

Gases

Gabriel Braun

Colégio e Curso Pensí, Coordenação de Química



Sumário

1 As misturas de gases	1
1.1 A pressão parcial	1
2 As reações de gases	2
2.1 A estequiometria dos gases em reações	2
2.2 As predições volume a volume	3
2.3 As predições pressão a pressão	3
3 O movimento das moléculas	3
3.1 A difusão e a efusão	3
3.2 O modelo cinético dos gases	3
3.3 A distribuição das velocidades de Maxwell	4

1 As misturas de gases

Muitos dos gases que conhecemos no dia a dia, e nos laboratórios de química, são misturas. A atmosfera, por exemplo, é uma mistura de nitrogênio, oxigênio, argônio, dióxido de carbono e muitos outros gases.

1.1 A pressão parcial

Constituinte	Fração mássica
N ₂	78%
O ₂	21%
Ar	1%

Em pressões baixas, todos os gases respondem da mesma maneira a mudanças de pressão, volume e temperatura. Por isso, nos cálculos comuns sobre as propriedades físicas dos gases, não é essencial que todas as moléculas de uma amostra sejam iguais. *Uma mistura de gases que não reagem entre si comporta-se como um único gás puro.*

John Dalton foi o primeiro a mostrar como calcular a pressão de uma mistura de gases. Para entender seu raciocínio, imagine determinada quantidade de oxigênio em um recipiente na pressão de 0,6 atm. O oxigênio é, então, evacuado. Depois disso, uma quantidade de gás nitrogênio suficiente para chegar à pressão de 0,4 atm é introduzida no recipiente, na mesma temperatura. Dalton queria saber qual seria a pressão total se as mesmas quantidades dos dois gases estivessem simultaneamente no recipiente. Ele fez algumas medidas pouco precisas e concluiu que a pressão total exercida pelos dois gases no mesmo recipiente era 1,0 atm, a soma das pressões individuais.

Dalton descreveu suas observações em termos do que chamou de **pressão parcial** de cada gás, isto é, a pressão que o gás exerceria se somente ele ocupasse o recipiente. Em nosso exemplo, as pressões parciais de oxigênio e nitrogênio na mistura são 0,6 atm e 0,4 atm, respectivamente, porque essas são as pressões que os gases exercem quando cada um está sozinho no recipiente. Dalton resumiu suas observações na **lei das pressões parciais**: A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes.

Se escrevemos as pressões parciais dos gases A, B, ... como P_A, P_B, \dots e a pressão total da mistura como P , então a lei de Dalton pode ser escrita como:

$$P = P_A + P_B + \dots$$

A lei das pressões parciais só é exata para gases de comportamento ideal, mas é uma boa aproximação para quase todos os gases em condições normais.

A pressão total de um gás é o resultado do choque das moléculas contra as paredes do recipiente. Os choques ocorrem com todas as moléculas da mistura. As moléculas do gás A colidem com as paredes, assim como as do gás B. Mas se essas colisões são independentes umas das outras, então a pressão resultante final é a soma das pressões individuais, como diz a lei de Dalton.

Ponto para pensar O ar úmido é mais denso ou menos denso do que o ar seco nas mesmas condições?

Um modo útil de expressar a relação entre a pressão total de uma mistura e as pressões parciais de seus componentes é usar a fração molar, x , de cada componente A, B, ..., isto é, a fração do número total de mols de moléculas da amostra. Se a quantidade total de moléculas de gás presentes é n e a quantidade de moléculas de cada gás A, B, etc. presente é n_A, n_B , e assim sucessivamente, a fração molar é:

$$x_A = \frac{n_A}{n} = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots}$$

O mesmo acontece com as frações molares dos demais componentes. Em uma mistura binária (dois componentes) dos gases A e B,

$$x_A + x_B = \frac{n_A}{n_A + n_B} + \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{n_A + n_B}{n_A + n_B} = 1$$

Quando $x_A = 1$, a mistura é de A puro e, quando $x_B = 1$, de B puro. Quando $x_A = x_B = 0,5$, metade das moléculas é do gás A e metade do gás B. Estas definições e a lei dos gases ideais podem ser usadas para expressar a pressão parcial de um gás em termos de sua fração molar em uma mistura.

Como isso é feito? Para expressar a relação entre a pressão parcial de um gás A em uma mistura e sua fração molar, utilize a lei dos gases ideais para expressar a pressão parcial, P_A , do gás em termos da quantidade de moléculas de A presentes, n_A , do volume, V , ocupado pela mistura e da temperatura, T :

$$P_A = \frac{n_A RT}{V}$$

Como $n_A = n_{x_A}$ (em que n é a quantidade total de todos os gases) e $P = nRT/V$,

$$P_A = \frac{n_A RT}{V} = x_A \frac{nRT}{V} = x_A P$$

O resultado é

$$P_A = x_A P$$

em que P é a pressão total e x_A é a fração molar de A na mistura.

Um fator importante mas sutil é que, enquanto Dalton definiu pressão parcial como a pressão que um gás exerceria sozinho no interior de um recipiente, a abordagem moderna consiste em usar a equação $P_A = x_A P$ como definição da pressão parcial de *gases ideais e reais*. Por exemplo, para uma mistura binária de qualquer gás,

$$P_A + P_B = x_A P + x_B P = P$$

EXEMPLO 1 Cálculo da pressão parcial

Uma amostra de 1 g de ar seco compõe-se quase completamente de 0,78 g de nitrogênio e 0,22 g de oxigênio. A pressão total é 5 atm

Calcule as pressões parciais de nitrogênio e oxigênio.

Etapla 1. Converta as massas em quantidade usando a massa molar ($n = m/M$). As massas molares do N_2 e da O_2 são 28 g mol^{-1} e 32 g mol^{-1} , respectivamente.

$$n_{N_2} = \frac{0,78 \text{ g}}{28 \text{ g mol}^{-1}} = 28 \text{ mmol}$$

$$n_{O_2} = \frac{0,22 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}} = 7 \text{ mmol}$$

Etapla 2. Calcule a quantidade total de moléculas de gás ($n = n_{N_2} + n_{O_2}$)

$$n = 28 \text{ mmol} + 7 \text{ mmol} = 35 \text{ mmol}$$

Etapla 3. Calcule as frações molares ($x_A = n_A/n$)

$$n_{N_2} = \frac{28 \text{ mmol}}{35 \text{ mmol}} = 0,8$$

$$n_{O_2} = \frac{7 \text{ mmol}}{35 \text{ mmol}} = 0,2$$

Etapla 4. Calcule a pressão parcial usando a pressão total e a fração molar ($P_A = x_A P$).

$$P_{N_2} = 0,8 \times 5 \text{ atm} = \boxed{4 \text{ atm}}$$

$$P_{O_2} = 0,2 \times 5 \text{ atm} = \boxed{1 \text{ atm}}$$

A pressão parcial de um gás é a pressão que ele exerceria se ocupasse sozinho o recipiente. A pressão total de uma mistura de gases é a soma das pressões parciais de seus componentes. A pressão parcial de um gás está relacionada à pressão total pela fração molar: $P_A = x_A P$.

2 As reações de gases

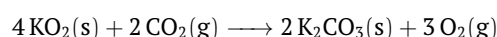
Muitas reações químicas têm gases como reagentes ou produtos. Conhecer a lei dos gases ideais permite acompanhar as quantidades de gás produzidas ou consumidas ao monitorar sua temperatura, sua pressão e seu volume. Esses cálculos podem ser usados independentemente de o gás ser um componente de uma mistura gasosa ou o único gás no recipiente.

2.1 A estequiometria dos gases em reações

Suponha que você precise conhecer o volume de dióxido de carbono produzido quando um combustível queima ou o volume de oxigênio necessário para reagir com uma determinada massa de hemoglobina nos glóbulos vermelhos do sangue. Para responder a esse tipo de pergunta, você pode combinar os cálculos de mol a mol com a conversão de mols de moléculas de gás ao volume que elas ocupam.

EXEMPLO 2 Cálculo do volume de gás que pode ser obtido de uma dada massa de reagente

O superóxido de potássio, KO_2 , pode ser usado como purificador de ar, porque esse composto reage com o dióxido de carbono e libera oxigênio



Calcule a massa de KO_2 necessária para a obtenção de 168 L de oxigênio em CNTP.

Etapla 1. Converta o volume de oxigênio em quantidade utilizando o volume molar ($n = V/V_m$). O volume molar em CNTP é $22,4 \text{ L mol}^{-1}$.

$$n_{O_2} = \frac{168 \text{ L}}{22,4 \text{ L mol}^{-1}} = 7,5 \text{ mol}$$

Etapla 2. Use a relação estequiométrica para converter a quantidade de O_2 na quantidade de KO_2 .

$$n_{KO_2} = 7,5 \text{ mol} \times \frac{4}{3} = 10 \text{ mol}$$

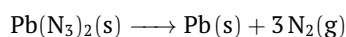
Etapla 3. Converta a quantidade de KO_2 em massa utilizando sua massa molar ($m = nM$). A massa molar do KO_2 é 71 g mol^{-1} .

$$m_{KO_2} = 10 \text{ mol} \times 71 \text{ g mol}^{-1} = \boxed{710 \text{ g}}$$

Quando líquidos ou sólidos reagem para formar um gás, o volume pode aumentar de forma considerável. Os volumes molares dos gases estão próximos de 25 L mol^{-1} nas condições ambiente, ao passo que os líquidos e os sólidos só ocupam algumas dezenas de mililitros por mol. O volume molar da água líquida, por exemplo, é somente 18 mL mol^{-1} a 25°C . Em outras palavras, 1 mol de moléculas de gás em 25°C e 1 atm ocupa um volume aproximadamente mil vezes maior do que 1 mol de moléculas de um líquido ou sólido típico.

O aumento do volume durante a formação de produtos gasosos em uma reação química é ainda maior se várias moléculas de gás são produzidas por molécula de reagente, como no caso da formação de CO e CO_2 a partir de um combustível sólido. A azida de chumbo(II), $Pb(N_3)_2$, um detonador para explosivos, libera um

volume grande de gás nitrogênio quando sofre um golpe mecânico, produzindo a reação:



Uma explosão do mesmo tipo, com azida de sódio, NaN_3 , é usada nos airbags de automóveis. A liberação explosiva de nitrogênio é detonada eletricamente quando o veículo desacelera abruptamente durante uma colisão.

O volume molar (na temperatura e pressão especificadas) é usado para converter a quantidade de um reagente ou produto de uma reação química em um volume de gás.

2.2 As previsões volume a volume

[EXEMPLO VOLUME]

2.3 As previsões pressão a pressão

[EXEMPLO RELACIONANDO COM A PRESSÃO TOTAL]

3 O movimento das moléculas

Os resultados empíricos resumidos pelas leis dos gases sugerem um modelo em que um gás ideal é formado por moléculas muito espaçadas, que não interagem entre si e que estão em movimento incessante e aleatório, com velocidades médias que aumentam com a temperatura. Este modelo é detalhado em duas etapas neste tópico. Primeiramente, as medidas experimentais da velocidade com que os gases viajam de uma região para outra são usadas para obter informações sobre as velocidades médias das moléculas. Em seguida, essas informações são empregadas para expressar quantitativamente o modelo.

3.1 A difusão e a efusão

A observação de dois processos, a difusão e a efusão, fornece resultados que mostram como as velocidades médias das moléculas dos gases se relacionam com a massa molar e a temperatura.

- A **difusão** é a dispersão gradual de uma substância em outra substância

Ocorre difusão quando, por exemplo, um cilindro de criptônio é aberto em uma atmosfera de neônio. A difusão explica a expansão dos perfumes e dos feromônios (sinais químicos que os animais trocam entre si) pelo ar. Ela também ajuda a manter aproximadamente uniforme a composição da atmosfera.

- A **efusão** é a fuga de um gás para o vácuo através de um orifício pequeno.

Ocorre efusão sempre que um gás está separado do vácuo por uma barreira porosa – uma barreira que contém orifícios microscópicos – ou por uma única abertura muito pequena. O gás escapa pela abertura porque ocorrem mais colisões com o orifício do lado de alta pressão do que do lado de baixa pressão e, consequentemente, passam mais moléculas da região de alta pressão para a região de baixa pressão do que na direção oposta. A efusão é examinada nesta seção, mas os aspectos discutidos são válidos também para a difusão.

Ponto para pensar Por que as moléculas mais pesadas difundem mais lentamente do que as moléculas leves na mesma temperatura?

EXEMPLO 3 Cálculo da massa molar por comparação de tempo de efusão

São necessários 40 s para 30 mL de argônio efundirem por uma barreira porosa. O mesmo volume de vapor de um composto volátil extraído de esponjas do Caribe leva 120 s para efundir pela mesma barreira nas mesmas condições.

Calcule a massa molar do composto.

Etapa 1. Rearranje $t_X/t_{\text{Ar}} = \sqrt{M_X/M_{\text{Ar}}}$ para $M_X = M_{\text{Ar}}(t_X/t_{\text{Ar}})^2$ e substitua os dados:

$$M_X = 40 \text{ g mol}^{-1} \left(\frac{120 \text{ s}}{40 \text{ s}} \right)^2 = \boxed{360 \text{ g mol}^{-1}}$$

A velocidade média das moléculas de um gás é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura e inversamente proporcional à raiz quadrada da massa molar.

3.2 O modelo cinético dos gases

O **modelo cinético**, também chamado de *teoria cinética molecular*, é um modelo de gás ideal que explica as leis dos gases e o comportamento da efusão e pode ser usado para fazer previsões numéricas. Ele é baseado nas seguintes suposições:

1. Um gás é uma coleção de moléculas em movimento aleatório contínuo.
2. As moléculas de um gás são pontos infinitesimalmente pequenos.
3. As partículas se movem em linha reta até colidirem.
4. As moléculas não influenciam umas às outras, exceto durante as colisões.
5. As colisões são elásticas.

A quarta hipótese significa que o modelo exige que não existam forças de atração ou repulsão entre as moléculas do gás ideal, exceto durante as colisões instantâneas. Uma colisão é *elástica* se a energia cinética total das moléculas em colisão permanece invariável durante o fenômeno.

No modelo cinético dos gases, as moléculas são consideradas sempre muito separadas e em movimento aleatório constante. Elas se deslocam sempre em linha reta, mudando de direção apenas quando colidem com a parede do recipiente ou com outra molécula. As colisões mudam a velocidade e a direção das moléculas, como bolas em um jogo de sinuca molecular tridimensional. O modelo cinético de um gás permite obter a relação quantitativa entre a pressão e as velocidades das moléculas.

$$PV = \frac{1}{3} nMv_{\text{rms}}^2$$

em que n é a quantidade (em mols) de moléculas de gás, M é sua massa molar e v_{rms} é a raiz quadrada da velocidade quadrática

média das moléculas (a raiz quadrada da média dos quadrados das velocidades). Se existem N moléculas na amostra cujas velocidades são, em algum momento, v_1, v_2, \dots, v_N , a raiz quadrada da velocidade quadrática média é

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_N^2}{N}}$$

A lei dos gases ideais pode agora ser usada para calcular a velocidade quadrática média das moléculas de um gás.

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Esta equação importante serve para encontrar a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas em fase gás em qualquer temperatura. Ela também pode ser reescrita para enfatizar que, para um gás, a temperatura é uma medida da velocidade média das moléculas.

$$T = \frac{Mv_{\text{rms}}^2}{3R}$$

Isto é, a temperatura de um gás é proporcional à velocidade média de suas moléculas.

EXEMPLO 4 Cálculo da raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de um gás

Calcule a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas de nitrogênio em 20°C .

Etapas 1. De $v_{\text{rms}} = \sqrt{3RT/M}$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{\overbrace{3 \times 8,3 \text{ J K}^{-1}}^R \times \overbrace{293 \text{ K}}^T}{\underbrace{2,8 \times 10^{-2} \text{ kg mol}^{-1}}_{M=28 \text{ g mol}^{-1}}}} = 511 \text{ m s}^{-1}$$

O modelo cinético dos gases é coerente com a lei dos gases ideais e produz uma expressão para a raiz quadrada da velocidade quadrática média das moléculas. A raiz quadrada da velocidade quadrática das moléculas de um gás é proporcional à raiz quadrada da temperatura.

3.3 A distribuição das velocidades de Maxwell

As moléculas de todos os gases têm uma ampla faixa de velocidades. Quando a temperatura cresce, a raiz quadrada da velocidade quadrática média e a faixa de velocidades aumentam.