



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Depto. de Química, ICEx, Setor de Físico-Química

# FÍSICO-QUÍMICA I

## Termodinâmica do Equilíbrio



**Prof. Welington Ferreira de MAGALHÃES,**  
Depto. de Química, e-mail: [welmag@ufmg.br](mailto:welmag@ufmg.br)

**Prof. Nelson Gonçalves Fernandes,**  
Depto. de Química, e-mail: [ngfernandes@ufmg.br](mailto:ngfernandes@ufmg.br)

**Prof. Amary Cesar Ferreira,**  
Depto. de Química, e-mail: [yrra@qui.ufmg.br](mailto:yrra@qui.ufmg.br)

# Aula 5

## Gases Ideais

### Propósito:

Nessa aula serão apresentadas as bases empíricas do comportamento dos gases, que levaram à formulação do modelo do gás ideal.

### Objetivo:

Após ter estudado o conteúdo dessa aula o estudante deverá:

1. Compreender e interpretar os modelos matemáticos empíricos do comportamento dos gases em baixas pressões.
2. Compreender o significado do modelo dos gases ideais como uma lei limite.
3. Realizar cálculos com a equação dos gases ideais e seus casos particulares para transformações isotérmicas, isobáricas e isovolumétricas.
4. Interpretar microscopicamente o modelo dos gases ideais de partículas pontuais sem forças intermoleculares.

### 1. Introdução

Nossa experiência cotidiana com a natureza mostra que a matéria ocupa espaço, *i.e.*, tem um volume, e possui uma massa, que constatamos pela dificuldade que corpos oferecem para serem colocados em movimento. Além do mais a matéria se apresenta basicamente de três formas distintas que possuem algumas características marcadamente diferentes e outras semelhantes entre si. Essas três formas são os estados físicos da matéria denominados de estado físico sólido, estado físico líquido e o estado físico gasoso.

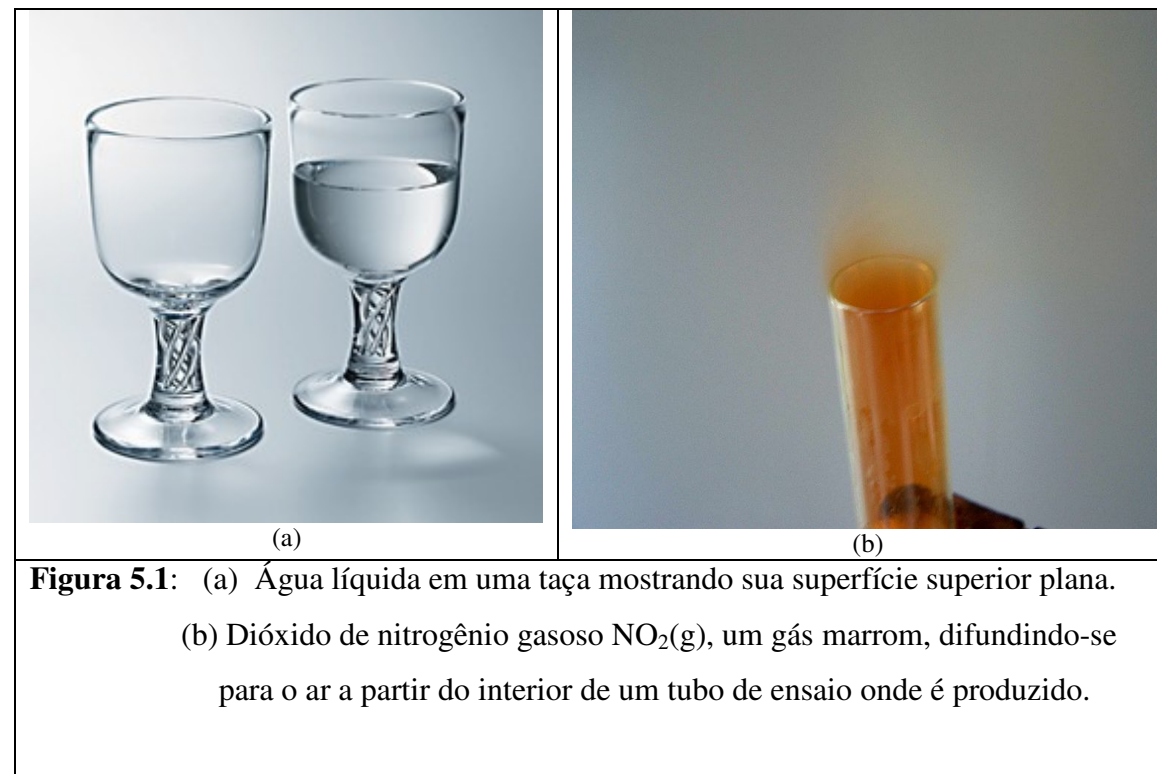
O **estado físico sólido** diferentemente dos estados líquidos e gasosos possui forma própria e bem definida, não necessitando de um recipiente para sustentá-lo. A uma dada temperatura e pressão constantes, uma certa massa de um sólido tem um

volume e forma constante. Normalmente dividimos o estado sólido em duas classes gerais: *i* - os **sólidos cristalinos**, que apresentam uma estrutura interna que possui um ordenamento periódico de unidades constitutivas (átomos, moléculas ou íons) que se replicam à longas distâncias em um padrão bem comportado, e *ii* - os **sólidos não cristalinos** nos quais as unidades elementares não apresentam estruturas ordenadas a longa distância, embora possa apresentá-las à distâncias relativamente curtas. Nos sólidos não cristalinos suas unidades elementares em geral têm arranjo fortemente desordenado. No estado físico sólido as unidades elementares não têm liberdade de movimento translacional, *i.e.*, elas não se movem de uma posição espacial para outra separada à distâncias maiores do que o seu diâmetro efetivo, mas têm movimento vibracional em torno de uma posição fixa. A separação média entre as partículas que formam um sólido são relativamente pequenas, de modo a se arranjam dinamicamente em um estado de quase contínuo contato umas com as outras.

O **estado físico líquido** não tem forma própria. O estado líquido tem uma forma variável e assume parte da forma do recipiente que o contém, preenchendo-o até o limite definido pelo volume do líquido. A uma dada temperatura e pressão constantes, uma certa massa de líquido tem seu volume constante que independe do recipiente que o contém. Em geral, o líquido contido em um recipiente apresenta uma superfície superior plana e horizontal (exceto se o recipiente tiver as dimensões de um capilar) que o separa de outra fase no estado líquido sólido ou gasoso, ver Figura 4.1a. Se transferirmos completamente 100 mL de água medidos em uma proveta para uma taça de vidro, a água muda sua forma e o nível superior de sua superfície fica mais próximo do fundo da taça que do fundo da proveta, mas isso não alterou o volume do líquido. Microscopicamente, as unidades elementares do estado físico líquido têm liberdade de movimento translacional e se mantêm em constante movimentação caótica. Sendo assim as unidades elementares dos líquidos não apresentam um arranjo ordenado a longas distâncias, embora arranjos ordenados de curtas distâncias, envolvendo algumas poucas unidades elementares, podem ocorrer, são os chamados **agregados ou aglomerados moleculares** (“clusters” em inglês) O espaço ocupado por cada unidade elementar no estado líquido é da mesma ordem daquele no estado sólido

O **estado físico gasoso** não tem forma própria; ele assume completamente a forma do recipiente que o contém, preenchendo-o totalmente. Em assim sendo, o volume de uma certa massa de gás é determinado pelo volume do recipiente fechado que o contém, dessa forma seu volume varia conforme o recipiente para o qual é

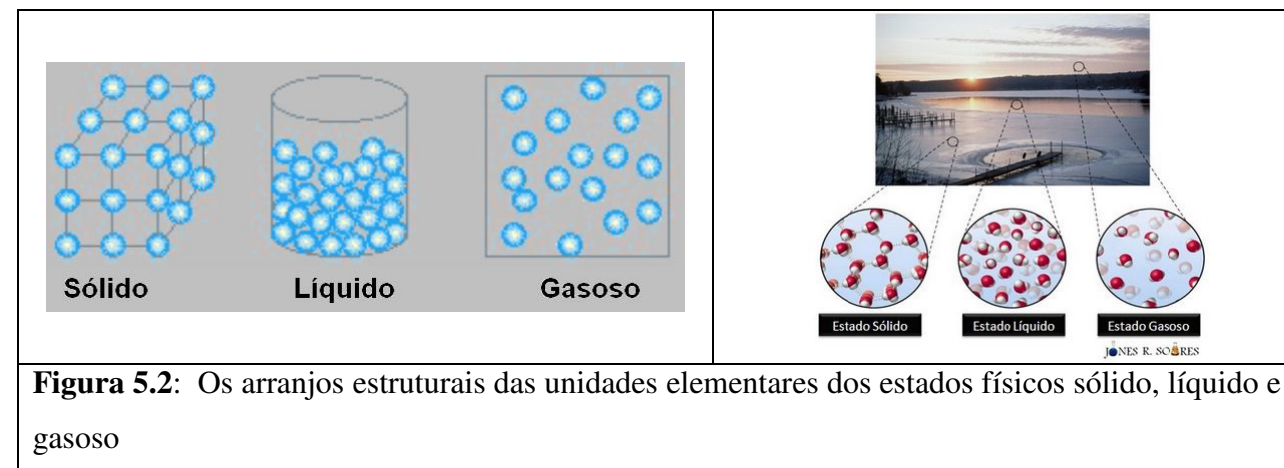
transferido. Por causa disso a pressão de uma dada massa de gás mantido a uma temperatura constante varia se transferimos o gás de um recipiente para outro. Microscopicamente, no estado gasoso as unidades elementares, quase sempre moléculas ou átomos, possuem liberdade de movimento translacional, por causa disso, dois gases puros quando colocados em contato sempre se misturam entre si através da difusão de um para o outro, ver Figura 4.1b. Diferentemente dos estados físicos sólido e líquido, as unidades elementares que formam a matéria no estado gasoso estão afastadas uma das outras, em média, várias vezes (para efeitos ilustrativos, tipicamente podemos considerar algo em torno de 10 vezes, para pressões e volumes ordinários) que os seus diâmetros.



Por isso, o volume ocupado por uma dada massa de um gás é, em média, muitas vezes maior (tipicamente, pode-se considerar algo em torno de 1000) que o seu volume nos estados líquidos e sólido. Assim no estado gasoso existe um grande vazio entre as suas unidades elementares, que se chocam entre si em um movimento constante. Devido à grande distância entre as unidades elementares dos gases, as interações inter-partículas, sejam elas do tipo atrativas ou repulsivas, são em média totalmente desprezíveis. As interações entre essas partículas só são efetivas quando, ocasionalmente, elas colidem frontalmente. Devido a quase inexistências de forças inter-partículas (do tipo átomo-

átomo, átomo-molécula ou molécula-molécula), o estado gasoso apresenta comportamento físico simples, podendo facilmente ser descrito por modelos físicos e matemáticos aproximados. Por isso é comum utilizar esse estado da matéria com uma grande frequência em exemplos e análises dos resultados da termodinâmica. Em geral os modelos termodinâmicos para os gases são adaptados e generalizados para descreverem os estados líquidos de substâncias puras e para os problemas envolvendo misturas de gases e líquidos.

Em certas ocasiões, conforme a conveniência, os estados físicos sólido e líquido são chamados de **fases condensadas**; isso porque, nesses estados, as unidades elementares se encontram próximas umas das outras e se tocando continuamente. Assim o espaço médio ocupado por cada unidade elementar é da ordem de seu próprio volume, restando, assim, pouco espaços vazios entre elas. O volume ocupado por uma certa massa de matéria nos estados físicos sólido e líquido praticamente não se alteram com a variação da temperatura e da pressão. O volume no estado gasoso varia consideravelmente com a variação da temperatura e da pressão. Às vezes chamamos os estados físicos líquido e gasoso de **fluidos**, isso para enfatizar que nesses dois estados suas unidades elementares têm movimento livre, e que a matéria nesses estados físicos escoar de um ponto para outro quando submetido a uma força externa aplicada.



## 2. Leis Empíricas dos Gases Ideais ou Gases Perfeitos

Vamos agora apresentar e analisar alguns modelos matemáticos desenvolvidos a partir de observações experimentais, para os pares das propriedades de estado  $p$ ,  $V$

(pressão e volume),  $p$ ,  $T$  (pressão e temperatura) e  $V$ ,  $T$  (volume e temperatura). Esses modelos são denominados de leis empíricas dos gases ideais ou dos gases perfeitos.

## 2.1 Lei de Boyle e Mariotte

As primeiras observações experimentais quantitativas do comportamento dos gases foram realizadas por Robert Boyle (Lismore Castle, 25 de janeiro de 1627 - 31 de dezembro de 1691, filósofo natural anglo-irlandês) e Edme Mariotte (Dijon, c. 1620 — Paris, 12 de Maio de 1684, cientista e padre francês). Os experimentos de Boyle 1661-2 foram retomados e divulgados por Mariotte em 1676. Esses experimentos consistiam basicamente em variar o volume de uma certa massa de gás de um gás introduzida em um recipiente cilíndrico, pelo aumento da massa de pesos colocados sobre um êmbolo móvel que deslizava internamente ao cilindro. Este sistema era imerso em um banho mantido à temperatura constante. Assim procedendo, Boyle e Mariotte mediam a variação do volume em função da pressão, ver Figura 5.3a-d. Esse experimento é equivalente ao experimento da seringa apresentado na seção 4.2 da aula 4, ver também Figura 4.2. Os resultados desses experimentos levaram-lhes a anunciar o que hoje denominamos **Lei de Boyle**:

*À temperatura constante, o volume de uma certa massa constante de um gás é inversamente proporcional à pressão a qual está submetida.*

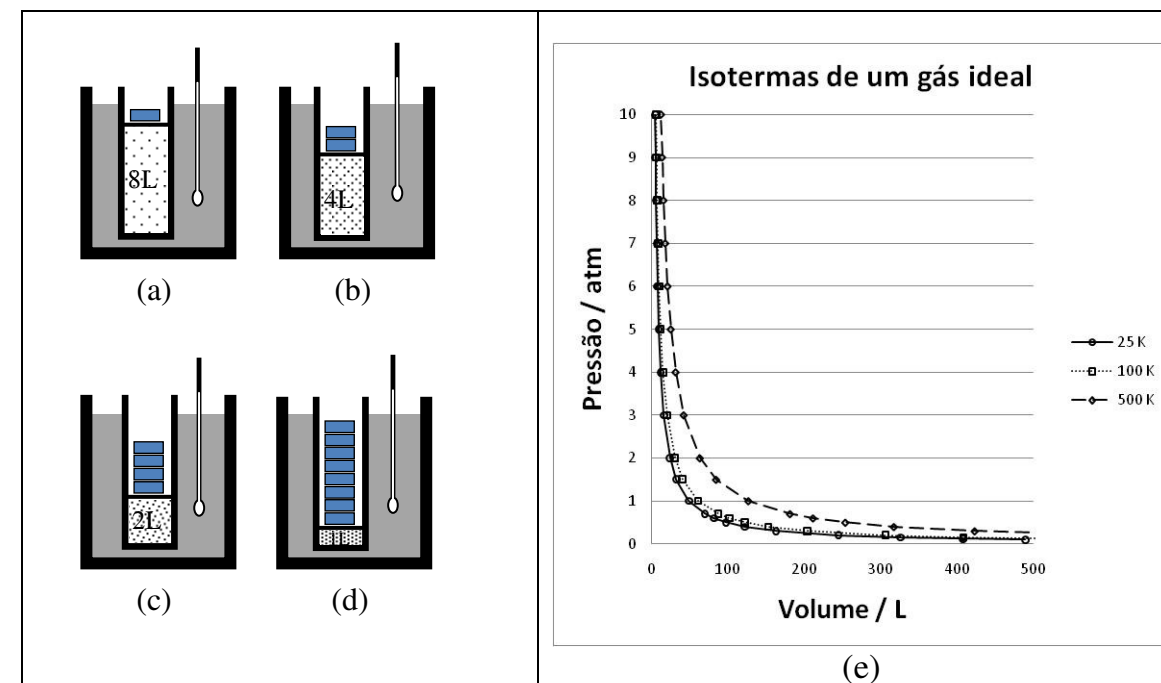
O gráfico da Lei de Boyle, o volume de um gás *versus* a pressão aplicada sobre ele, é corresponde à uma **hipérbole**  $V = k/p$ , onde  $k$  é uma constante. Matematicamente esse comportamento pode ser expresso através de duas equações equivalentes:

$$V = \frac{k_{Tn}(T, n)}{p} \quad \text{ou} \quad pV = k_{Tn}(T, n) \quad [5.1]$$

O valor da constante  $k_{Tn}(T, n)$ , ou apenas  $k_{Tn}$ , por razões de simplicidade, depende da temperatura e da massa de gás contida no interior do cilindro. Daí o nosso uso dos subscritos “ $Tn$ ” aposto ao  $k$  para indicar esta dependência implícita à essas duas variáveis de estado. Experimentalmente, verifica-se que, aumentando a massa de gás ou a sua temperatura, o valor da constante  $k_{Tn}$  também aumenta. Uma vez que a massa do gás está relacionada à quantidade de matéria, podemos dizer que a constante de

proporcionalidade da lei de Boyle-Mariotte é uma função da quantidade de matéria e da temperatura, por isso a notação de função  $k_{Tn}$  usada na eq. 5.1. Chamamos de **isoterma de um gás ideal** à hipérbole dada pela eq. 5.1, para cada uma das constantes  $k_{Tn}$  à uma dada temperatura

Os experimentos de Boyle-Mariotte podem ser facilmente realizados em um laboratório de escola usando um tubo capilar de vidro ou de plástico, conforme descrito no apêndice A desta aula.



**Figura 5.3:** Experimento de Boyle-Mariotte no qual a pressão exercida sobre o gás no interior do cilindro é exercida por pesos de massas conhecidas adicionados sobre um êmbolo móvel. Os volumes ocupados pelo gás em equilíbrio térmico com o banho de água, onde se tem um termômetro para as medidas de temperaturas constante, são : (a) 8 L, (b) 4 L, (c) 2 L e (d) 1 L. O gráfico em (e) mostra as isotermas a 25°C, 100°C e 500°C de 2 mol de um gás ideal.

## 2.2 Lei de Charles e Gay-Lussac

Em 1787 o francês Jacques Alexandre Cesar Charles (12 de Novembro de 1746, Beaugency-sur-Loire, - 7 de Abril de 1823, inventor, químico, matemático e balonista) encheu cinco balões com o mesmo volume de gases diferentes e, aqueceu-os até 80°C,

observou que os volumes desses balões aumentaram da mesma quantidade. Charles não publicou sua observação e suas conclusões do experimento; ela foi publicada por Joseph Louis Gay-Lussac (6 de Dezembro de 1778, Saint-Léonard-de-Noblat - 10 de Maio de 1850, Paris, físico e químico francês) em 1802 que quantificou as observações de Charles e anunciou que uma certa massa constante de um gás se expande proporcionalmente a sua temperatura absoluta se sua pressão for mantida constante. Ou seja, o volume do gás é proporcional a sua temperatura absoluta em mudanças de estado isobáricas. Gay-Lussac deu o nome de **Lei de Charles** à esse comportamento encontrado e à relação matemática que o representa:

*À pressão constante o volume de uma certa massa de um gás é proporcional à temperatura absoluta a qual está submetida.*

$$V = k_{pn} T \quad [5.2]$$

As retas obtidas pelos gráficos dos resultados experimentais da variação do volume de um gás pela variação de sua temperatura, para diferentes pressões mantidas constantes, são denominadas **isóbaras**.

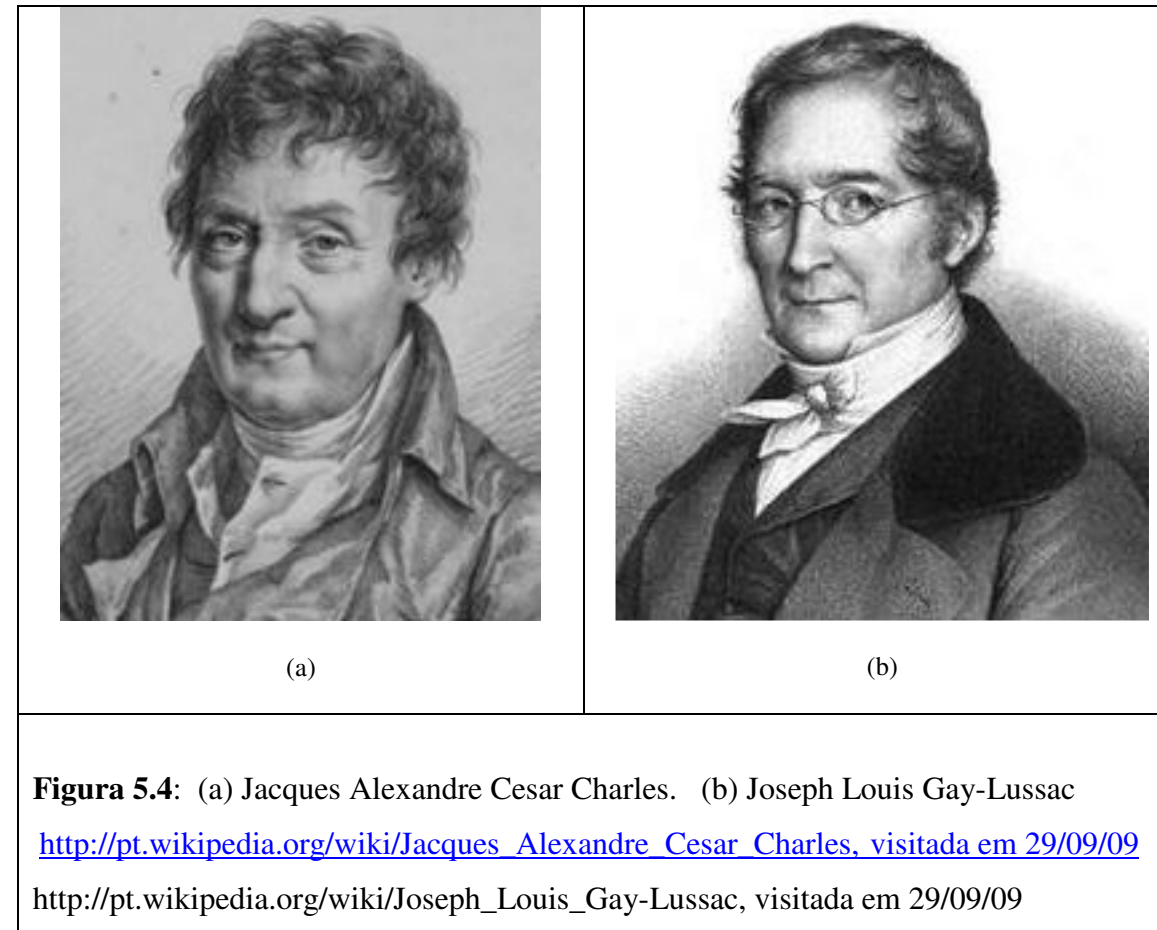
Adicionalmente, Gay-Lussac também verificou que a pressão do gás é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta em transformações isovolumétricas.

*À volume constante, a pressão de uma certa massa constante de um gás é proporcional à temperatura absoluta a qual está submetida.*

$$p = k_{vn} T \quad [5.3]$$

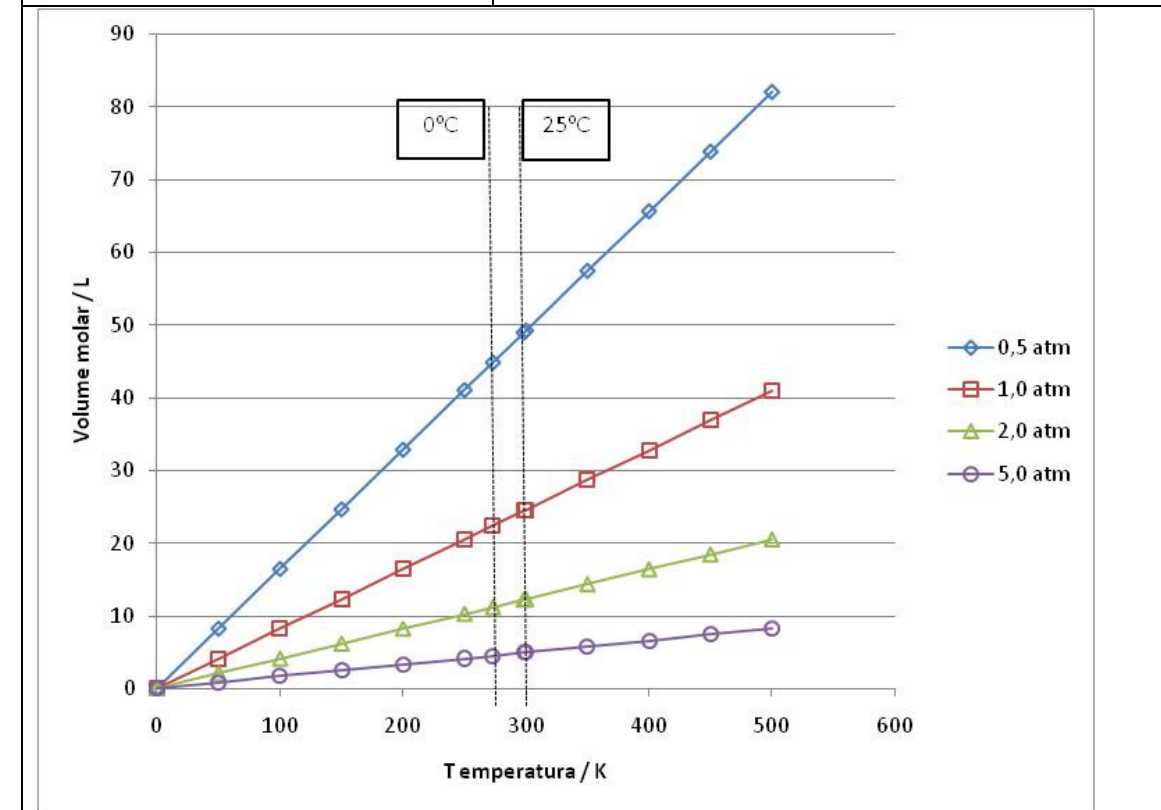
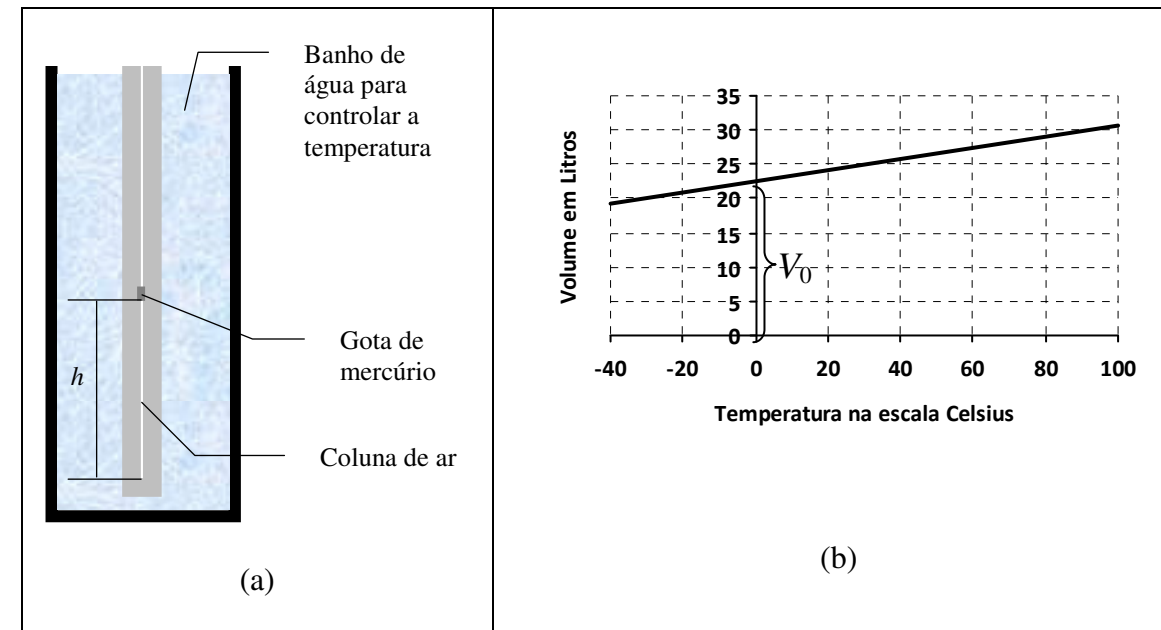
Análogo ao comportamento da Lei de Charles, a Lei de Gay-Lussac, eq. 5.3, mostra também uma reta para o gráfico da pressão exercida por um gás pela variação de sua temperatura. Essas retas são denominadas (curvas) **isométricas** ou **isovolumétricas** ou **isocóricas**.





Para ambas as leis, Charles-Gay-Lussac, eq. 5.2, e Gay-Lussac, eq. 5.3, os valores das variáveis  $V$  e  $p$ , não podem ser negativos. Assim, a escala de temperatura empregada nessas equações não corresponde à escala de temperaturas Celsius ou Fahrenheit ou qualquer outra definida tendo o valor de referência inferior de temperatura arbitrariamente especificado, ver aula 3, seção 3.4. A temperatura  $T$  das eqs. 5.2 e 5.3 é a chamada escala kelvin, ou escala absoluta. Nessa escala de temperatura as retas das isóbaras e isócoras passam pela origem (valor zero) da escala.

Quando Charles e Gay-Lussac realizaram seus experimentos, a escala de temperatura absoluta não existia, e como no experimento proposto no Apêndice B, todas as medidas foram feitas na escala Celsius. Os gráficos de volume  $V$  versus temperatura  $\theta$  tinham a forma de retas como aquela apresentada na Figura 5.5b. A escala absoluta foi introduzida por William Thomson, 1º barão Kelvin (Belfast, 26 de junho de 1824 – 17 de dezembro de 1907, físico-matemático e engenheiro britânico), aproximadamente um século após os experimentos de Charles e Gay-Lussac. A introdução dessa nova escala de temperaturas seguiu um belo raciocínio de análise matemática apresentado na seção seguinte.



**Figura 5.5:** (a) Experimento de Charles e Gay-Lussac com tubo capilar e gota de mercúrio.  
 (b) Isóbara de um gás ideal á pressão de 1 atm na escala de temperaturas Celsius.  
 (c) Isóbaras para um mol de gás ideal em diferentes pressões na escala absoluta de temperatura.

### 2.3 A Escala de Temperatura Absoluta ou Escala de Temperatura do Gás Ideal

Na matemática representamos a equação de uma reta pela expressão:  $y = a + bx$ . Nesta equação analítica, o intercepto e a inclinação são respectivamente representados pelas letras  $a$  e  $b$ . Por intercepto, deve ser lido como o valor da variável  $y$  quando a variável de controle  $x$  é nula, i.e.  $a = y(x=0)$ , enquanto que a inclinação  $b$  corresponde à derivada primeira da função  $y(x)$  com relação à variável de controle  $x$ :  $b = dy(x)/dx$ . Em ciências experimentais é mais conveniente representarmos a equação da reta usando as variáveis que representam as grandezas medidas e, se possível, identificar os parâmetros constantes da equação com grandezas mensuráveis. Assim, identificando  $y$  com  $V$ ,  $x$  com  $\theta$ ,  $V_0$  com  $a$  e a inclinação  $b$  com a derivada do volume relativamente à temperatura, escrevemos :

$$V = V_0 + \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{pn} \theta \quad [5.4]$$

Charles e Gay-Lussac mostraram que para uma massa fixa de gás a pressão constante o **coeficiente de expansão (dilatação) térmica**,  $\alpha$ , era o mesmo para todos os gases estudados. Conforme definido na aula 4, seção 2.1. De acordo com a eq. 4.12, temos:

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{pn} \quad [5.5]$$

Por simplicidade de notação, o coeficiente de expansão térmica volumétrico  $\alpha_V$ , será denodado, daqui para frente, simplesmente como  $\alpha$ , sem o índice  $V$ . Como discutido anteriormente na aula 4, o coeficiente de dilatação térmica varia com a temperatura; assim se chamamos de  $\alpha_0$  o coeficiente de expansão térmica na temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , quando o volume ocupado pelo gás é  $V_0$ . Podemos agora obter a inclinação de uma isóbara rearranjando a eq. 5.5 para obter:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{pn} = \alpha_0 V_0 \quad [5.6]$$

Vale notar que, por ser uma equação de uma reta, a isóbara eq. 5.4 tem uma inclinação constante, válida para qualquer temperatura. Inserindo a eq. 5.6 na eq. 5.4, obtemos :

$$V = V_0 + \alpha_0 V_0 \theta \quad [5.7]$$

Note que a eq. 5.7 é equivalente à eq. 5.2: ambas são equações de retas. Para se ver a equivalência entre essas duas equações, basta dividir e multiplicar o primeiro  $V_0$  na eq. 5.7 por  $\alpha_0$  e reescrevê-la da seguinte forma :

$$V = \alpha_0 V_0 (1/\alpha_0 + \theta) \quad [5.8]$$

Nessa equação, as quantidades entre parêntese é a soma de uma constante  $1/\alpha_0$  com a temperatura  $\theta$  na escala Celsius. Podemos portanto definir uma nova escala de temperatura, que se diferencia da escala Celsius apenas pelo valor de uma constante aditiva, através da equação :

$$T \equiv (1/\alpha_0 + \theta) = 273,15 + \theta \quad [5.9]$$

A eq. 5.9 define a escala de temperatura do gás ideal ou escala de temperatura absoluta. Esse procedimento corresponde simplesmente a uma mudança de variável ou mudança de escala denominada de translação. Verifica-se experimentalmente que  $1/\alpha_0 = 273,15$ .

Finalmente, inserindo a eq. 5.9 na eq. 5.8, obtemos a Lei de Charles da seguinte forma :

$$V = \alpha_0 V_0 T \quad [5.10]$$

Comparando essa equação com a Lei de Charles dada pela eq. 5.2, obtemos uma interpretação física para a constante de proporcionalidade que aparece nessa última equação através da identidade:

$$k_{pn} = \alpha_0 V_0 \quad [5.11]$$

De acordo com a eq. (5.10) o gráfico de uma isóbara usando a escala Kelvin de temperaturas é uma reta que passa pela origem. As isóbaras de um gás ideal em quatro temperaturas diferentes são mostradas na Figura 5.6c.

### 2.3 Princípio de Avogadro

Em 1811 Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro, conde de Quaregna e Cerreto (Turim, 9 de Agosto de 1776 – Turim, 9 de Julho de 1856, advogado e físico italiano) enunciou o hoje chamado de **Princípio de Avogadro**:

*Volumes iguais de gases diferentes à mesma pressão e temperatura têm o mesmo número de moléculas.*

Avogadro foi um dos primeiros cientistas a distinguir átomos e moléculas e a defender a estrutura atomística da matéria. Uma **lei científica** estabelece um resumo de observações experimentais, enquanto um **princípio** pressupõe um modelo ou apenas de uma hipótese. O princípio de Avogadro pressupõe a existência de átomos e moléculas e principalmente, que no estado gasoso os átomos ou moléculas de um gás têm um tamanho muito pequeno quando comparados com o volume ocupado pelo conjunto de átomos ou moléculas do gás. Isso implica que o espaço vazio entre as moléculas gasosas deveria ser muito maior que as próprias moléculas. Somente com essas idéias Avogadro conseguia compreender o conjunto das observações experimentais sobre os gases existentes até aquela época. Entre essas observações podemos citar a independência das leis de Boyle e de Charles relativamente ao gás estudado; a lei das proporções fixas dos volumes de gases que reagem entre si também proposta por Gay-Lussac (lei das combinações volumétricas dos gases, 1808),

Com essas idéias e seu princípio, Avogadro podia compreender por que volumes iguais de gases diferentes nas mesmas temperatura e pressão tinham massas diferentes embora contivessem o mesmo número de moléculas. Para isso bastava considerar que as moléculas de gases diferentes teriam tamanhos e massas diferentes, mas como o espaço ocupado por cada molécula seria pequeno e haveria muito espaço vazio entre elas, o tamanho da molécula não seria importante para determinar o volume ocupado pelo gás.

Naquela época já era conhecido que, se mantido na mesma temperatura e pressão, dobrada a massa de um gás qualquer contida em um recipiente, então o seu volume também é dobrado. O mesmo resultado é observado se triplicamos, quadruplicamos, *etc.* a massa do gás empregado: seu volume será identicamente triplicado, quadruplicado, *etc.* Essa observação demonstra que o volume é uma propriedade extensiva e, portanto, proporcional à massa de matéria presente.

Com esse raciocínio podemos atribuir a uma certa massa fixa de um dado gás específico um número fixo de moléculas. Avogadro considerou que a massa de 36g de oxigênio em qualquer temperatura e pressão teria um número fixo de moléculas ao qual chamou de 1 mol de moléculas. Assim por definição **1 mol** de moléculas teria um número de moléculas igual a aquele existente em 36 g de oxigênio. O volume ocupado por um mol de moléculas em uma dada temperatura e pressão é dito **volume molar** e é representado pelo símbolo  $V_m$ . A propriedade termodinâmica quantidade de matéria  $n$ , definida na aula 1 é exatamente a quantidade de moléculas ou átomos de um sistema em unidades de mols. Se em 36 g de oxigênio há 1 mol de moléculas, em 72 g haveria 2 mol e em 108 g haveria 3 mols. Usando essa proporcionalidade entre massa e volume e a proporcionalidade entre massa e quantidade de matéria, concluímos que o volume é também é proporcional à quantidade de matéria. Essa proporcionalidade pode ser matematicamente representada pela equação :

$$V = nV_m, \quad (p, T \text{ constante}) \quad [5.15]$$

Nessa equação o volume molar,  $V_m$ , é a constante de proporcionalidade entre a quantidade de matéria e o volume do sistema constituído de  $n$  mols de átomos, moléculas ou outra unidade elementar de matéria. Se tomarmos 36 g de oxigênio e medimos seu volume a 0°C e 1 atm, obtemos que seu volume é de aproximadamente 22 L. Preenchendo esse mesmo volume com nitrogênio na mesma temperatura e pressão, verificamos que a massa de nitrogênio ali contida é de aproximadamente 28 g. Se ao invés do nitrogênio preenchemos esse volume com hidrogênio ou gás carbônico, verificamos que as suas massas aproximadas seriam, respectivamente, 2 g e 48 g. Portanto essas são por definição as massas aproximadas de 1 mol de oxigênio, nitrogênio, hidrogênio e gás carbônico respectivamente, isto é, são as suas massas molares.

Nesse ponto é importante enfatizar que até o momento não precisamos especificar ou conhecer quantas são as moléculas contidas em um mol de moléculas. Na época de Avogadro esse valor era desconhecido. Na verdade a determinação desse valor se tornou uma forte evidência da existência de átomos e moléculas. Em 1913 Jean Baptiste Perrin (Lille, 30 de Setembro de 1870 — Nova Iorque, 17 de Abril de 1942, físico francês; recebeu em 1926 o prêmio Nobel de Física, pelos seus estudos sobre a estrutura descontínua da matéria realizados entre 1907 e 1911) publicou seu livro cujo título era “Les Atomes”, Os átomos [PERRIN 1970]. Nesse livro é descrito os vários resultados experimentais obtidos até aquela época que permitiram a estimação do valor da constante de Avogadro com valores entre  $6,0$  e  $7,1 \times 10^{23}$ .



### 3. O Modelo Matemático do Gás Ideal, a Equação do Gás Ideal ou Equação de Clapeyron

Veremos agora, que podemos unificar a Lei de Boyle, representada pela eq. 5.1, a Lei de Charles e Gay-Lussac, representada pela eq. 5.2 ou a eq. 5.3 e o princípio de

Avogadro, representado pela eq. 5.15 em uma única equação, A chamada **equação de Clapeyron** ou **equação dos gases idéias** ou **equação dos gases perfeitos**.

Mostramos na eq. 5.2 que a constante de proporcionalidade entre o volume e a temperatura absoluta é dada pelo produto do volume do gás a 0°C pelo coeficiente de dilatação térmica nessa mesma temperatura, vide eq. 5.10. No entanto, o volume a 0°C,  $V_0$ , depende da pressão em que ele é medido e deve ser dado pela equação de Boyle. Assim, da eq. 5.1, obtemos :

$$V_0 = k_{0n}/p \quad [5.16]$$

O subscrito zero na consante  $k_{0n}$  acima enfatiza que nessa equação a constante de proporcionalidade da lei de Boyle é aquela obtida da isoterma a 0°C. Substituindo  $V_0$  na eq. 5.10 por aquele dado pela eq. 5.16, obtemos:

$$V = \alpha_0 k_{0n} T/p \quad [5.17]$$

Dessa equação obtemos que o volume molar de um gás, ou seja, o volume para  $n = 1$  mol do gás, e dado por:

$$V_m = \alpha_0 k_{01} T/p \quad [5.18]$$

Acima,  $k_{01}$  é a constante de proporcionalidade da lei de Boyle a 0°C e para 1 mol de moléculas. Inserindo a eq. 5.18 na eq. 5.15, obtemos :

$$V_m = n \alpha_0 k_{01} T/p \quad [5.19]$$

O valor de  $k_{01}$  pode ser obtido experimentalmente da isoterma a 0°C e é independente do gás usado, assim como também o é o valor de  $\alpha_0$ . Portanto o produto  $\alpha_0 k_{01}$  na eq. 5.19 é uma constante independente do gás. Podemos verificar a partir da eq. 5.18 que o produto  $\alpha_0 k_{01}$  está relacionado ao volume molar a 0°C ou 273,15 K e a 1 atm. Essas condições fixas de temperatura, pressão e volume molar definem a **constante universal dos gases ideais** ou **constante de Regnault**  $R$ :

$$R = \alpha_0 k_{01} = pV_m/T \quad [5.20]$$



ou,

$$pV_m/T = 1 \text{ atm} \times 22,413979 \text{ L mol}^{-1}/273,15 \text{ K}$$

e, dessa maneira,

$$R = 0,0820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Os valores da constante dos gases ideais depende das unidades usadas nos cálculos. A Tabela 5.1 mostra alguns valores de  $R$ .

**Tabela 5.1:** Valores da constante universal dos gases ideais ou constante de Regnault em diferentes unidades de medição

$8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$8,31447 \text{ Pa m}^3 \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$8,31447 \times 10^{-2} \text{ bar L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$8,20574 \times 10^{-2} \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$62,3636 \text{ mmHg L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	$1,98721 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Inserindo a definição da eq. 5.20 na eq; 5.19, obtemos a equação de Clapeyron ou a equação dos gases ideais ou gases perfeitos :

$$V = nRT/p \quad \text{ou} \quad pV = nRT \quad [5.21]$$

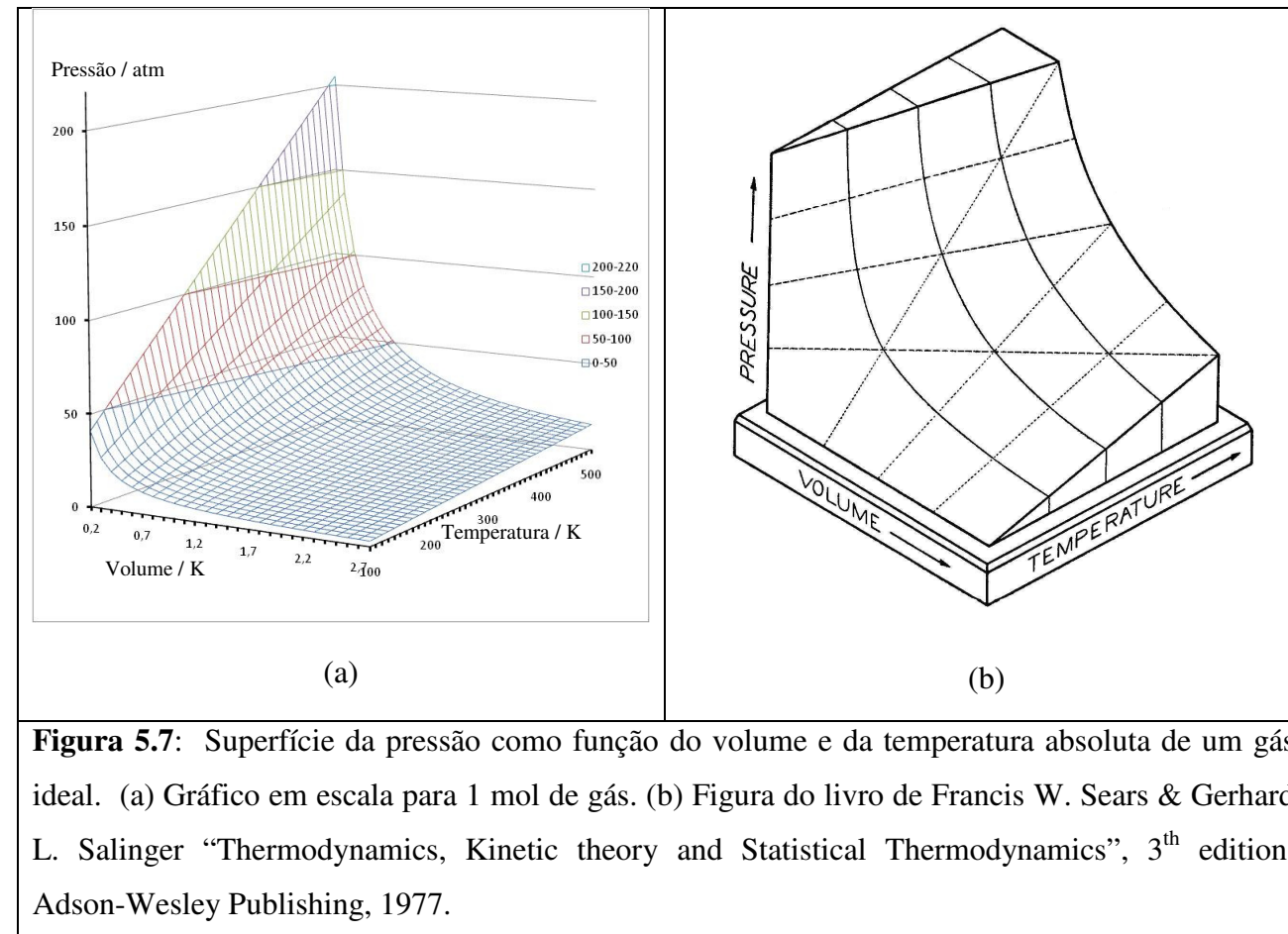
Essa demonstração da equação dos gases ideais é um belo exemplo de raciocínio lógico físico e matemático freqüentemente usado na ciência para reunir equações empíricas que envolvem grandezas físicas inter-relacionadas entre si em uma única equação.

Veremos na sétima aula que os gases reais não obedecem rigorosamente a equação dos gases ideais. No entanto, verifica-se experimentalmente que todo gás real aproxima seu comportamento daquele de um gás ideal quando sua pressão tende a zero. Assim, todo gás real obedece tanto mais a equação do gás ideal quanto mais a sua pressão é reduzida. Por isso chamamos a equação dos gases ideais de uma **lei limite**, isto porque no limite da pressão nula todo gás obedeceria a equação dos gases ideais. Veremos durante as disciplinas de Físico-Química algumas outras leis limites como a lei de Dalton das misturas de gases, e mais tarde a lei de Raoult para as pressões de vapor de soluções líquidas ideais, a lei Debye-Huckel para os eletrólitos, *etc.*

**Um gás ideal** ou **gás perfeito** é por definição aquele que obedece a equação de Clapeyron para todo valor de pressão, volume, quantidade de matéria e temperatura

absoluta. Assim somente valores dessas quatro propriedades básicas da termodinâmica que verifiquem a eq. 5.21 podem ocorrer para um gás ideal.

A equação de Clapeyron reúne quatro variáveis (propriedades) de estado; isso dificulta que a ela seja dada uma representação graficamente simples. Se assumirmos, porém, um valor constante para qualquer uma das quatro propriedades termodinâmicas básicas, as outras três podem ser representadas por uma superfície no espaço tridimensional, conforme mostrado na Figura 5.7.



**Exemplo 5.1:** O catálogo de produtos de um certo fornecedor de gases especiais disponibiliza um cilindro de aço de 50 L contendo o gás argônio com pureza de 99,998%*m/m* na temperatura de 25°C e pressão de 200 kgf/cm<sup>2</sup>.

- Expresse a pressão do gás no cilindro em unidades de pascals e de atmosferas.
- Calcule a quantidade de matéria e a massa do gás Ar contido no cilindro de gás.
- Calcule o volume em litros e em metros cúbicos que o gás contido no cilindro ocupará quando liberado para a temperatura e pressão ambientes de 25°C e 1atm.

Solução:

a)  $1 \text{ kgf} = 1 \text{ kg} \times 9,8 \text{ m/s}^2 = 9,8 \text{ kg m s}^{-2} = 9,8 \text{ N}$

$$1 \text{ kgf/cm}^2 = 9,8 \text{ N} / (1 \text{ cm}^2 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{cm}^2) = 9,8 \times 10^4 \text{ N/m}^2 = 9,8 \times 10^4 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ kgf/cm}^2 = 9,8 \times 10^4 \text{ Pa} \times 9,869 233 \times 10^{-6} \text{ atm/Pa} = 0,967 \text{ atm} .$$

b) A quantidade de matéria total  $n_t$  incluindo impurezas é:

$$n_t = \frac{pV}{RT} = \frac{1,96 \times 10^7 \text{ Pa} \times 0,050 \text{ m}^3}{8,31447 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}} = 395,33 \text{ mol}$$

Porém só parte dessa quantidade de matéria é de argônio, assim  $n_{\text{Ar}}$  é:

$$n_{\text{Ar}} = \frac{n_t \times 99,998\%}{100\%} = 395,32 \text{ mol de Ar}$$

A massa de argônio  $m(\text{Ar})$  será:

$$m_{\text{Ar}} = n_{\text{Ar}} M_{\text{Ar}} = 395,32 \text{ mol} \times 39,948 \text{ g/mol} = 15792,2 \text{ g} = 15,8 \text{ kg}.$$

c) se o gás do cilindro vazasse para a atmosfera ele ocuparia:

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{395,32 \text{ mol} \times 0,0820574 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \times 298,15 \text{ K}}{1 \text{ atm}} = 9671,67 \text{ L} = 9,7 \text{ m}^3$$

#### 4. Misturas de gases, a lei das pressões parciais de Dalton

Observa-se que os resultados dos experimentos de Boyle e Mariotte, assim como aqueles de Charles e Gay-Lussac são os mesmos quer os gases testados sejam formados por substâncias puras ou por uma mistura de gases, por exemplo, o ar. Uma mistura de gases também obedece a equação dos gases ideais. Neste caso a quantidade de matéria  $n$  que aparece na equação de Clapeyron, eq. 5.21, corresponde à quantidade de matéria total da mistura gasosa, *i.e.*, à soma da quantidade de matéria dos gases de cada substância da mistura. Assim podemos escrever:

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_N = \sum_{i=1}^N n_i \quad [5.22]$$

Nesta equação,  $n$  é a quantidade de matéria total da mistura gasosa,  $n_i$  é a quantidade de matéria da  $i$ -ésima substância gasosa que constitui a mistura, e  $N$  é o número de substâncias presentes na mistura gasosa.

Em 1801 Dalton (John Dalton, Eaglesfield, 6 de Setembro de 1766 — Manchester, 27 de Julho de 1844, físico, químico e matemático inglês) introduziu o conceito de pressão parcial através da **lei das pressões parciais de Dalton** que estabelece :

*A pressão exercida por uma mistura de gases ideais é igual à soma das pressões parciais de cada gás da mistura. A **pressão parcial** de um gás ideal em uma mistura é definida como a pressão que ele exerceria se ocupasse sozinho o volume ocupado pela mistura na mesma temperatura da mistura*

A partir da definição de Dalton para a pressão parcial e usando a equação dos gases ideais podemos escrever:

$$p_i = \frac{n_i RT}{V} \quad [5.23]$$

onde  $p_i$  e  $n_i$  são a pressão parcial e a quantidade de matéria da  $i$ -ésima substância gasosa da mistura, enquanto  $V$  e  $T$  são o volume e a temperatura da mistura gasosa. Vale lembrar que uma mistura de gases, que não reagem entre si, sempre forma um sistema homogêneo, sendo, portanto, um sistema monofásico, uma solução gasosa. Considere agora a multiplicação e divisão do termo do lado direito da equação acima por  $n$ , obtemos:

$$p_i = \frac{n_i}{n} \frac{nRT}{V}. \quad [5.24]$$

Mas, se comparado à equação 5.21, a segunda fração do lado direito da igualdade da equação 5.24 é justamente a pressão total  $p$  da mistura gasosa. Definindo a primeira fração  $n_i/n$  como a fração molar  $x_i$  do  $i$ -ésimo componente da mistura gasosa,

$$x_i \equiv \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} \quad [5.25]$$

Podemos concluir da eq. 5.24 que,

$$p_i = x_i p. \quad [5.26]$$

Nominalmente, a eq. 5.26 nos diz que a pressão parcial  $p_i$  do  $i^{\text{ésimo}}$  componente de uma dada mistura de gases é conhecida se multiplicarmos a sua fração molar  $x_i$  pela pressão total  $p$  exercida pelo gás.

De acordo com a lei de Dalton, a soma das pressões parciais de todas as  $N$  substâncias gasosas que formam uma mistura deve ser a pressão total da mistura. Utilizando as equações 5.26 e 5.22, podemos verificar que:

$$\sum_{i=1}^N p_i = \sum_{i=1}^N x_i p = \sum_{i=1}^N \frac{n_i}{n} p = \frac{p}{n} \sum_{i=1}^N n_i = \frac{p}{n} n = p, \quad [5.27]$$

o que confirma que a eq. 5.26 está de acordo com a lei das pressões parciais de Dalton. Por isto, a relação 5.26 também chamada de equação da lei de Dalton.



## 6. A massa molar dos gases e de líquidos voláteis

Vimos na segunda aula que a massa  $m$  de uma substância pura (atômica ou molecular) é proporcional à quantidade de matéria  $n$ . Mais exatamente, com a inclusão da massa molar  $M$ , escrevemos:  $m = n \times M$ . Dessa forma podemos substituir a quantidade de matéria na equação de Clapeyron, eq. 5.21 pela razão entre a massa e a massa molar:

$$pV = \frac{m}{M} RT \quad [5.28]$$

Rearranjando essa equação obtemos a massa molar como:

$$M = \frac{m}{V} \frac{RT}{p} = \frac{\rho}{p} RT \quad \text{ou} \quad \rho = \frac{M}{R} \frac{p}{T} \quad [5.29]$$

Acima,  $\rho$  é a densidade do gás. A partir da eq 5.29, podemos escrever as expressões equivalentes:

$$\rho / p = M/(RT) \quad [5.30a]$$

$$\rho = [M/(RT)] p \quad [5.30b]$$

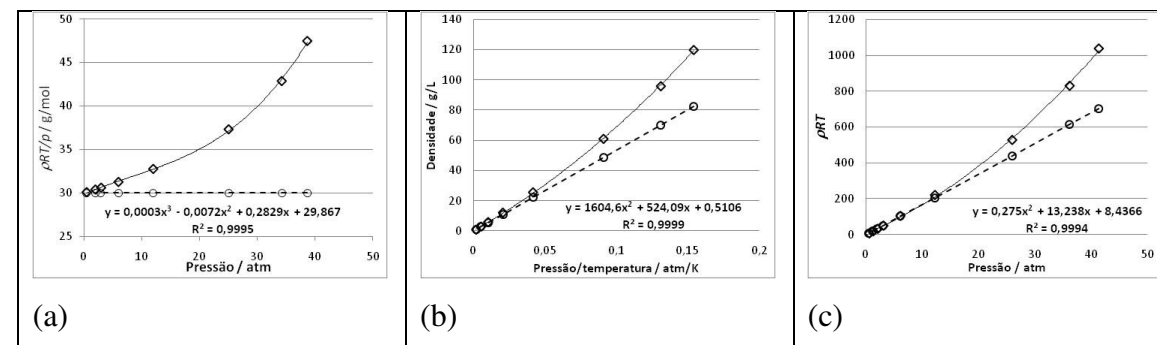
$$\rho = (M/Rp)/T \quad [5.30c]$$

$$\rho RT = M p \quad [5.30d]$$

Podemos ver que, para uma dada temperatura constante, o gráfico da razão entre a densidade e a pressão *versus* a pressão de um gás, eq. 5.30a, deve ser à constante igual à  $M/(RT)$ . Alternativamente, os gráficos da densidade em função da pressão (para um temperatura constante), eq. 5.30b, ou da densidade em função do recíproco da temperatura (para uma pressão constante), eq. 5.30c, devem ser produzir retas com inclinação  $M/(RT)$  ou  $M/Rp$ , respectivamente. Analogamente, o gráfico do produto  $\rho RT$  é esperado ser uma linha reta com inclinação igual a  $M$ , a massa molar do gás.

Experimentalmente, quando se mede a densidade de um gás e gráficos como os descritos acima são construídos, eles mostram o comportamento previsto pelas diversas formas alternativas da eq. 5.30 apenas para pressões relativamente muito baixas, da ordem ou menores que aproximadamente menores 10 atm. A Figura 5.9 ilustra esses

comportamentos. À medida que pressões mais elevadas são utilizadas, o comportamento de um gás difere marcadamente daquele previsto pela equação de Clapeyron, e desvios substanciais das retas apresentadas nas diversas situações mostradas na Figura 5.9 são observados. Estes detalhes característicos de um gás real serão discutidos na sétima aula.



**Figura 5.9:** Gráficos para a determinação da massa molar do etano,  $C_2H_6$ , do dióxido de carbono,  $CO_2$ , e da amônia,  $NH_3$ , a 298,15 K. A pressão mais baixa do experimento é 0,5 atm. Os gráficos foram obtidos supondo comportamento de gases de van de Waals para cada um dos gases apresentados.

As retas tracejadas com círculos vazios representam o comportamento previsto pela eq. 5.30 para o gás ideal.

- (a) Variação da função  $\rho RT/p$  para o  $C_2H_6$  a 298,15 K em função da pressão. Notar que o valor 29,867 g/mol do intercepto do polinômio justado é próximo da massa molar 30 g/mol do etano.
- (b) Variação da densidade do  $CO_2$  a 298,15 K em função da razão da sua pressão pela sua temperatura. A tangente da curva é dada por  $2 \times 1604,6p/T + 524,09$ . Para  $p/T$  tendendo a zero, a tangente vale  $524,09 \text{ g K L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ . Multiplicando por  $R=0,820574 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  obtemos  $43,005 \text{ g/mol}$ . Próximo da massa molar do 44 g/mol do  $CO_2$ .
- (c) Variação da função  $\rho RT$  para o  $NH_3$  a 298,15 K em função da pressão. A tangente da curva é dada por  $2 \times 0,275p/T + 13,238$ . Para  $p$  tendendo a zero, a tangente vale  $13,238 \text{ g mol}^{-1}$ . Próximo da massa molar do 17 g/mol da amônia, mas o erro é maior que nos casos do etano e do  $CO_2$ .

A determinação da massa molar de um líquido volátil pode ser feita utilizando qualquer um dos resultados expressos nas equações 5.30 e uma montagem simples, conhecida como o método de Viktor Meyer. Um líquido volátil é aquele que, acondicionado um recipiente aberto, à temperatura e pressão ambiente, tem uma grande tendência em sofrer uma transição de fase, tornando-se um vapor. Exemplo de líquidos voláteis mais comuns são o álcool e acetona.

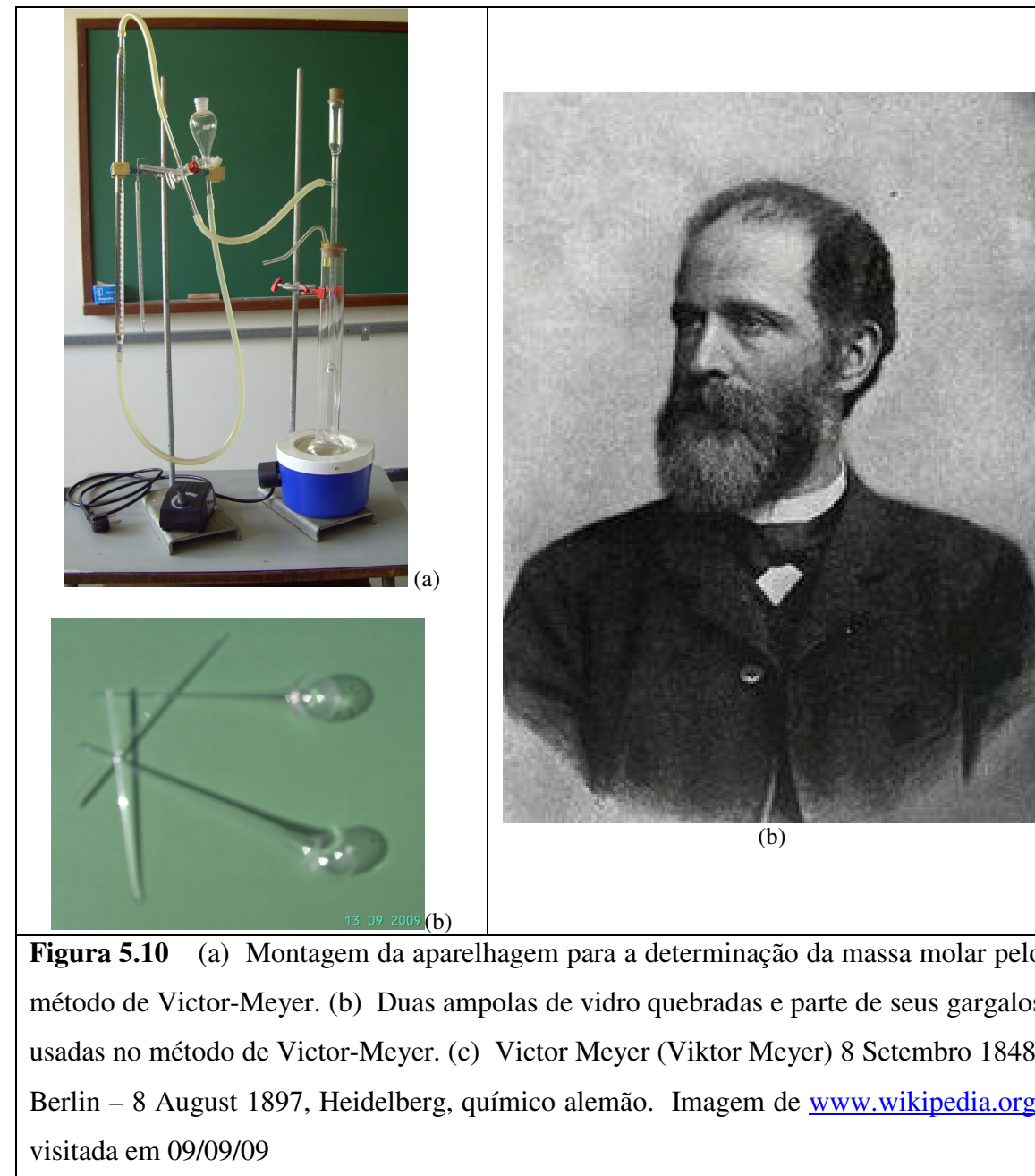
O método de Viktor-Meyer (Viktor Meyer, 8 Setembro 1848, Berlin – 8 August 1897, Heidelberg, químico alemão) para determinação da massa molar baseia-se justamente na utilização da eq. 5.29, para determinar a massa molar de um líquido volátil. Uma pequena quantidade do líquido é colocada em uma pequena ampola de vidro, previamente pesada. Em seguida a ampola é quebrada e jogada no interior de um balão vazio pré-aquecido e ligado a uma proveta de gás, ver Figura 5.10.

Um exemplo típico de resultado de um experimento de Viktor-Meyer, na determinação da massa molar do tetracloreto de carbono,  $\text{CCl}_4$ , uma ampola de vidro vazia foi pesada, resultando na massa  $m_{av} = 0,2345 \text{ g}$  com uma seringa uma certa quantidade de  $\text{CCl}_4$  líquido foi inserida na ampola. A massa da ampola com o líquido foi determinada como sendo  $m_{al} = 0,3495 \text{ g}$ . O volume de vapor de  $\text{CCl}_4$  foi medido à temperatura e pressão ambientes de  $26^\circ\text{C}$  e  $688 \text{ mmHg}$ , usando um aparelho de Victor Meyer, resultando em  $V_{vap} = 19,8 \text{ mL}$ . Usando a eq. 5.28 obtemos :

$$M = \frac{m}{V} \frac{RT}{p} = \frac{0,3495 \text{ g} - 0,2345 \text{ g}}{688 \text{ mmHg} \times 0,0198 \text{ L}} \cdot 62,3636 \text{ mmHg L K mol}^{-1} \times (26 + 273,15) \text{ K} = 157,5 \text{ g/mol}$$

Esse valor experimental é muito próximo do valor é razoavelmente próximo do valor  $12,0107 + 4 \times 35,453 = 153,8227 \text{ g/mol}$  obtido a partir da fórmula molecular e das massas molares dos átomos relatadas na tabela periódica. O erro relativo do valor experimental é de apenas 2,7%. Esse pequeno erro do resultado nos leva a concluir que o vapor do tetracloreto de carbono tem comportamento muito próximo ao de um gás ideal nas condições desse experimento.





**Figura 5.10** (a) Montagem da aparelhagem para a determinação da massa molar pelo método de Victor-Meyer. (b) Duas ampolas de vidro quebradas e parte de seus gargalos usadas no método de Victor-Meyer. (c) Victor Meyer (Viktor Meyer) 8 Setembro 1848, Berlin – 8 August 1897, Heidelberg, químico alemão. Imagem de [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org), visitada em 09/09/09

## 6. O Modelo Microscópico do Gás Ideal

Até o presente ponto obtivemos relações matemáticas entre grandezas físicas macroscópicas sem nos preocuparmos sobre a constituição microscópica da matéria. Todo o estudo da termodinâmica pode ser feito sem essa preocupação. Os resultados da termodinâmica não requerem que um modelo particular da matéria seja previamente definido; esses resultados são o mais geral possível. No entanto, uma interpretação microscópica da estrutura da matéria sempre é útil para a melhor compreensão das

equações termodinâmicas. De fato o princípio de Avogadro enunciado acima já antevê que gases sejam constituídos de pequenas partículas, quer sejam átomos ou moléculas.

No estado gasoso, essas moléculas ou átomos estão em contínuo movimento caótico de tal forma que cada partícula desse sistema apresenta um movimento retilíneo uniforme, *i.e.*, tenha uma velocidade constante, até que ela se choque contra outra partícula presente no sistema ou colida com as paredes do recipiente que contém o gás. Durante os choques contra as paredes do recipiente, as moléculas mudam a direção e o sentido de seu movimento, mas as suas energias são conservadas. Esses choques são chamados de **choques elásticos**, pois a soma da energia cinética das moléculas que se chocam entre si é mantida constante antes e após o choque. Por outro lado, ao colidirem entre si, a soma da energia cinética das partículas participantes do evento é mantida constante; porém uma troca ou rearranjo de energia interna desse sistema de partículas é possível. Assim, durante os múltiplos choques de que essas partículas sofrem, os valores (módulo) de suas velocidades são continuamente alterados, de tal maneira que uma descrição mais conveniente para as suas velocidades é feita na forma de uma velocidade média  $v_m$  observada durante um intervalo de tempo  $\Delta t$  transcorrido, em lugar de suas velocidades instantâneas  $v(t)$ , conceitualmente medidos em algum tempo  $t$  prescrito. A termodinâmica estatística, aplicada à **teoria cinética dos gases**, fornece os argumentos e as ferramentas necessárias para o cálculo dessas velocidades médias. Também, através dessa ciência, é possível introduzir o conceito de temperatura para um sistema contendo um número muito grande de partículas cuja dinâmica é governada pelas leis de Newton da mecânica. Um celebrado resultado desta combinação da mecânica com a termodinâmica via a termodinâmica estatística mostra que a velocidade média quadrática de um sistema de partículas que formam um gás é proporcional à sua temperatura absoluta. Por esse motivo o movimento caótico das moléculas do gás é também chamado de **movimento térmico**. Um pouco mais da teoria cinética de gases e alguns de seus resultados mais importantes será visto na próxima aula.

## Bibliografia

1. Peter W. Atkins, Julio de Paula, (2008). “Físico-Química”, Vol. 1, Livros Técnicos e Científicos, 8<sup>a</sup>ed., Rio de Janeiro.
2. [PERRIN 1970] Perrin, Jean, “Les Atomes” Prèsentation et complement par Francis Perrin, Membre de l’institut, Gallimard, 1970. Trata-se de uma reedição do livro original, feita por Francis Perrin bisneto de Jean Perrin, e também químico, para celebrar o centenário de nascimento de Jean Perrin.
- 3.
4. SI 2007, Sistema Internacional de Unidades (SI), 8<sup>a</sup>. ed. (revisada) Rio de Janeiro, INMETRO, 2007. Texto traduzido do original francês (8<sup>a</sup> edição - revisada) "Le Système International d'Unités", elaborado pelo Bureau Internacional de Pesos e Medidas – BIPM.  
Disponível em <http://www.inmetro.gov.br/infotec/publicacoes/Si.pdf>. Visitado em 25-01-2009.
5. CODATA 2006, CODATA: The Committee on Data for Science and Technology, Paris, France. Sítio na internet: <http://www.codata.org> . Visitado em 25-01-2009. Os dados de constantes físicas do CODATA podem ser encontrados no sítio do NIST: <http://physics.nist.gov/cuu/Constants/index.html> Visitado em 25-01-2009.

## Auto-Avaliação

1. Analisando a eq. 5.1, **INDIQUE** algumas das unidades que podem ser usadas para expressar a constante  $k_{Tn}$ .
2. Considere que no experimento representado nas Figuras 5.3a-d, cada peso adicionado sobre o êmbolo exerce uma pressão adicional de 0,5 atm sobre o gás do recipiente. Considere desprezível o peso do êmbolo. **CALCULE** o valor da constante  $k_{Tn}$  da eq. 5.1 para as etapas (b) e (c) do experimento representado.
3. Considere o experimento representado pelas Figuras 5.3a-d. Se cada peso adicionado sobre o êmbolo tem uma massa de 100 kg e que a área do êmbolo é de  $1 \text{ dm}^2$ , tomando a aceleração da gravidade  $g = 9,7838 \text{ m s}^{-2}$ , **CALCULE** o valor da constante  $k_{Tn}$  da eq. 5.1.

4. A notação usada para a constante de proporcionalidade da Lei de Charles,  $k_{pn}$ , mostra que essa constante varia com a pressão e com a quantidade de matéria. **EXPLIQUE** como isso pode ser demonstrado pela eq. 5.11..
5. **ESTIMAR** o valor de  $V_0$  a partir da isóbara representada na Figura 5.5b.
6. **ESTIMAR** o valor da inclinação da isóbara representada na Figura 5.5b..
7. **DETERMINAR** o valor do coeficiente de expansão térmica a  $0^\circ\text{C}$   $\alpha_0$  a partir da isóbara representada na Figura 5.5b e equação 5.11. .
8. **ESTIMAR** o valor da constante aditiva da definição da escala de temperatura absoluta, que aparece na eq. 5.9, a partir dos resultados dos itens acima.
9. Um fornecedor de gases especiais fornece cilindros de 50 L contendo gás hélio 99,0% m/m a  $25^\circ\text{C}$  e  $190\text{ kgf/cm}^2$  de pressão.
  - a. Expresse a pressão do gás no cilindro em unidades de pascal e de atmosferas.
  - b. Calcule a quantidade de matéria e a massa do gás He contido no cilindro de gás.
  - c. Calcule o volume em litros e em metros cúbicos que o gás contido no cilindro ocupará quando liberado para a temperatura e pressão ambientes de  $25^\circ\text{C}$  e 1 atm.
10. **INDIQUE** se é possível que uma amostra de 131 g de xenônio gasoso ocupe um volume de 1,0 L e exerça uma pressão de 20 atm à uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$ . Considere que o xenônio comporta-se como um gás ideal.
11. Para o aquecimento de uma casa consome-se  $4000\text{ m}^3$  por ano de gás natural medidos a  $20^\circ\text{C}$  e 1 atm. Supondo que o gás natural seja constituído apenas de metano,  $\text{CH}_4$ , e que ele se comporte como gás ideal, **CALCULE** a massa consumida desse gás.

12. Utilizando a equação 5.22 e 5.26, prove que a soma das pressões parciais  $p_i$  de todas as substâncias que formam uma mistura gasosa é igual a pressão total  $p$  da mistura.
13. Considere que um recipiente contenha uma amostra de ar. Suponha, adicionalmente, que o ar seja constituído apenas por quatro gases na seguinte composição ponderal: 75,5% de nitrogênio, 23,15% de oxigênio, 1,3% de argônio e 0,05% de gás carbônico.
- CALCULE** as pressões parciais de cada um desses quatro gases que compõe o ar.
  - Colocando uma placa de cobre aquecida no interior desse recipiente, todo o oxigênio é consumido para formar o óxido de cobre sólido. **CALCULE** as pressões parciais dos três gases restantes no recipiente.

## Apêndices

### Apêndice A: Um experimento simples para ilustrar a lei de Boyle :

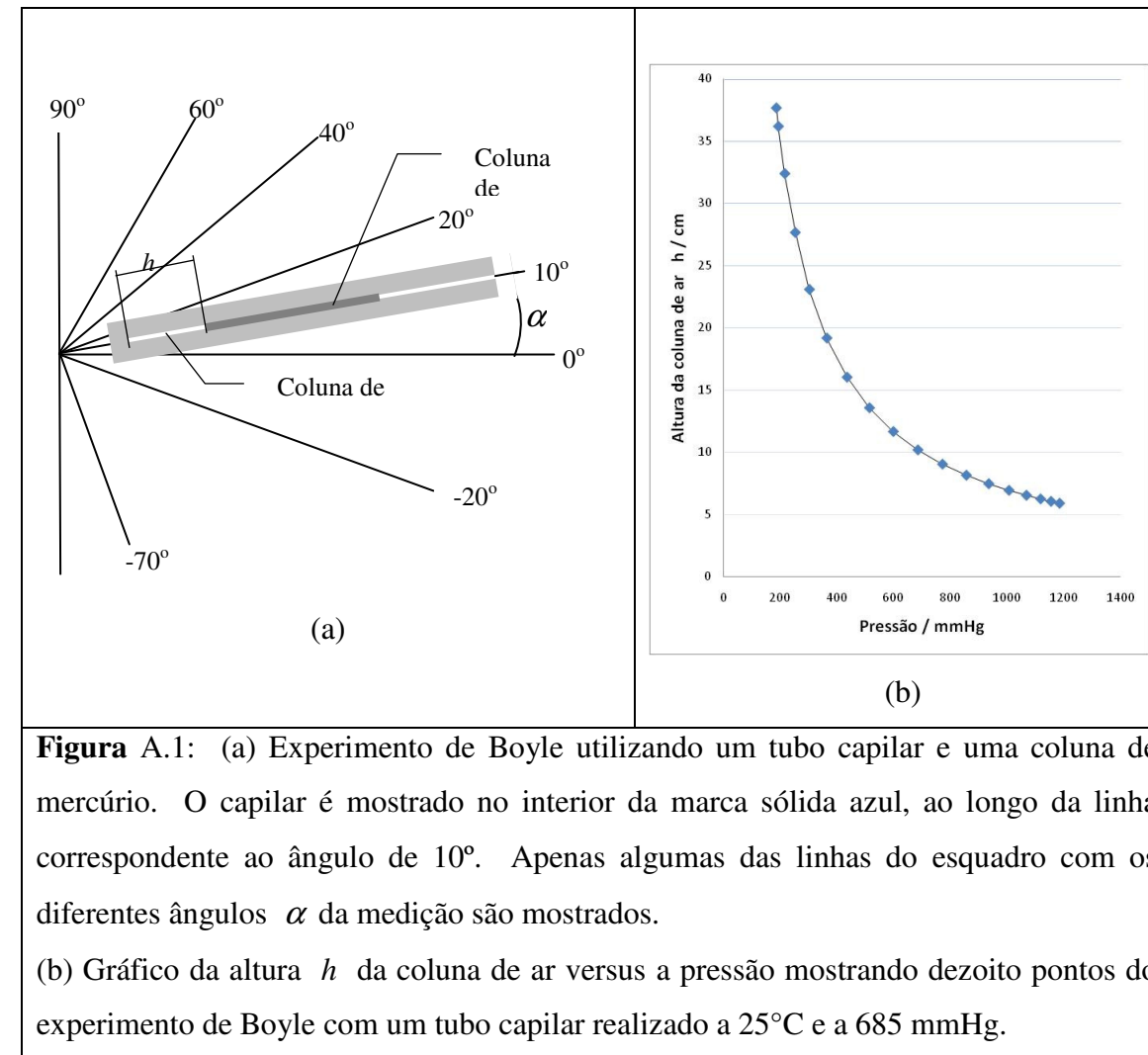
$$pV = k_{Tn}$$

Os experimentos de Boyle-Mariotte podem ser facilmente realizados em um laboratório de escola usando um tubo capilar de vidro ou de polímero (plástico). Um tubo capilar é aquele que possui um diâmetro interno pequeno, em geral menor que 1 mm. O tubo de vidro de um termômetro de líquido em vidro é um exemplo de um tubo capilar.

A montagem para o experimento é simples: cole um tubo capilar de 1 m de comprimento sobre uma régua. Usando uma seringa injete para o interior do capilar uma coluna de mercúrio de 50 cm. Com o tubo na horizontal posicione a coluna de mercúrio de forma que uma de suas extremidades fique a 10 cm de uma das bocas do tubo capilar. Tampe com cola quente (c<sup>TM</sup> ou com cola Durepox<sup>TM</sup>) a boca do capilar mais próxima da coluna de mercúrio. Assim, deve-se ter uma coluna de ar de 10 cm criada no interior do capilar. Posicione a régua na posição vertical, encostando-a a uma parede, com o tubo capilar tendo sua boca aberta para cima, ver Figura A1a.

Meça o comprimento da coluna de ar no interior do tubo capilar, medindo-se a distância do fundo capilar (boca tampada com cola) até o início da coluna de mercúrio mais próxima do fundo tampado do tubo capilar. Repita esta medida com a régua posicionada nos seguintes ângulos marcados na parede: 90°, 80°, 70°, ..., 0°, -10°, -20°, ..., -60°, -70°, -90°. Utilize um transferidor para fazer essas marcações angulares. Neste momento, por razões a ficarem claras adiante, não meça o comprimento da coluna de ar para o ângulo de inclinação da montagem de -80°. Refaça todas as medições, iniciando-se, agora, no ângulo de -90° até chegar a 90°. Ao final do processo de medida, trinta e seis pontos experimentais terão sido anotados.

Faça um gráfico da altura  $h$  da coluna de ar medida *versus* a pressão  $p$  que o gás esteve submetido. A pressão  $p$  é calculada pela Eq. A1 abaixo.



**Figura A.1:** (a) Experimento de Boyle utilizando um tubo capilar e uma coluna de mercúrio. O capilar é mostrado no interior da marca sólida azul, ao longo da linha correspondente ao ângulo de 10°. Apenas algumas das linhas do esquadro com os diferentes ângulos  $\alpha$  da medição são mostrados. (b) Gráfico da altura  $h$  da coluna de ar versus a pressão mostrando dezoito pontos do experimento de Boyle com um tubo capilar realizado a 25°C e a 685 mmHg.

Para a análise deste experimento, vamos utilizar a Lei de Boyle, expressa pela equação 5.1,

$$V = k_{nT}/p \quad [5.1]$$

Dividindo esta fórmula pela área  $A$  da seção transversal do furo do tubo capilar (que é uma constante), teremos:

$$V/A = k_{nT}/(Ap) \quad \text{ou} \quad h = k'_{Tn}/p \quad [A.1]$$

Onde  $k'_{Tn}(T, n) = k_{nT}(T, n)/A$  e, usamos que  $V = hA$ , o volume de um cilindro é conhecido pelo produto da área de sua base  $A$  vezes a sua altura  $h$ . Na figura A.1, está apresentado o gráfico da equação A.1.

A pressão exercida sobre a coluna de ar presa no capilar é igual a pressão atmosférica local,  $p_{atm}$ , acrescida da projeção do comprimento da coluna de mercúrio,  $L_{Hg}$ , sobre a direção vertical. Logo

$$p = p_{atm} + L_{Hg} \times \text{sen}(\alpha) \quad [\text{A.2}]$$

Onde  $\alpha$  é o ângulo formado entre o eixo do tubo capilar com a horizontal. Inserindo a eq. A.2 na eq. A.1, obtemos

$$h = \frac{k'_{Tn}(T, n)}{p_{atm} + L_{Hg} \times \text{sen}(\alpha)} \quad [\text{A.3}]$$

### Auto-Avaliação do Apêndice A

1. Sabendo que no experimento da lei de Boyle com capilar mostrado na Figura A1 a coluna de mercúrio tem comprimento  $L_{Hg} = 50$  cm, a pressão atmosférica era  $p_{atm} = 685$  mmHg e que para o ângulo de  $30^\circ$  a altura da coluna de ar era  $h = 16,02$  cm, pede-se: **CALCULE** a pressão sobre a coluna de ar e o valor de  $k'_{Tn}$ .
2. Com o valor de  $k'_{Tn}(T, n)$  calculado na questão acima, calcule a altura da coluna de ar para os ângulos  $90^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $-30^\circ$  e  $-90^\circ$ .



## **Apêndice B: Um experimento simples para ilustrar a lei de Charles-Gay-Lussac $V=k_{pn} T$**

Os experimentos de Charles e Gay-Lussac podem ser realizados de forma muito semelhante a aquela mostrada no apêndice A. Coloque uma gota de mercúrio no interior de um tubo capilar de aproximadamente 30 cm no meio de seu comprimento (15 cm), Figura A1 e tampe uma de suas extremidades com cola quente ou com cola Araldite™ ou com cola Durepox™.

Pronta a montagem, insira o capilar com a extremidade fechada voltada para baixo no interior de um recipiente com água deixando apenas a boca aberta do tubo para fora da água. Insira um termômetro na água. Leia a temperatura da água após sua estabilização. Tire o capilar da água e, rapidamente, meça o comprimento da coluna de ar em seu interior. Esta medida corresponde à distância entre o fundo do capilar até o fundo da gota de mercúrio. Insira novamente o capilar no banho de água.

A seguir, aqueça a água de aproximadamente 5°C usando um aquecedor ou adicionando água quente ao banho de água. Novamente tire o capilar da água e rapidamente meça o comprimento da coluna de ar em seu interior. Repita essas medições de 5 em 5°C até 70°C. Assim procedendo, 8 a 10 pontos experimentais serão obtidos, dependendo da temperatura ambiente inicial.

Note que nesse experimento o gás no interior do capilar está submetido a uma pressão constante e igual à pressão atmosférica.

Para o tratamento dos dados experimentais, desenhe o gráfico da altura  $h$  versus a temperatura  $\theta$  na escala Celsius. Trace a reta que melhor representa os dados obtidos. Estime graficamente a inclinação dessa reta. Obtenha a equação da reta. Calcule agora, a partir da equação da reta obtida, a temperatura que corresponderia ao volume nulo (zero) ocupado pelo gás utilizado. Esta temperatura extrapolada corresponde ao zero de temperatura da escala Kelvin, ou escala absoluta.

IUPAC Periodic Table of the Elements

1																13		14	15	16	
1 <b>H</b> hydrogen 1.007 84(7)															5 <b>B</b> boron 10.811(7)	6 <b>C</b> carbon 12.0107(8)	7 <b>N</b> nitrogen 14.0067(2)	8 <b>O</b> oxygen 15.9994(3)	18		
3 <b>Li</b> lithium 6.941(2)	4 <b>Be</b> beryllium 9.012 183(3)	Key: atomic number Symbol name standard atomic weight														13 <b>Al</b> aluminium 26.981 538 6(8)	14 <b>Si</b> silicon 28.0855(3)	15 <b>P</b> phosphorus 30.973 762(2)	16 <b>S</b> sulfur 32.065(5)		
11 <b>Na</b> sodium 22.989 769 28(2)	12 <b>Mg</b> magnesium 24.3050(6)	21 <b>Sc</b> scandium 44.955 912(6)	22 <b>Ti</b> titanium 47.867(1)	23 <b>V</b> vanadium 50.9415(1)	24 <b>Cr</b> chromium 51.9961(6)	25 <b>Mn</b> manganese 54.938 045(5)	26 <b>Fe</b> iron 55.845(2)	27 <b>Co</b> cobalt 58.933 195(5)	28 <b>Ni</b> nickel 58.6934(2)	29 <b>Cu</b> copper 63.546(3)	30 <b>Zn</b> zinc 65.409(4)	31 <b>Ga</b> gallium 69.723(1)	32 <b>Ge</b> germanium 72.64(1)	33 <b>As</b> arsenic 74.921 60(2)	34 <b>Se</b> selenium 78.96(3)						
19 <b>K</b> potassium 39.0983(1)	20 <b>Ca</b> calcium 40.078(4)	39 <b>Y</b> yttrium 88.905 85(2)	40 <b>Zr</b> zirconium 91.224(2)	41 <b>Nb</b> niobium 92.906 38(2)	42 <b>Mo</b> molybdenum 95.94(2)	43 <b>Tc</b> technetium [98]	44 <b>Ru</b> ruthenium 101.07(2)	45 <b>Rh</b> rhodium 102.905 50(2)	46 <b>Pd</b> palladium 106.42(1)	47 <b>Ag</b> silver 107.8682(2)	48 <b>Cd</b> cadmium 112.411(8)	49 <b>In</b> indium 114.818(3)	50 <b>Sn</b> tin 118.710(7)	51 <b>Sb</b> antimony 121.760(1)	52 <b>Te</b> tellurium 127.60(3)	1:					
55 <b>Cs</b> caesium 132.905 451 5(2)	56 <b>Ba</b> barium 137.327(7)	57-71 lanthanoids	72 <b>Hf</b> hafnium 178.49(2)	73 <b>Ta</b> tantalum 180.947 88(2)	74 <b>W</b> tungsten 183.84(1)	75 <b>Re</b> rhenium 186.207(1)	76 <b>Os</b> osmium 190.23(3)	77 <b>Ir</b> iridium 192.217(3)	78 <b>Pt</b> platinum 195.084(9)	79 <b>Au</b> gold 196.966 569(4)	80 <b>Hg</b> mercury 200.59(2)	81 <b>Tl</b> thallium 204.3833(2)	82 <b>Pb</b> lead 207.2(1)	83 <b>Bi</b> bismuth 208.980 40(1)	84 <b>Po</b> polonium [209]						
87 <b>Fr</b> francium [223]	88 <b>Ra</b> radium [226]	89-103 actinoids	104 <b>Rf</b> rutherfordium [261]	105 <b>Db</b> dubnium [262]	106 <b>Sg</b> seaborgium [266]	107 <b>Bh</b> bohrium [264]	108 <b>Hs</b> hassium [277]	109 <b>Mt</b> meitnerium [268]	110 <b>Ds</b> darmstadtium [271]	111 <b>Rg</b> roentgenium [272]											
57 <b>La</b> lanthanum 138.905 47(7)	58 <b>Ce</b> cerium 140.116(1)	59 <b>Pr</b> praseodymium 140.907 65(2)	60 <b>Nd</b> neodymium 144.242(3)	61 <b>Pm</b> promethium [145]	62 <b>Sm</b> samarium 150.36(2)	63 <b>Eu</b> europium 151.964(1)	64 <b>Gd</b> gadolinium 157.25(3)	65 <b>Tb</b> terbium 158.925 35(2)	66 <b>Dy</b> dysprosium 162.500(1)	67 <b>Ho</b> holmium 164.930 32(2)	68 <b>Er</b> erbium 167.259(3)	69 <b>Tm</b> thulium 168.934 21(2)	70 <b>Yb</b> ytterbium 173.04(3)								
89 <b>Ac</b> actinium [227]	90 <b>Th</b> thorium 232.038 06(2)	91 <b>Pa</b> protactinium 231.036 88(2)	92 <b>U</b> uranium 238.028 91(3)	93 <b>Np</b> neptunium [237]	94 <b>Pu</b> plutonium [244]	95 <b>Am</b> americium [243]	96 <b>Cm</b> curium [247]	97 <b>Bk</b> berkelium [247]	98 <b>Cf</b> californium [251]	99 <b>Es</b> einsteinium [252]	100 <b>Fm</b> fermium [257]	101 <b>Md</b> mendelevium [258]	102 <b>No</b> nobelium [259]								

**Notes**  
 - 'Aluminium' and 'caesium' are commonly used alternative spellings for 'aluminum' and 'caesium'.  
 - IUPAC 2005 standard atomic weights (mean relative atomic masses) are listed with uncertainties in the last figure in parentheses (M. E. Wieser, *Pure Appl. Chem.* 78, 2051 (2006)).  
 These values correspond to current best knowledge of the elements in natural terrestrial sources. For elements that have no stable or long-lived nuclides, the mass number of the nuclide with the longest confirmed half-life is listed between square brackets.  
 - Elements with atomic numbers 112 and above have been reported but not fully authenticated.

Copyright © 2007 IUPAC, the International Union of Pure and Applied Chemistry. For updates to this table, see [http://www.iupac.org/reports/periodic\\_table/](http://www.iupac.org/reports/periodic_table/). This version is dated 22 June 2007.