

# Estudo dos gases

Marcela Lima



# 1 O estado gasoso

O estado gasoso caracteriza-se da seguinte forma:

- Possui forma variável, devido à grande liberdade de movimento de uma molécula do gás em relação a outra.

- Possui volume também variável, devido a sua dependência da pressão e da temperatura.

É importante notar que, as moléculas de um gás movem-se desordenadamente, conferindo a esse estado físico da matéria uma elevada entropia molar.

- Para facilitar o nosso estudo, adotaremos o modelo teórico dos **gases ideais**, caracterizado por:

- Movimento caótico entre as partículas.

- Ausência de interações intermoleculares.<sup>1</sup>

- Colisões elásticas entre as partículas e o recipiente que as contém, ou seja, ocorrem sem que haja perda de energia.

- Volume de uma partícula é desprezível em relação ao volume do recipiente que contém o gás.

# 2 As variáveis de estado de um gás

- **Volume:** O volume ocupado por um gás corresponde ao volume do recipiente que o contém.

- **Temperatura:** É a grandeza física que mede o grau de agitação térmica das moléculas, sendo proporcional à energia cinética do gás, como veremos posteriormente.

- **Pressão:** Fisicamente, é a razão entre a intensidade da força aplicada perpendicularmente em uma superfície e a sua área. Nesse sentido, a pressão que um gás exerce nas paredes de um recipiente deve-se aos choques das suas moléculas com essas paredes. Matematicamente, a definição de pressão é:

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

Donde, P é a pressão, F é a força e A é a área.

---

<sup>1</sup> Isso mesmo! As partículas gasosas no modelo de gás ideal não se atraem nem se repelem.

### 3 Transformações físicas gasosas

As transformações físicas gasosas ocorrem em sistemas fechados, ou seja, sistemas nos quais o número de moléculas do gás é constante ao longo do processo.

#### 3.1 Lei de Boyle

Robert Boyle observou que para as transformações **isotérmicas** (que ocorrem à temperatura constante) pressão e volume são grandezas inversamente proporcionais. Matematicamente:

$$P = K/V,$$

sendo:

$P$  a pressão do gás;

$V$  o volume do gás;

$K$  uma constante que depende da temperatura

#### 3.2 Lei de Charles e Gay-Lussac

Charles e Gay-Lussac observaram que em uma transformação **isobárica** (que ocorre à temperatura constante) volume e temperatura são grandezas proporcionais. Matematicamente:

$$V = KT,$$

sendo:  $T$  a temperatura do gás.

#### 3.3 Lei de Charles

Charles observou que em uma transformação **isovolumétrica** (que ocorre a volume constante) pressão e temperatura são diretamente proporcionais, ou seja:

$$P = KT$$

### 3.4 Equação geral dos gases

Como consequência das 3 leis citadas, observou-se que se o número de mols do gás for constante tem-se

$$\frac{PV}{T} = K$$

logo:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

### 3.5 Equação de Clapeyron

Como a pressão de um gás deve-se aos choques de suas partículas com as paredes do recipiente, ela depende, portanto, da quantidade de partículas, e, consequentemente, de suas massas. Daí, temos:

$$P = \frac{K \cdot m \cdot T}{V},$$

sendo  $K$  uma constante dependente apenas da natureza do gás.

A partir disso, Clapeyron estabeleceu uma constante  $R$ , chamada **constante universal dos gases ideais**, tal que:

$$R = KM,$$

sendo  $M$  a massa molar do gás.

Daí,

$$P = \frac{RmT}{MV}$$

e, como  $n = \frac{m}{M}$

$$PV = nRT$$

Essa é a Equação de Clapeyron a qual relaciona as três propriedades de um gás ideal a sua quantidade de matéria.

## 4 Hipótese de Avogadro

A partir da equação de Clapeyron, percebe-se que, para as mesmas condições de temperatura e pressão, volumes iguais de um gás possuem uma mesma quantidade de moléculas. Essa afirmação foi feita empiricamente por Avogadro, e é conhecida como Hipótese de Avogadro.

$$\text{Veja: } V = nRT/P$$

Note que não depende da natureza do gás! Em pressão de 1 atm, temperatura de 25°, se tivermos dois cilindros de 22,5l com gases - um de  $N_2$  e outro de  $H_2$ , por exemplo - ambos terão a mesma quantidade de matéria: 1mol, ou seja,  $6,022 \cdot 10^{23}$  moléculas de gás.

## 5 Importantes condições de temperatura e pressão

É importante frisar que, para cada condição de temperatura e pressão, o volume que 1mol de gás ocupa é diferente, em outras palavras, o volume molar depende de temperatura e pressão.

- **CNTP: Condições normais de temperatura e pressão**

$$P = 1 \text{ atm};$$

$$T = 273 \text{ K};$$

$$V_m = 22,4 \text{ L/mol}$$

- **CNTP: Condições padrão de temperatura e pressão**

$$P = 1 \text{ bar};$$

$$T = 273 \text{ K};$$

$$V_m = 22,7 \text{ L/mol}$$

- **CNATP: Condições normais de temperatura e pressão ambientes**

$$P = 1 \text{ atm}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$V_m = 24,4 \text{ L/mol}$$

## 6 Densidade de um gás

Sendo a densidade fisicamente definida como a razão entre a massa e o volume do gás, temos:

$$\begin{aligned}
 d &= m/V \\
 &= nM/V \\
 &= \frac{PVM}{RTV}
 \end{aligned}$$

Portanto,

$$d = \frac{PM}{RT}$$

## 7 Leis volumétricas de Gay-Lussac para reações químicas

De acordo com as leis volumétricas de Gay-Lussac, em uma reação química, a proporção entre os volumes de substâncias gasosas é igual à proporção em mols, quando medidos nas mesmas condições de temperatura e pressão.

## 8 Misturas gasosas

Também podemos aplicar a equação de Clapeyron para misturas de gases.

**OBS.:** Toda mistura gasosa é homogênea.

### 8.1 Pressão parcial

Podemos definir a pressão parcial de um componente de uma mistura gasosa como a pressão que esse exerceria caso estivesse sozinho em um recipiente de mesmo volume daquele que contém a mistura de gases, e a uma temperatura igual à da mistura.

#### 8.1.1 Lei de Dalton

De acordo com a Lei de Dalton para misturas gasosas, a pressão total de uma mistura gasosa é a soma das pressões parciais de seus componentes.

Veja:  $P_T V_T = nRT$ , sendo  $P_T$  e  $V_T$ , respectivamente, a pressão total e o volume total da mistura.

$$\begin{aligned}
 P_T V_T &= (n_1 + n_2)RT \\
 &= n_1 RT + n_2 RT \\
 &= P_1 V_T + P_2 V_T
 \end{aligned}$$

$$P_T = P_1 + P_2$$

## 8.2 Volume parcial

Podemos definir o volume parcial de um componente de uma mistura gasosa como o volume que esse ocuparia caso estivesse sozinho em um recipiente de mesma pressão daquele que contém a mistura de gases, e a uma temperatura igual à da mistura.

### 8.2.1 Lei de Amagat

De acordo com a Lei de Amagat para misturas gasosas, o volume total de uma mistura gasosa é a soma dos volumes parciais de seus componentes.

Veja:

$$\begin{aligned}
 P_T V_T &= nRT \\
 &= (n_1 + n_2)RT \\
 &= n_1 RT + n_2 RT \\
 &= P_T V_1 + P_T V_2
 \end{aligned}$$

$$V_T = V_1 + V_2$$

## 8.3 Fração molar

A fração molar de um componente de uma mistura é definida pela razão entre a quantidade de matéria desse e a quantidade de matéria total da mistura.

### 8.3.1 A fração molar e a pressão e o volume parciais

Temos, em uma mistura de 2 gases, as seguintes expressões:

$$P_T V_T = n_T R T \quad (1)$$

$$P_1 V_T = n_1 R T \quad (2)$$

$$P_T V_T V_2 = n_2 R T \quad (3)$$

Daí, das Equações (1) e (2), temos que  $P_1 = P_T X_1$ , sendo  $X_1$  a fração molar do gás 1 na mistura.

Das equações (1) e (3), temos que

$$V_2 = V_T X_2.$$

## 8.4 Massa molar

Podemos calcular a massa molar média de uma mistura gasosa como:

$$M = m_T / n_T,$$

sendo  $m_T$  a massa total da mistura e  $n_T$  o número de mols da mistura

Daí, temos:

$$\begin{aligned} M &= \frac{(m_1 + m_2 + \dots + m_n)}{n_T} \\ &= \frac{(M_1 n_1 + M_2 n_2 + \dots + M_n n_n)}{n_T} \\ &= M_1 X_1 + M_2 X_2 + \dots + M_n X_n \end{aligned}$$

## 9 Umidade relativa

Podemos definir a umidade relativa do ar como a razão entre a pressão de vapor da água no ambiente, a uma temperatura T e a pressão máxima de vapor da água na mesma temperatura T.

**OBS.:** A pressão máxima de vapor pode ser definida como a pressão limite para a sua condensação.

## 10 Gases Reais

Como discutido no início deste material, o modelo estudado até aqui - a fim de facilitar o estudo - baseia-se na consideração da ausência de forças intermoleculares e da insignificância do volume de uma molécula de um gás em relação ao recipiente que o contém.

Contudo, um estudo mais detalhado e realista dos gases leva em consideração a influência das forças intermoleculares atuantes sobre as moléculas.

O gás real aproxima-se do modelo ideal quando exposto a altas temperaturas e baixas pressões. Isso acontece porque, em um recipiente com poucas moléculas, em alta temperatura, a distância média entre elas é muito grande, diminuindo a intensidade da força intermolecular atuante. Além disso, a quantidade pequena de moléculas torna o volume próprio delas desprezível em relação ao volume do recipiente.

Diante disso, uma equação que abrange um modelo mais preciso é a equação de Van Der Waals:

$$[P + a(n/V)^2] \cdot (V - nb) = nRT,$$

sendo:

$a$  - parâmetro relacionado às forças de atração.

$b$  - parâmetro que representa o volume de um mol de moléculas.

## 11 Teoria cinética dos gases

Agora, veremos equações do modelo ideal estudado anteriormente.

### 11.1 Velocidade média quadrática

Sendo  $N$  o número de partículas do gás, escreve-se a sua energia cinética média:

$$\begin{aligned} E_{cm} &= (E_{c1} + E_{c2} + \dots + E_{cn})/N \\ &= (mv_1^2 + mv_2^2 + \dots + mv_n^2)/2N \\ &= [(v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2)/N] \cdot (m/2) \end{aligned}$$

Daí, a velocidade quadrática média é definida como a raiz do termo entre parênteses, isto é,  $\sqrt{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2}$ .

## 11.2 Equação fundamental da Teoria cinética

Vamos imaginar um gás perfeito contido em um recipiente cúbico de aresta de  $L$ . Considerando que existem  $N$  partículas desse gás, consideremos uma delas, que está se movendo em direção a uma face  $B$  do cubo. A velocidade  $v$  dessa partícula pode ser decomposta como:

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

em que  $x, y$  e  $z$  são os eixos de um sistema cartesiano, e o eixo  $x$  é o eixo em que ocorre a colisão. Por isso, durante a colisão, apenas  $v_x$  será afetada, tendo o seu sentido invertido, uma vez que a colisão é elástica e a parede é considerada imóvel. Daí, analisando a quantidade de movimento da partícula antes e após a colisão, teremos:

$$\begin{aligned}\Delta Q &= Q_f - Q_i \\ &= -mv_x - (+mv_x) \\ &= -2mv_x\end{aligned}$$

Como a quantidade de movimento do sistema se conserva, pode-se afirmar que essa face  $B$  do cubo sofreu uma variação da quantidade de movimento igual a  $\Delta Q = 2mv_x$ .

Usando o Teorema do impulso,

$$F\Delta t = 2mv_x,$$

sendo  $F$  a força aplicada pela partícula na face  $B$  durante a colisão.

Supondo que essa partícula colida com uma face oposta, e depois retorne à face  $B$ , calculamos a sua frequência de colisões:

$$\begin{aligned}\Delta S &= 2L = v_x\Delta t, \\ \Delta t &= \frac{2L}{v_x}\end{aligned}$$

Agora, substituindo  $\Delta t$  na expressão do impulso:

$$F = \frac{mv_x^2}{L}$$

Daí, a pressão exercida pela partícula na parede é dada por:

$$P = \frac{mv_x^2}{L^3}$$

Define-se, portanto, uma grandeza  $x$  equivalente ao número de partículas por volume ( $N/L^3$ ). Daí, temos, para um sistema de  $N$  partículas:

$$P = \frac{xmc_x^2}{3}$$

sendo  $c_x$  a velocidade quadrática média das partículas no eixo  $x$ .

Como estamos estudando um gás com grande número de partículas que movem-se ao acaso, temos que

$$c_x^2 = c_y^2 = c_z^2.$$

Daí,  $c_x^2 = c^2/3$ , sendo  $c^2$  a velocidade quadrática média do sistema.

Portanto,

$$P = \frac{xmc^2}{3},$$

sendo  $xm$  a densidade volumétrica do gás:

$$P = \frac{dc^2}{3}$$

### 11.3 A temperatura na Teoria cinética

Da equação que encontramos no tópico anterior, temos:

$$P = \frac{mc^2}{3V},$$

sendo  $m$  a massa do total do gás. Daí,

$$PV = mc^2/3.$$

Da equação de Clapeyron, temos:

$$mc^2/3 = nRT.$$

Substituindo  $m$  pelo produto do número de mol de gás pela sua massa molar  $M$ :

$$Mc^2/3 = RT.$$

Portanto,

$$T = Mc^2/3R$$

Desse modo, a temperatura de um gás relaciona-se com a sua velocidade quadrática média, dependendo da natureza do gás (massa molar).

## 11.4 A energia interna de um gás

Conforme considerado anteriormente, o modelo ideal de gases refere-se às partículas de um gás como pontos materiais, que, por isso, não possuem energia potencial nem energia cinética de rotação. Desse modo, a energia interna de um gás ideal é igual a sua energia cinética:

$$U = mc^2/2$$

Daí, utilizando a relação entre a velocidade quadrática média e a temperatura do gás, encontrada anteriormente, temos:

$$U = m3RT/2M$$

Portanto,

$$U = 3nRT/2$$

Assim, a energia interna de um gás depende somente do número de mols na amostra e de sua temperatura.

**OBS:** Equipartição de energia - Ao considerarmos uma partícula gasosa como uma esfera de dimensões desprezíveis, ela terá 3 graus de liberdade, cada um indicando movimento em um dos três eixos:  $x, y, z$ . Os gases monoatômicos se aproximam bastante de tal consideração, por isso suas energias internas podem ser expressas como vimos aqui. O teorema da equipartição de energia afirma que a energia interna de um gás é a mesma nos três eixos, portanto:

$$U_x = U_y = U_z = \frac{1}{3} \cdot (3nRT/2).$$

Já os gases diatômicos são imaginados como um haltere, sendo capazes de girar

em torno de qualquer um dos eixos ortogonais. Contudo, despreza-se, em relação às outras direções, a inércia de rotação do eixo cuja direção coincide com a barra. Daí, a partícula diatômica tem 3 graus de liberdade na translação e 2 na rotação, tendo 5 graus de liberdade no total. Portanto, a energia interna de um gás diatômico é dada por:

$$U = 3(nRT/2) + 2(nRT/2) = 5nRT/2.$$

**OBS:** A energia interna de gases ideais e reais é proporcional à temperatura da amostra gasosa.

## 11.5 Energia cinética média molecular

Considerando um sistema com  $N$  moléculas de um gás perfeito, com energia interna  $U$ , expressa-se a energia cinética média como:

$$E_{cm} = U/N.$$

Daí,  $E_{cm} = 3nRT/2N$ .

Substituindo  $n/N$  pelo inverso do número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol) tem-se:

$$E_{cm} = 3nRT/2nA = 3RT/2A.$$

A razão  $R/A$  é denominada de *Constante de Boltzmann*, de valor

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

Portanto,  $E_{cm} = 3kT/2$ .

## 11.6 Difusão e Efunção gasosa

A difusão gasosa é definida como a mistura espontânea de dois ou mais gases, originando uma mistura homogênea.

Já a efunção gasosa é definida como o movimento de gases através de pequenos orifícios.

**Lei de Graham** - O cientista Graham estudou o fenômeno da efunção gasosa e observou que, em condições iguais, as velocidades de efunção de dois gases são inversamente proporcionais à raiz quadrada da razão entre suas densidades:

$$v_1/v_2 = \sqrt{d_2/d_1}$$

E, substituindo  $d$  por  $PM/RT$ , tem-se, por fim:  $v_1/v_2 = \sqrt{M_2/M_1}$