	$b$ (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 <sub>2</sub>	0,244	0,0266
N <sub>2</sub>	1,39	0,0391
O <sub>2</sub>	1,36	0,0318
Cl <sub>2</sub>	6,49	0,0562
H <sub>2</sub> O	5,46	0,0305
CH <sub>4</sub>	2,25	0,0428
CO <sub>2</sub>	3,59	0,0427
CCl <sub>4</sub>	20,4	0,1383

# Gases reais: desvios do Comportamento ideal

## A equação de van der Waals

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

Correção para o volume das moléculas

Correção para a atração molecular

- Forma geral da equação de van der Waals:

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

# Fim do Capítulo 10: Gases