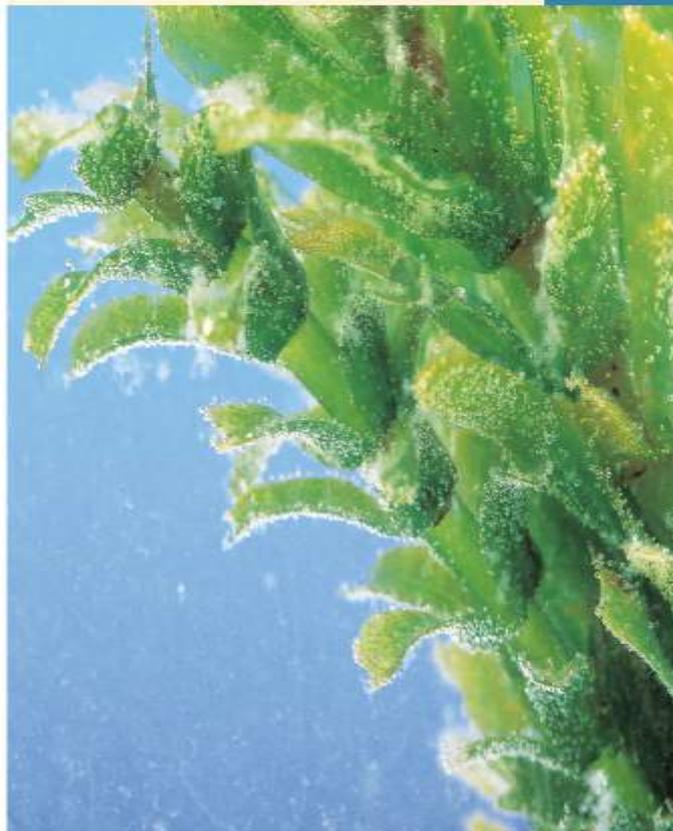
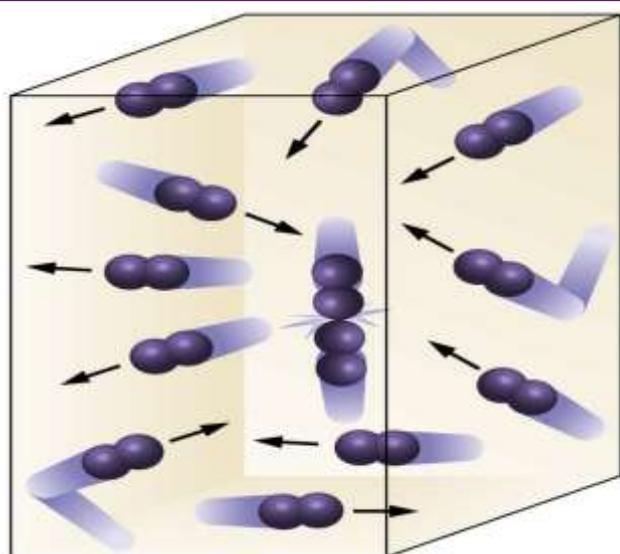


QUÍMICA GERAL

Gases e a Teoria Cinético-Molecular

Gases and the
Kinetic-Molecular
Theory

12



A matéria existe em três estados físicos: sólidos, líquidos e gases. No estado sólido H_2O é conhecido como gelo, no estado líquido é chamado de água e no estado gasoso é conhecido como vapor ou vapor de água.

A maioria, mas não todas, as substâncias podem existir em todos os três estados. A maioria dos sólidos transformam-se em líquidos e a maioria dos líquidos transforma-se em gases à medida que são aquecidos. Líquidos e gases são conhecidos como fluidos porque fluem livremente. Sólidos e líquidos são chamados de estados condensados porque eles têm densidades muito mais altas que os gases.

12-1 COMPARAÇÃO ENTRE SÓLIDOS, LÍQUIDOS E GASES

A Tabela 12-1 exibe as densidades de algumas substâncias comuns em diferentes estados físicos.

Substance	Solid		Liquid (20°C)		Gas (100°C)	
	Density (g/mL)	Molar volume (mL/mol)	Density (g/mL)	Molar volume (mL/mol)	Density (g/mL)	Molar volume (mL/mol)
water (H ₂ O)	0.917 (0°C)	19.6	0.998	18.0	0.000588	30,600
benzene (C ₆ H ₆)	0.899 (0°C)	86.9	0.876	89.2	0.00255	30,600
carbon tetrachloride (CCl ₄)	1.70 (-25°C)	90.5	1.59	96.8	0.00503	30,600

*The molar volume of a substance is the volume occupied by one mole of that substance.

Como os dados da Tabela 12-1 indicam, sólidos e líquidos são muitas vezes mais densos que os gases. As moléculas devem estar muito distantes em gases e muito mais próximas em líquidos e sólidos. Por exemplo, o volume de um mol de água líquida é de cerca de 18 mililitros, enquanto um mol de vapor ocupa cerca de 30.600 mililitros a 100°C e à pressão atmosférica.

Os gases são facilmente comprimidos e enchem completamente qualquer recipiente em que estão presentes. Isso nos diz que as moléculas em um gás estão distantes em relação a seus tamanhos e que as interações entre eles são fracas. As possibilidades de interação entre moléculas de gases seriam mínimas (porque estão tão distantes) se não fosse por seu movimento rápido.

Todas as substâncias que são gases à temperatura ambiente podem ser liquefeitas por resfriamento ou por compressão. Líquidos voláteis são facilmente convertidos em gases à temperatura ambiente ou ligeiramente acima. O termo vapor refere-se a um gás que é formado pela evaporação de um líquido ou sublimação de um sólido. Costumamos usar este termo quando algum líquido ou sólido permanece em contato com o gás.

12-2 COMPOSIÇÃO DA ATMOSFERA E ALGUMAS PROPRIEDADES COMUNS DOS GASES

Gas	% by Volume
N ₂	78.09
O ₂	20.94
Ar	0.93
CO ₂	0.03*
He, Ne, Kr, Xe	0.002
CH ₄	0.00015*
H ₂	0.00005
All others combined†	< 0.00004

*Variable.

†Atmospheric moisture varies.

Muitas substâncias químicas importantes são gases em condições ambientais. A atmosfera da terra é uma mistura de gases e partículas de líquidos e sólidos (Tabela 12-2). Os componentes gasosos principais da atmosfera são N₂ (p.e. 195,79°C) e O₂ (p.e. 182,98°C), com concentrações menores de outros gases. Todos os gases são miscíveis; isto é, eles se misturam completamente a menos que reajam uns com os outros.

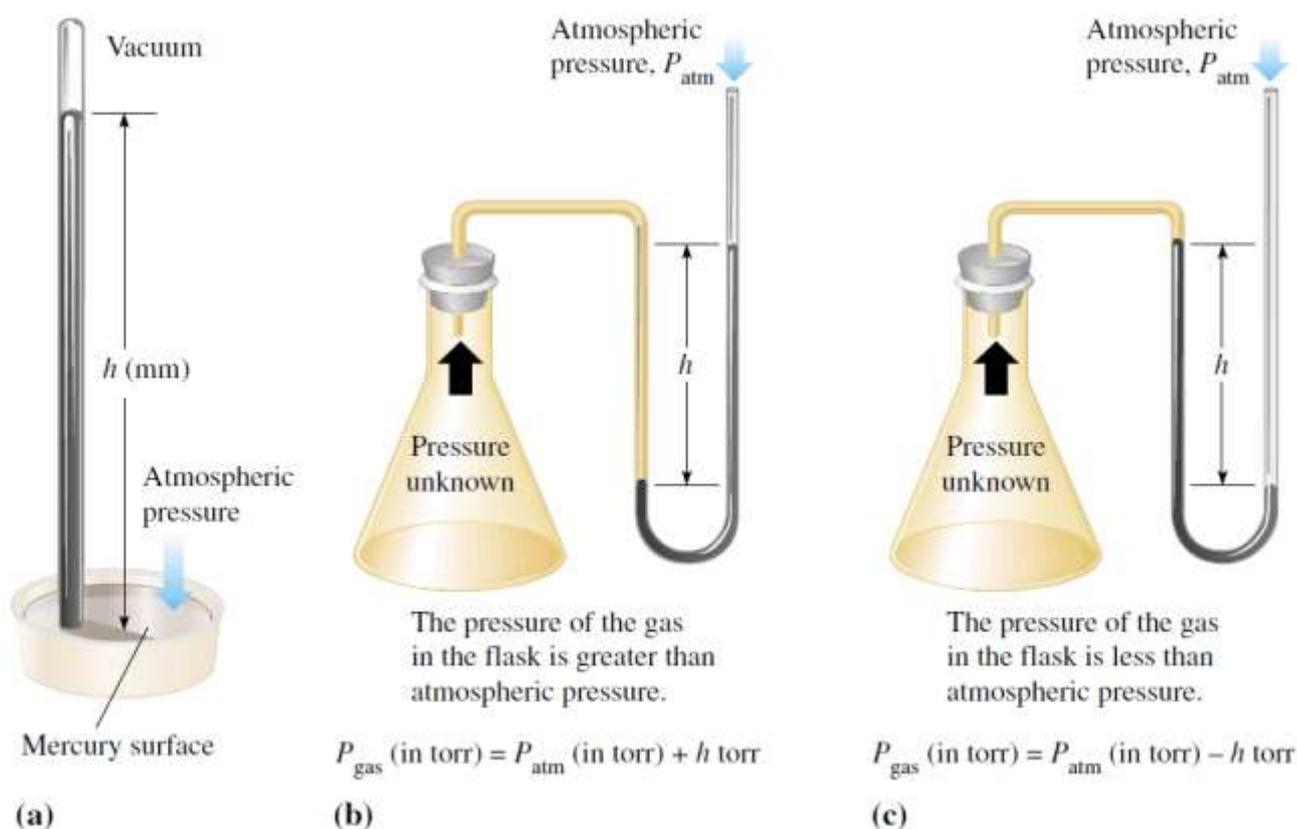
Vários cientistas, notadamente Torricelli (1643), Boyle (1660), Charles (1787) e Graham (1831), estabeleceram uma base experimental sobre a qual nossa compreensão atual dos gases é baseada. Por exemplo, suas investigações mostraram que:

1. Os gases podem ser comprimidos em volumes menores; ou seja, suas densidades podem ser aumentadas pela aplicação de maior pressão.
2. Os gases exercem pressão sobre seus arredores; por sua vez, uma pressão deve ser exercida para confinar gases.
3. Os gases se expandem sem limites e, portanto, as amostras de gás ocupam completa e uniformemente o volume de qualquer recipiente.
4. Os gases se difundem um no outro e, portanto, as amostras de gás colocadas no mesmo recipiente misturam-se completamente. Por outro lado, diferentes gases em uma mistura não se separam em repouso.

5. As quantidades e propriedades dos gases são descritas em termos de temperatura, pressão, o volume ocupado e o número de moléculas presentes. Por exemplo, uma amostra de gás ocupa um volume maior quando quente do que quando fria mesma pressão, mas o número de moléculas não muda.

12-3 PRESSÃO

A pressão é definida como força por unidade de área - por exemplo, libras por polegada quadrada (lb/in.2), comumente conhecido como psi. A pressão pode ser expressa em muitas unidades diferentes, como veremos. O barômetro de mercúrio é um dispositivo simples para medir pressões atmosféricas. A Figura 12-1a ilustra o “coração” do barômetro de mercúrio.



Um tubo de vidro (cerca de 800 mm de comprimento) é selado em uma extremidade, preenchido com mercúrio e, em seguida, cuidadosamente invertido em um prato de mercúrio sem entrada de ar. O mercúrio no tubo cai para o nível na qual a pressão do ar na superfície do mercúrio no prato é igual à força gravitacional que puxa para baixo o mercúrio no tubo. A pressão do ar é medida em termos da altura da coluna de mercúrio, ou seja, a distância vertical entre a superfície do mercúrio no prato aberto e aquela dentro do tubo fechado. A pressão exercida pela atmosfera é igual à pressão exercida pela coluna de mercúrio.

Os barômetros de mercúrio são simples e bem conhecidos, de modo que as pressões do gás são frequentemente expressas em milímetros de mercúrio (mm Hg, ou apenas mm). Nos últimos anos o torr unitário foi usado para indicar pressão; é definido como $1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg}$.

Um manômetro de mercúrio consiste em um tubo em U de vidro parcialmente preenchido com mercúrio. Um braço está aberto para a atmosfera, e o outro está conectado a um recipiente de gás (veja a Figura 12-1b,c).

A pressão atmosférica varia com as condições atmosféricas e a distância acima do nível do mar. A pressão atmosférica diminui com o aumento da altitude porque há uma diminuição da massa de ar acima dela. A 20.000 pés acima do nível do mar, a quantidade da matéria na atmosfera é aproximadamente metade que ao nível do mar. Assim, a pressão atmosférica é apenas cerca de metade daquela ao nível do mar.

Alpinistas e pilotos usam barômetros portáteis para determinar suas altitudes (Figura 12-2). Ao nível do mar, a uma latitude de 45° , a média atmosférica pressão suporta uma coluna de mercúrio de 760 mm de altura em um barômetro de mercúrio simples quando o mercúrio está a 0°C . Essa pressão média ao nível do mar de 760 mm Hg é chamada de uma atmosfera pressão.

$$1 \text{ atmosphere (atm)} = 760 \text{ mm Hg at } 0^\circ\text{C} = 760 \text{ torr}$$

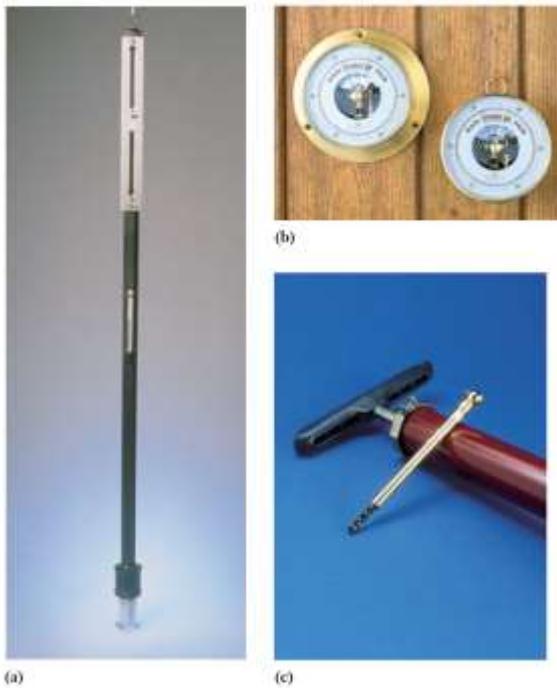


Figura 12-2 Alguns dispositivos comerciais de medição de pressão. (a) Um barômetro comercial de mercúrio. (b) barômetros portáteis. Esse tipo é chamado de barômetro aneróide (“não molhado”). Parte do ar foi retirado da caixa hermética, que é feito de um metal fino e flexível. Quando há uma mudança de pressão na atmosfera, o restante do ar na caixa se expande ou se contrai (Lei de Boyle), movendo o flexível na superfície da caixa e um ponteiro anexado ao longo de uma escala. (c) Um medidor de pneus. Esse tipo de medidor registra a pressão “relativa”, ou seja, a diferença entre a pressão interna e a pressão atmosférica externa. Por exemplo, quando o medidor lê 30 psi (libras por polegada quadrada), a pressão total do gás no pneu é 30 psi + 1 atm, ou cerca de 45 psi.

A unidade SI de pressão é o pascal (Pa), definido como a pressão exercida por uma força de um newton atuando em uma área de um metro quadrado. Por definição, um newton (N) é a força necessária para dar a uma massa de um quilograma uma aceleração de um metro por segundo por segundo. Simbolicamente representamos um newton como:

$$1 \text{ N} = \frac{1 \text{ kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \quad \text{so} \quad 1 \text{ Pa} = \frac{1 \text{ N}}{\text{m}^2} = \frac{1 \text{ kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$$

Uma atmosfera de pressão = $1,01325 \times 10^5$ Pa ou 101,325 kPa.

12-4 LEI DE BOYLE: A RELAÇÃO VOLUME-PRESSÃO

As primeiras experiências sobre o comportamento dos gases foram realizadas por Robert Boyle (1627-1691) no século XVII. Em um experimento típico (Figura 12-3), uma amostra de um gás foi presa em um tubo em U e deixado atingir uma temperatura constante. Em seguida, seu volume e as diferenças nas alturas das duas colunas de mercúrio foram registradas. Essa diferença em altura mais a pressão da atmosfera representa a pressão sobre o gás. Adição de mais mercúrio para o tubo aumenta a pressão alterando a altura da coluna de mercúrio. Como resultado, o volume de gás diminui. Os resultados de vários desses experimentos são tabulados na Figura 12-4a.

Boyle mostrou que para uma dada amostra de gás a temperatura constante, o produto da pressão e volume, $P \times V$, era sempre o mesmo número.

A uma dada temperatura, o produto da pressão e do volume de uma massa definida de gás é constante.

$$PV = k \text{ (constantes } n, T \text{)}$$

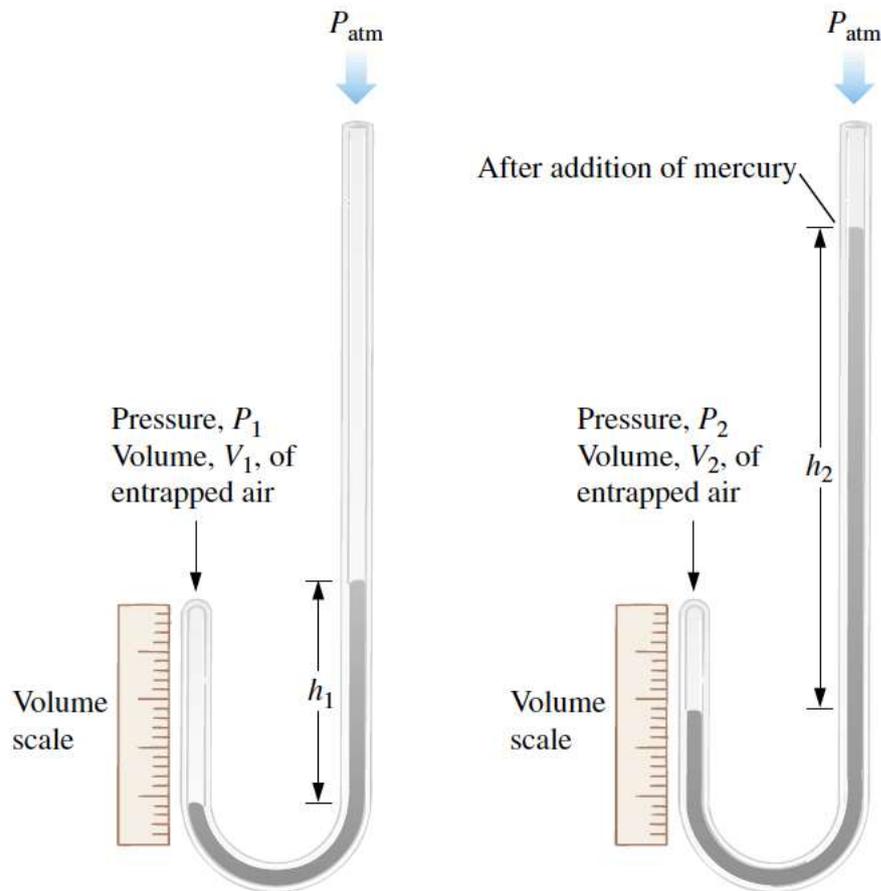


Figura 12-3 Uma representação do experimento de Boyle. Uma amostra de ar está presa em um tubo em U de tal forma que a pressão no ar pode ser alterada e o volume do ar medido. P_{atm} é a pressão atmosférica, medida com um barômetro. $P_1 = h_1 + P_{atm}$, $P_2 = h_2 + P_{atm}$.

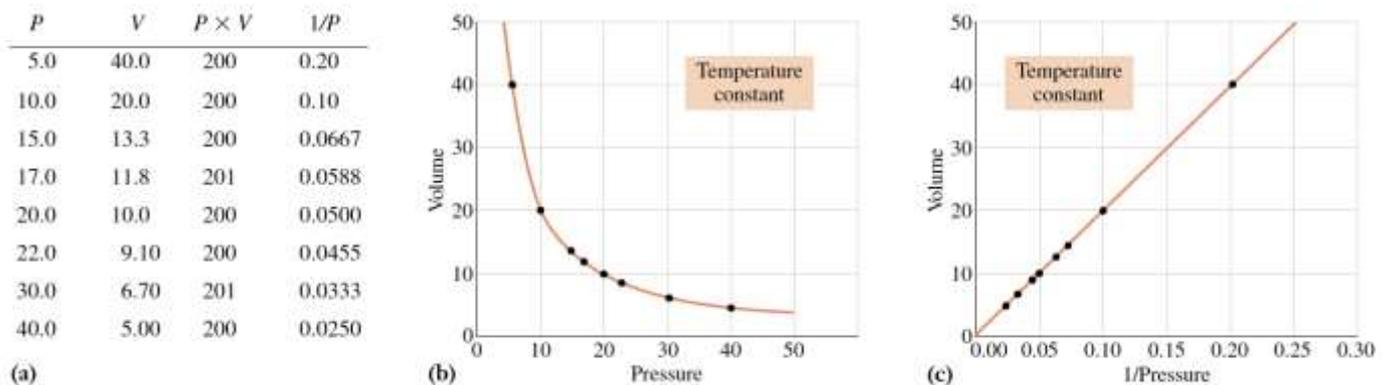


Figura 12-4 (a) Alguns dados típicos de um experimento como o mostrado na Figura 12-3. Os valores medidos de P e V são apresentados nas duas primeiras colunas, em uma escala arbitrária. (b, c) Representações gráficas da Lei de Boyle, usando os dados da parte (a). (b) V versus P . (c) V versus $1/P$.

Essa relação é a Lei de Boyle. O valor de k depende da quantidade (número de mols, n) de gás presente e da temperatura, T . As unidades para k são determinadas pelas unidades usadas para expressar o volume (V) e a pressão (P).

Quando o volume de um gás é plotado em função de sua pressão a temperatura constante, a curva resultante é um ramo de uma hipérbole. A Figura 12-4b é uma ilustração gráfica desta relação inversa. Quando o volume é plotado versus o recíproco da pressão, $1/P$, o resultado é uma linha reta (Figura 12-4c). Em 1662, Boyle resumiu os resultados de seus experimentos em várias amostras de gases em uma declaração alternativa da Lei de Boyle:

À temperatura constante, o volume, V , ocupado por uma massa definida de um gás é inversamente proporcional à pressão aplicada, P .

$$V \propto \frac{1}{P} \quad \text{or} \quad V = k \left(\frac{1}{P} \right) \quad (\text{constant } n, T)$$

Em temperaturas e pressões normais, a maioria dos gases obedece muito bem à Lei de Boyle. Chamamos esse comportamento de ideal. Os desvios da idealidade são discutidos na Seção 12-15. Vamos pensar em uma massa fixa de gás à temperatura constante, mas a duas condições de pressão e volume (veja a Figura 12-3). Para a primeira condição podemos escrever

$$P_1 V_1 = k \quad (\text{constante } n, T)$$

e para a segunda condição podemos escrever

$$P_2 V_2 = k \quad (\text{constante } n, T)$$

Como os lados direitos dessas duas equações são os mesmos, os lados esquerdos devem ser iguais ou:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad (\text{for a given amount of a gas at constant temperature})$$

Esta forma da Lei de Boyle é útil para cálculos envolvendo mudanças de pressão e volume, como os exemplos a seguir demonstram.

EXEMPLO 12-1 Cálculo da Lei de Boyle

Uma amostra de gás ocupa 12 L sob uma pressão de 1,2 atm. Qual seria o seu volume se a pressão for aumentada para 2,4 atm?

Plano

Conhecemos o volume em uma pressão e queremos encontrar o volume em outra pressão (temperatura constante). Isso sugere usar a Lei de Boyle. Tabulamos o que é conhecido e o que é solicitado e, em seguida, resolvemos a equação da Lei de Boyle para a incógnita, V_2 .

Solução:

Temos

$$\begin{array}{ll} V_1 = 12 \text{ L} & P_1 = 1,2 \text{ atm} \\ V_2 = ? & P_2 = 2,4 \text{ atm} \end{array}$$

Resolvendo a Lei de Boyle, $P_1 V_1 = P_2 V_2$, para V_2 e substituindo dá:

$$V_2 = \frac{P_1 V_1}{P_2} = \frac{(1,2 \text{ atm})(12 \text{ L})}{2,4 \text{ atm}} = 6,0 \text{ L}$$

EXEMPLO 12-2 Cálculo da Lei de Boyle

Uma amostra de oxigênio ocupa 10,0 L sob uma pressão de 790, torr (105 kPa). Com que pressão ocuparia 13,4 L se a temperatura não mudasse?

Plano

Conhecemos a pressão em um volume e desejamos encontrar a pressão em outro volume (com a temperatura constante). Podemos resolver a Lei de Boyle para a segunda pressão e substituir.

Solução:

Temos:

$$P_1 = 790. \text{ torr}; \quad V_1 = 10,0 \text{ L};$$
$$P_2 = _? _?; \quad V_2 = 13,4 \text{ L}.$$

Resolvendo a Lei de Boyle, $P_1V_1 = P_2V_2$, para P_2 e substituindo temos:

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{(790. \text{ torr})(10.0 \text{ L})}{13.4 \text{ L}} = 590. \text{ torr} \quad \left(\times \frac{101.3 \text{ kPa}}{760. \text{ torr}} = 78.6 \text{ kPa} \right)$$

12-5

LEI DE CHARLES: A RELAÇÃO VOLUME-TEMPERATURA A ESCALA DE TEMPERATURA ABSOLUTA



Representação de um artista da primeira ascensão de Jacques Charles em um balão de hidrogênio nas Tulherias, Paris, 1 de Dezembro de 1783.

Em seus estudos sobre pressão-volume de gases, Robert Boyle notou que aquecer uma amostra de gás causava alguma mudança de volume, mas ele não acompanhou essa observação. Por volta de 1800, dois cientistas franceses - Jacques Charles (1746-1823) e Joseph Gay-Lussac (1778- 1850), balonistas pioneiros na época - começaram a estudar a expansão de gases com temperatura crescente. Seus estudos mostraram que a taxa de expansão com o aumento temperatura era constante e era a mesma para todos os gases estudados, desde que a pressão permanecesse constante. As implicações de sua descoberta não foram totalmente reconhecidas até quase um século depois. Então os cientistas usaram esse comportamento dos gases como base de uma nova escala de temperatura, a escala de temperatura absoluta.

A variação de volume com a temperatura, a pressão constante, é ilustrada na Figura 12-5. Na tabela de dados típicos na Figura 12-5b, vemos que o volume (V , mL) aumenta à medida que a temperatura (t , °C) aumenta, mas a relação quantitativa ainda não é óbvia. Esses dados são plotados na Figura 12-5c (linha A), juntamente com dados semelhantes para a mesma amostra de gás em diferentes pressões (linhas B e C). Lord Kelvin, um físico britânico, notou que uma extensão da diferença de temperatura – linhas de volume de volta ao volume zero (linha tracejada) produz uma interceptação comum em 273,15°C no eixo da temperatura. Kelvin chamou essa temperatura de zero absoluto. Os graus são do mesmo tamanho em toda a escala, então 0°C se torna 273,15 graus acima do zero absoluto. Em homenagem ao trabalho de Lord Kelvin, essa escala é chamada de escala de temperatura Kelvin. Como apontado na Seção 1-12, a relação entre as escalas de temperatura Celsius e Kelvin é $K = ^\circ\text{C} + 273,15^\circ$.

Se convertermos temperaturas (°C) em temperaturas absolutas (K), a escala verde na Figura 12-5c, a relação volume-temperatura torna-se óbvia. Essa relação é conhecida como a Lei de Charles.

À pressão constante, o volume ocupado por uma massa definida de um gás é diretamente proporcional à sua temperatura absoluta.

Podemos expressar a Lei de Charles em termos matemáticos como:

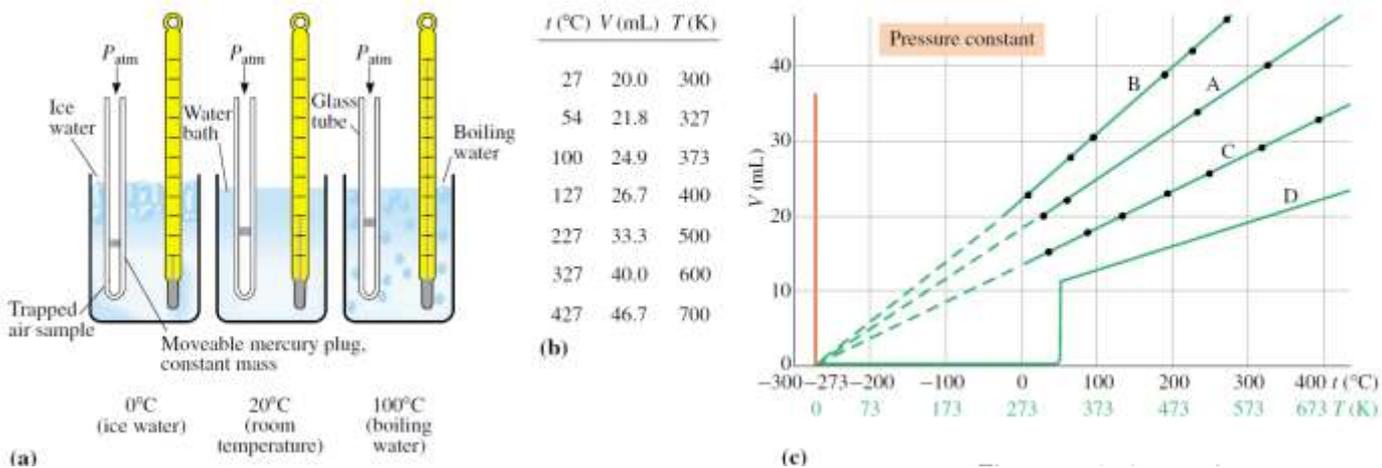


Figura 12-5 Um experimento mostrando que o volume de um gás ideal aumenta à medida que a temperatura aumenta, com a pressão constante. (a) O selo de mercúrio de peso constante, mais a pressão atmosférica, mantém uma pressão constante sobre o ar preso. (b) Alguns dados representativos de volume - temperatura a pressão constante. A relação torna-se claro quando t (°C) é convertido em T (K) adicionando 273°C. (c) Um gráfico no qual o volume é plotado versus temperatura em duas escalas diferentes. As linhas A, B e C representam a mesma massa do mesmo gás ideal em diferentes pressões. Linha A representa os dados tabulados na parte (b). O gráfico D mostra o comportamento de um gás que se condensa para formar um líquido (neste caso, a 50°C) à medida que é esfriado.

$$V \propto T \quad \text{or} \quad V = kT \quad (\text{constant } n, P)$$

Reorganizando a expressão temos $V/T = k$, uma declaração concisa da Lei de Charles. Enquanto a temperatura aumenta, o volume deve aumentar proporcionalmente. Se usarmos os subscritos 1 e 2 para os valores para a mesma amostra de gás em duas temperaturas diferentes, obtemos:

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (\text{for a definite mass of gas at constant pressure})$$

que é a forma mais útil da Lei de Charles. Esta relação só é válida quando a temperatura, T , é expresso em uma escala absoluta (geralmente a Kelvin).

EXEMPLO 12-3 Cálculo da Lei de Charles

Uma amostra de nitrogênio ocupa 117 mL a 100°C. A que temperatura em °C ela ocuparia 234 mL se a pressão não mudou?

Plano

Conhecemos o volume da amostra a uma temperatura e desejamos saber sua temperatura correspondente para um segundo volume (pressão constante). Podemos resolver a Lei de Charles para o segundo temperatura. Devemos lembrar de realizar cálculos com todas as temperaturas expressas em a escala Kelvin, convertendo para ou de Celsius conforme necessário.

Solução:

$$\begin{aligned}
 V_1 &= 117 \text{ mL} & V_2 &= 234 \text{ mL} \\
 T_1 &= 100.^\circ\text{C} + 273^\circ = 373 \text{ K} & T_2 &= ? \\
 \frac{V_1}{T_1} &= \frac{V_2}{T_2} & \text{and} & T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{(234 \text{ mL})(373 \text{ K})}{(117 \text{ mL})} = 746 \text{ K} \\
 & & & ^\circ\text{C} = 746 \text{ K} - 273^\circ = 473^\circ\text{C}
 \end{aligned}$$

A temperatura dobra na escala Kelvin, de 373 K a 746 K, então o volume dobra.

12-6 TEMPERATURA E PRESSÃO PADRÃO

Vimos que tanto a temperatura quanto a pressão afetam os volumes (e, portanto, as densidades) de gases. Muitas vezes é conveniente escolher alguma temperatura e pressão “padrão” como ponto de referência para discutir gases. Temperatura e pressão padrão (STP) são, por acordo internacional, exatamente 0°C (273,15 K) e uma atmosfera de pressão (760.torr).

12-7 A EQUAÇÃO DA LEI DO GÁS COMBINADO

A Lei de Boyle relaciona as pressões e volumes de uma amostra de gás a temperatura constante, $P_1V_1 = P_2V_2$. A Lei de Charles relaciona os volumes e temperaturas a pressão constante, $V_1/T_1 = V_2/T_2$. A combinação da Lei de Boyle e da Lei de Charles em uma única expressão fornece a equação da lei dos gases combinada.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad (\text{constant amount of gas})$$

Quando quaisquer cinco variáveis na equação são conhecidas, a sexta variável pode ser calculada.

EXEMPLO 12-4 Cálculo da Lei do Gás Combinado

Uma amostra de neon ocupa 105 litros a 27°C sob uma pressão de 985 torr. Qual seria o volume ocupado em temperatura e pressão padrão (STP)?

Plano

A amostra de gás está variando todas as três quantidades P, V e T. Isso sugere que usamos a equação da lei dos gases combinada. Tabulamos o que se sabe e o que se pede, resolvemos a equação combinada da lei dos gases para a incógnita, V_2 , e substituímos os valores conhecidos.

Solução:

$$\begin{array}{lll} V_1 = 105 \text{ L} & P_1 = 985 \text{ torr} & T_1 = 27^\circ\text{C} + 273^\circ = 300. \text{ K} \\ V_2 = ? & P_2 = 760. \text{ torr} & T_2 = 273 \text{ K} \end{array}$$

Solving for V_2 ,

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad \text{so} \quad V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{(985 \text{ torr})(105 \text{ L})(273 \text{ K})}{(760. \text{ torr})(300. \text{ K})} = 124 \text{ L}$$

A diminuição da temperatura (de 300. K para 273 K) por si só daria apenas uma pequena diminuição no volume de neon, por um fator de 273 K/300. K, ou 0,910. A diminuição da pressão (de 985 torr para 760. torr) por si só resultaria em um aumento maior no volume, por um fator de 985 torr/760. torr, ou 1,30. O resultado das duas mudanças é que o volume aumenta de 105 litros para 124 litros.

EXEMPLO 12-5 Cálculo da Lei do Gás Combinado

Uma amostra de gás ocupa 12,0 litros a 240°C sob uma pressão de 80,0 kPa. A que temperatura o gás ocuparia 15,0 litros se a pressão fosse aumentada para 107 kPa?

Plano

T_2 . A abordagem é a mesma do Exemplo 12-4, exceto que a quantidade desconhecida agora é a temperatura,

Solution

$$\begin{aligned} V_1 &= 12.0 \text{ L} & P_1 &= 80.0 \text{ kPa} & T_1 &= 240.^\circ\text{C} + 273^\circ = 513 \text{ K} \\ V_2 &= 15.0 \text{ L} & P_2 &= 107 \text{ kPa} & T_2 &= ? \end{aligned}$$

We solve the combined gas law equation for T_2 :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{so} \quad T_2 = \frac{P_2 V_2 T_1}{P_1 V_1} = \frac{(107 \text{ kPa})(15.0 \text{ L})(513 \text{ K})}{(80.0 \text{ kPa})(12.0 \text{ L})} = 858 \text{ K}$$

$$\text{K} = ^\circ\text{C} + 273^\circ \quad \text{so} \quad ^\circ\text{C} = 858 \text{ K} - 273^\circ = 585^\circ\text{C}$$

12-8 LEI DE AVOGADRO E O VOLUME MOLAR PADRÃO

Em 1811, Amedeo Avogadro postulou que:

À mesma temperatura e pressão, volumes iguais de todos os gases contêm o mesmo número de moléculas.

Muitos experimentos demonstraram que a hipótese de Avogadro é precisa dentro de cerca de 2%, e a afirmação é agora conhecida como Lei de Avogadro.

A Lei de Avogadro também pode ser enunciada da seguinte forma.

A temperatura e pressão constantes, o volume, V , ocupado por uma amostra de gás é diretamente proporcional ao número de mols, n , de gás.

$$V \propto n \quad \text{or} \quad V = kn \quad \text{or} \quad \frac{V}{n} = k \quad (\text{constant } P, T)$$

Para duas amostras de gás à mesma temperatura e pressão, a relação entre os volumes e os números de mols podem ser representados como:

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \quad (\text{constant } T, P)$$

O volume ocupado por um mol de gás à temperatura e pressão padrão, STP, é chamado de volume molar padrão. É quase constante para todos os gases (Tabela 12-3).

TABLE 12-3 Standard Molar Volumes and Densities of Some Gases

Gas	Formula	(g/mol)	Standard Molar Volume (L/mol)	Density at STP (g/L)
hydrogen	H ₂	2.02	22.428	0.090
helium	He	4.003	22.426	0.178
neon	Ne	20.18	22.425	0.900
nitrogen	N ₂	28.01	22.404	1.250
oxygen	O ₂	32.00	22.394	1.429
argon	Ar	39.95	22.393	1.784
carbon dioxide	CO ₂	44.01	22.256	1.977
ammonia	NH ₃	17.03	22.094	0.771
chlorine	Cl ₂	70.91	22.063	3.214

O volume molar padrão de um gás ideal é de 22,414 litros por mol em STP.

As densidades dos gases dependem da pressão e da temperatura; No entanto, o número de moles de gás em uma determinada amostra não muda com a temperatura ou pressão. Mudanças de pressão afetam os volumes de gases de acordo com a Lei de Boyle, e as mudanças de temperatura afetam os volumes gases de acordo com a Lei de Charles. Podemos usar essas leis para converter densidades de gás em várias temperaturas e pressões à temperatura e pressão padrão. A Tabela 12-3 fornece as densidades determinadas experimentalmente de vários gases à temperatura padrão e pressão.

EXEMPLO 12-6 Peso Molecular, Densidade

Um (1,00) mol de um gás ocupa 27,0 litros e sua densidade é de 1,41 g/L em uma determinada temperatura e pressão. Qual é o seu peso molecular? Qual é a densidade do gás nas CNTP?

Plano

Podemos usar a análise dimensional para converter a densidade, 1,41 g/L, em peso molecular, g/mol. Para calcular a densidade nas CNTP, lembramos que o volume ocupado por um mol seria 22,4 L.

Solução:

Multiplicamos a densidade nas condições originais pelo fator unitário 27,0 L/1,00 mol para gerar as unidades apropriadas, g/mol.

$$\frac{? \text{ g}}{\text{mol}} = \frac{1.41 \text{ g}}{\text{L}} \times \frac{27.0 \text{ L}}{\text{mol}} = 38.1 \text{ g/mol}$$

Nas CNTP, 1,00 mol do gás, 38,1 g, ocuparia 22,4 L, e sua densidade seria

$$\text{Density} = \frac{38.1 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \times \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ L}} = 1.70 \text{ g/L at STP}$$

RESUMO DAS LEIS DO GÁS: A EQUAÇÃO DO GÁS IDEAL

Vamos resumir o que aprendemos sobre gases. Qualquer amostra de gás pode ser descrita em termos de sua pressão, temperatura (em kelvins), volume e o número de mols, n , presente. Quaisquer três dessas variáveis determinam a quarta. As leis dos gases que estudamos dar várias relações entre essas variáveis. Um **gás ideal** é aquele que obedece a essas leis dos gases. Muitos gases reais mostram pequenos desvios da idealidade, mas em temperaturas normais e pressões, os desvios são geralmente pequenos o suficiente para serem ignorados. Podemos resumir o comportamento dos gases ideais da seguinte forma.

Boyle's Law	$V \propto \frac{1}{P}$	(at constant T and n)
Charles's Law	$V \propto T$	(at constant P and n)
Avogadro's Law	$V \propto n$	(at constant T and P)
Summarizing	$V \propto \frac{nT}{P}$	(no restrictions)

Como antes, uma proporcionalidade pode ser escrita como uma igualdade introduzindo uma constante de proporcionalidade, para a qual usaremos o símbolo R . Isso nos dá

$$V = R \left(\frac{nT}{P} \right) \quad \text{or, rearranging,} \quad PV = nRT$$

Essa relação é chamada de equação do gás ideal ou lei do gás ideal. O valor numérico de R, a constante universal do gás, depende das escolhas das unidades para P, V e T. Um mol de um gás ideal ocupa 22,414 litros a 1,0000 atmosfera e 273,15 K (STP). Resolvendo a lei dos gases ideais para R dá

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1.0000 \text{ atm})(22.414 \text{ L})}{(1.0000 \text{ mol})(273.15 \text{ K})} = 0.082057 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Trabalhando nos problemas, geralmente arredondamos R para 0,0821 L atm/mol K. Podemos expressar R em outras unidades.

EXEMPLO 12-7 Unidades de R

R pode ter qualquer unidade de energia por mol por kelvin. Calcule R em termos de joules por mol por kelvin e em unidades SI de kPa dm³/mol K.

Plano

Aplicamos a análise dimensional para converter para as unidades necessárias.

Solução:

Como pode ser encontrado nos livros, 1 L atm 101,325 joules.

$$R = \frac{0.082057 \text{ L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times \frac{101.325 \text{ J}}{1 \text{ L} \cdot \text{atm}} = 8.3144 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Agora avalie R em unidades do SI. Uma atmosfera de pressão é 101,325 kilopascals, e o volume molar nas STP é 22.414 dm³.

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{101.325 \text{ kPa} \times 22.414 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.3145 \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Podemos agora expressar R, a constante universal do gás, com quatro dígitos em três conjuntos diferentes de unidades.

$$R = 0.08206 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = \frac{8.314 \text{ J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314 \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

A utilidade da equação do gás ideal é que ela relaciona as quatro variáveis, P, V, n, e T, que descrevem uma amostra de gás em um conjunto de condições. Se quaisquer três dessas variáveis são conhecidos, a quarta pode ser calculada.

EXEMPLO 12-8 Equação do Gás Ideal

Que pressão, em atm, é exercida por 54,0 gramas de Xe em um frasco de 1,00 litro a 20°C?

Plano

Listamos as variáveis com as unidades apropriadas. Então resolvemos a equação do gás ideal para P.

Solução

$$V = 1,00 \text{ L} \qquad n = 54,0 \text{ g Xe} \times \frac{1 \text{ mol}}{131,3 \text{ g Xe}} = 0,411 \text{ mol}$$

$$T = 20,^{\circ}\text{C} + 273^{\circ} = 293 \text{ K} \quad P = \underline{?}$$

Solving $PV = nRT$ for P and substituting gives

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0,411 \text{ mol})\left(\frac{0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(293 \text{ K})}{1,00 \text{ L}} = 9,89 \text{ atm}$$

EXEMPLO 12-9 Equação do Gás Ideal

Qual é o volume de um balão de gás cheio com 4,00 mols de He quando a pressão atmosférica é 748 torr e a temperatura é 30 °C?

Plano

Primeiro listamos as variáveis com as unidades apropriadas. Então resolvemos a equação do gás ideal para V e substituímos valores conhecidos.

Solução:

$$P = 748 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0,984 \text{ atm} \quad n = 4,00 \text{ mol}$$

$$T = 30,^{\circ}\text{C} + 273^{\circ} = 303 \text{ K} \quad V = \underline{?}$$

Resolvendo $PV = nRT$ para V e substituindo dá

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(4,00 \text{ mol})\left(\frac{0,0821 \text{ L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(303 \text{ K})}{0,984 \text{ atm}} = 101 \text{ L}$$

EXEMPLO 12-10 Equação do Gás Ideal

Um balão meteorológico cheio de hélio tem um volume de 7240 pés cúbicos. Quantas gramas de hélio seria necessário para inflar este balão a uma pressão de 745 torr a 21°C? (1 pé³ 28,3 L)

Plano

Usamos a equação do gás ideal para encontrar n, o número de moles necessários, e então convertemos para gramas. Devemos converter cada quantidade para uma das unidades indicadas para R. (R 0,0821L atm/mol K)

Solução:

$$P = 745 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.980 \text{ atm} \quad T = 21^\circ\text{C} + 273^\circ = 294 \text{ K}$$

$$V = 7240 \text{ ft}^3 \times \frac{28.3 \text{ L}}{1 \text{ ft}^3} = 2.05 \times 10^5 \text{ L} \quad n = \underline{\quad}$$

Solving $PV = nRT$ for n and substituting gives

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.980 \text{ atm})(2.05 \times 10^5 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(294 \text{ K})} = 8.32 \times 10^3 \text{ mol He}$$

$$\underline{\quad} \text{ g He} = (8.32 \times 10^3 \text{ mol He})\left(4.00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 3.33 \times 10^4 \text{ g He}$$

Resumo das leis dos gases ideais

1. As leis individuais dos gases são geralmente usadas para calcular as mudanças nas condições de uma amostra de gás (os índices podem ser considerados como “antes” e “depois”).

Lei de Boyle $P_1V_1 = P_2V_2$ (para uma determinada quantidade de gás a temperatura constante)

Lei de Charles $V_1/T_1 = V_2/T_2$ (para uma determinada quantidade de um gás a pressão constante)

Lei do Gás Combinado $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$ (para uma determinada quantidade de um gás)

Lei de Avogadro $V_1/n_1 = V_2/n_2$ (para amostras de gás ao mesmo temperatura e pressão)

2. A equação do gás ideal é usada para calcular uma das quatro variáveis P , V , n e T , que descrevem uma amostra de gás em qualquer conjunto único de condições.

$$PV = nRT$$

A equação do gás ideal agora pode ser usada para calcular as densidades dos gases.

EXEMPLO 12-11 Equação do Gás Ideal

O ácido nítrico, um produto químico industrial muito importante, é feito pela dissolução do gás dióxido de nitrogênio, NO_2 , em água. Calcule a densidade do gás NO_2 , em g/L, a 1,24 atm e 50°C .

Plano

Usamos a equação do gás ideal para encontrar o número de moles, n , em qualquer volume, V , na pressão e temperatura. Em seguida, convertemos moles em gramas. Como queremos expressar densidade em g/L, escolhemos um volume de um litro.

Solução:

$$\begin{aligned} V &= 1.00 \text{ L} & n &= \underline{\quad} \\ T &= 50^\circ\text{C} + 273^\circ = 323 \text{ K} & P &= 1.24 \text{ atm} \end{aligned}$$

Resolvendo $PV = nRT$ para n e substituindo dá:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.24 \text{ atm})(1.00 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(323 \text{ K})} = 0.0468 \text{ mol}$$

Portanto, há 0,0468 mol NO_2/L nas P e T especificadas. Convertendo isso em gramas de NO_2 por litro, obtemos:

$$\text{Density} = \frac{\cancel{z} \text{ g}}{\text{L}} = \frac{0.0468 \text{ mol NO}_2}{\text{L}} \times \frac{46.0 \text{ g NO}_2}{\text{mol NO}_2} = 2.15 \text{ g/L}$$

12-10 DETERMINAÇÃO DE PESOS MOLECULARES E FÓRMULAS MOLECULARES DE SUBSTÂNCIAS GASOSAS

Na Seção 2-10 distinguimos entre as fórmulas mais simples e moleculares dos compostos. Mostramos como as fórmulas mais simples podem ser calculadas a partir de composições percentuais de compostos. O peso molecular deve ser conhecido para determinar a fórmula molecular de um composto. Para compostos que são gases em temperaturas e pressões convenientes, a lei do gás ideal fornece uma base para determinar os pesos moleculares.

EXEMPLO 12-12 Peso Molecular

Uma amostra de 0,109 gramas de um composto gasoso puro ocupa 112 mL a 100°C e 750 torr. Qual é o peso molecular do composto?

Plano

Primeiro, usamos a lei do gás ideal, $PV = nRT$, para encontrar o número de moles do gás. Então, sabendo a massa desse número de moles do gás, calculamos a massa de um mol, a massa molecular.

Solução:

$$V = 0.112 \text{ L} \quad T = 100.^\circ\text{C} + 273^\circ = 373 \text{ K} \quad P = 750. \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760. \text{ torr}} = 0.987 \text{ atm}$$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.987 \text{ atm})(0.112 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(373 \text{ K})} = 0.00361 \text{ mol}$$

A massa de 0,00361 mol desse gás é 0,109 g, então a massa de um mol é:

$$\frac{\cancel{z} \text{ g}}{\text{mol}} = \frac{0.109 \text{ g}}{0.00361 \text{ mol}} = 30.2 \text{ g/mol}$$

EXEMPLO 12-13 Peso Molecular

Um frasco de 120 ml continha 0,345 grama de um composto gasoso a 100°C e 1,00 atm de pressão. Qual é o peso molecular do composto?

Plano

Usamos a lei do gás ideal, $PV = nRT$, para determinar o número de moles de gás que preencheu o frasco. Então, conhecendo a massa desse número de moles, podemos calcular a massa de um mol.

Solução:

$$V = 0.120 \text{ L} \quad P = 1.00 \text{ atm} \quad T = 100.^{\circ}\text{C} + 273^{\circ} = 373 \text{ K}$$
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.00 \text{ atm})(0.120 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(373 \text{ K})} = 0.00392 \text{ mol}$$

A massa de 0,00392 mol de gás é 0,345 g, então a massa de um mol é

$$\frac{? \text{ g}}{\text{mol}} = \frac{0.345 \text{ g}}{0.00392 \text{ mol}} = 88.0 \text{ g/mol}$$

EXEMPLO 12-14 Fórmula Molecular

A análise adicional do composto gasoso no Exemplo 12-13 mostrou que continha 54,5% carbono, 9,10% de hidrogênio e 36,4% de oxigênio em massa. Qual é a sua fórmula molecular?

Plano

Primeiro encontramos a fórmula mais simples para o composto como fizemos na Seção 2-9 (Exemplos 2-12 e 2-13). Então usamos o peso molecular que determinamos no Exemplo 12-13 para encontrar a fórmula molecular. Para encontrar a fórmula molecular, raciocinamos como no Exemplo 2-16. Nós usamos o peso molecular experimentalmente conhecido para encontrar a razão

$$n = \frac{\text{molecular weight}}{\text{simplest-formula weight}}$$

O peso molecular é n vezes o peso da fórmula mais simples, então a fórmula molecular é n vezes a fórmula mais simples.

Solução:

Element	Relative Mass of Element	Relative Number of Atoms (divide mass by AW)	Divide by Smallest Number	Smallest Whole-Number Ratio of Atoms
C	54.5	$\frac{54.5}{12.0} = 4.54$	$\frac{4.54}{2.28} = 1.99$	
H	9.10	$\frac{9.10}{1.01} = 9.01$	$\frac{9.01}{2.28} = 3.95$	
O	36.4	$\frac{36.4}{16.0} = 2.28$	$\frac{2.28}{2.28} = 1.00$	

A fórmula mais simples é $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ e o peso da fórmula mais simples é 44,0 amu. A divisão do peso molecular pelo peso da fórmula mais simples dá

$$\frac{\text{molecular weight}}{\text{simplest-formula weight}} = \frac{88.0 \text{ amu}}{44.0 \text{ amu}} = 2$$

A fórmula molecular é, portanto, $2x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}) = \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.

O gás pode ser acetato de etila ou ácido butírico. Ambos têm a fórmula $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Eles têm cheiros muito diferentes, no entanto. O acetato de etila tem cheiro de removedor de esmalte. Ácido butírico tem o odor fétido de manteiga rançosa.

12-11 LEI DE DALTON DAS PRESSÕES PARCIAIS

Muitas amostras de gás, incluindo nossa atmosfera, são misturas que consistem em diferentes tipos de gases. O número total de mols em uma mistura de gases é:

$$n_{\text{total}} = n_A + n_B + n_C$$

onde n_A , n_B e assim por diante representam o número de mols de cada tipo de gás presente. Reorganizando a equação do gás ideal, $P_{\text{total}}V = n_{\text{total}}RT$, para a pressão total, P_{total} , e então substituindo por n_{total} dá

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}RT}{V} = \frac{(n_A + n_B + n_C + \dots) RT}{V}$$

Multiplicando o lado direito dá:

$$P_{\text{total}} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V} + \dots$$

Agora $n_A RT/V$ é a pressão parcial P_A que os n_A moles de gás A sozinhos exerceriam no recipiente à temperatura T ; da mesma forma, $n_B RT/V$ é P_B , e assim por diante. Substituindo-os na equação para P_{total} , obtemos a Lei das Pressões Parciais de Dalton (Figura 12-6).

$$P_{\text{total}} = P_A + P_B + P_C \quad (V \text{ constante, } T)$$

A pressão total exercida por uma mistura de gases ideais é a soma das pressões parciais desses gases.

A Lei de Dalton é útil para descrever misturas gasosas reais a pressões moderadas porque permite relacionar as pressões totais medidas com a composição das misturas.

EXEMPLO 12-15 Mistura de Gases

Um frasco de 10,0 litros contém 0,200 mol de metano, 0,300 mol de hidrogênio e 0,400 mol de nitrogênio a 25°C. (a) Qual é a pressão, em atmosferas, dentro do frasco? (b) Qual é a pressão parcial de cada componente da mistura de gases?

Plano

(a) Nos é dado o número de moles de cada componente. A lei dos gases ideais é então usada para calcular a pressão total a partir do número total de moles. (b) A pressão parcial de cada gás na mistura pode ser calculado substituindo o número de moles de cada gás individualmente em $PV = nRT$.

Solução:

(a) $n = 0,200 \text{ mol CH}_4 + 0,300 \text{ mol H}_2 + 0,400 \text{ mol N}_2 = 0,900 \text{ mol de gás}$
 $V = 10,0 \text{ L}, T = 25^\circ\text{C} + 273^\circ = 298 \text{ K}$

Resolvendo $PV = nRT$ para P dá $P = nRT/V$. A substituição dá

$$P = \frac{(0,900 \text{ mol})\left(0,0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298 \text{ K})}{10,0 \text{ L}} = 2,20 \text{ atm}$$

(b) Agora encontramos as pressões parciais. Para CH_4 , n 0,200 mol, e os valores para V e T são os mesmos acima.

$$P_{\text{CH}_4} = \frac{(n_{\text{CH}_4})RT}{V} = \frac{(0,200 \text{ mol})\left(0,0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298 \text{ K})}{10,0 \text{ L}} = 0,489 \text{ atm}$$

Cálculos semelhantes para as pressões parciais de hidrogênio e nitrogênio fornecem $P_{\text{H}_2} = 0,734 \text{ atm}$ e $P_{\text{N}_2} = 0,979 \text{ atm}$.

Como verificação, usamos a Lei de Dalton: $P_{\text{total}} = P_A + P_B + P_C$. Adição das pressões parciais nesta mistura dá a pressão total.

$$P_{\text{total}} = P_{\text{CH}_4} + P_{\text{H}_2} + P_{\text{N}_2} = (0,489 + 0,734 + 0,979) \text{ atm} = 2,20 \text{ atm}$$

Podemos descrever a composição de qualquer mistura em termos da fração molar de cada componente. A fração molar, X_A , do componente A em uma mistura é definida como:

$$X_A = \frac{\text{no. mol A}}{\text{total no. mol of all components}}$$

Como qualquer outra fração, a fração molar é uma quantidade adimensional. Para cada componente em uma mistura, a fração molar é:

$$X_A = \frac{\text{no. mol A}}{\text{no. mol A} + \text{no. mol B} + \dots},$$
$$X_B = \frac{\text{no. mol B}}{\text{no. mol A} + \text{no. mol B} + \dots}, \quad \text{and so on}$$

Para uma mistura gasosa, podemos relacionar a fração molar de cada componente com sua pressão da seguinte forma. Da equação do gás ideal, o número de mols de cada componente pode ser escrito como:

$$n_A = P_A V / RT, \quad n_B = P_B V / RT \quad \text{e assim por diante}$$

e o número total de moles é

$$n_{\text{total}} = P_{\text{total}} V / RT$$

Substituindo na definição de X_A ,

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots} = \frac{P_A V / RT}{P_{\text{total}} V / RT}$$

As quantidades V, R e T se cancelam para dar:

$$X_A = \frac{P_A}{P_{\text{total}}}; \quad \text{similarly, } X_B = \frac{P_B}{P_{\text{total}}}; \quad \text{and so on}$$

Podemos reorganizar essas equações para fornecer outra declaração da Lei de Dalton das Pressões Parciais:

$$P_A = X_A P_{\text{total}}; \quad P_B = X_B P_{\text{total}}; \quad \text{e assim por diante}$$

A pressão parcial de cada gás é igual à sua fração molar na mistura gasosa vezes a pressão total da mistura.

EXEMPLO 12-16 Fração molar, pressão parcial

Calcule as frações molares dos três gases do Exemplo 12-15.

Plano

Uma maneira de resolver este problema é usar os números de moles dados no problema. Alternativamente poderíamos usar as pressões parciais e a pressão total do Exemplo 12-15.

Solução:

Usando os mols dados no Exemplo 12-15,

$$\begin{aligned} X_{\text{CH}_4} &= \frac{n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{total}}} = \frac{0.200 \text{ mol}}{0.900 \text{ mol}} = 0.222 \\ X_{\text{H}_2} &= \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{0.300 \text{ mol}}{0.900 \text{ mol}} = 0.333 \\ X_{\text{N}_2} &= \frac{n_{\text{N}_2}}{n_{\text{total}}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{0.900 \text{ mol}} = 0.444 \end{aligned}$$

Usando as pressões parciais e totais calculadas no Exemplo 12-15,

$$\begin{aligned} X_{\text{CH}_4} &= \frac{P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{total}}} = \frac{0.489}{2.20 \text{ atm}} = 0.222 \\ X_{\text{H}_2} &= \frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{total}}} = \frac{0.734 \text{ atm}}{2.20 \text{ atm}} = 0.334 \\ X_{\text{N}_2} &= \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{total}}} = \frac{0.979 \text{ atm}}{2.20 \text{ atm}} = 0.445 \end{aligned}$$

EXEMPLO 12-17 Pressão Parcial, Fração Mole

A fração molar de oxigênio na atmosfera é 0,2094. Calcule a pressão parcial de O₂ no ar quando a pressão atmosférica é 760 torr.

Plano

A pressão parcial de cada gás em uma mistura é igual à sua fração molar na mistura vezes a pressão total da mistura.

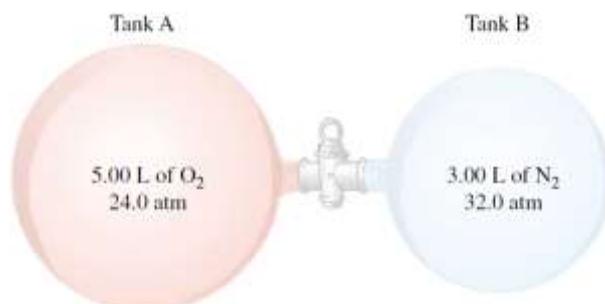
Solução:

$$\begin{aligned} P_{\text{O}_2} &= X_{\text{O}_2} \times P_{\text{total}} \\ &= 0,2094 \times 760, \text{ torr} = 159 \text{ torr} \end{aligned}$$

A Lei de Dalton pode ser usada em combinação com outras leis dos gases, como o exemplo a seguir mostra.

EXEMPLO 12-18 Mistura de Gases

Dois tanques são conectados por uma válvula fechada. Cada tanque é preenchido com gás como mostrado, e ambos os tanques são mantidos à mesma temperatura. Abrimos a válvula e permitimos que os gases se misturem. (a) Após a mistura dos gases, qual é a pressão parcial de cada gás e qual é a pressão total? (b) Qual é a fração molar de cada gás na mistura?



Plano

(a) Cada gás se expande para preencher o volume disponível, 5,00 litros mais 3,00 litros ou um volume total de 8,00 litros. Podemos usar a Lei de Boyle para calcular a pressão parcial que cada gás exercer depois de se expandir para preencher 8,00 L. A pressão total é igual à soma das pressões parciais dos dois gases. (b) As frações molares podem ser calculadas a partir da razão da fração pressão de cada gás até a pressão total.

Solution

(a) For O₂,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{or} \quad P_{2,\text{O}_2} = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{24,0 \text{ atm} \times 5,00 \text{ L}}{8,00 \text{ L}} = 15,0 \text{ atm}$$

For N₂,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{or} \quad P_{2,\text{N}_2} = \frac{P_1 V_1}{V_2} = \frac{32,0 \text{ atm} \times 3,00 \text{ L}}{8,00 \text{ L}} = 12,0 \text{ atm}$$

A pressão total é a soma das pressões parciais.

$$P_{\text{total}} = P_{2,\text{O}_2} + P_{2,\text{N}_2} = 15.0 \text{ atm} + 12.0 \text{ atm} = 27.0 \text{ atm}$$

$$(b) \quad X_{\text{O}_2} = \frac{P_{2,\text{O}_2}}{P_{\text{total}}} = \frac{15.0 \text{ atm}}{27.0 \text{ atm}} = 0.556$$

$$X_{\text{N}_2} = \frac{P_{2,\text{N}_2}}{P_{\text{total}}} = \frac{12.0 \text{ atm}}{27.0 \text{ atm}} = 0.444$$

Como verificação, a soma das frações molares é 1.

Alguns gases podem ser coletados sobre a água. A Figura 12-7 ilustra a coleta de uma amostra de hidrogênio por deslocamento de água. Um gás produzido em uma reação desloca a água mais densa do recipiente invertido cheio de água. A pressão sobre o gás dentro do recipiente de coleção pode ser igual à pressão atmosférica, elevando ou abaixando o recipiente até que o nível da água no interior seja igual ao do exterior.

Uma complicação surge, no entanto. Um gás em contato com a água logo fica saturado com vapor de água. A pressão dentro do recipiente é a soma da pressão parcial de o próprio gás mais a pressão parcial exercida pelo vapor de água na mistura gasosa (a pressão de vapor da água). Todo líquido apresenta uma pressão de vapor característica que varia apenas com a temperatura, e não com o volume de vapor presente, desde que o líquido e o vapor estão presentes. A Tabela 12-4 mostra a pressão de vapor da água próxima à temperatura ambiente. O ponto relevante aqui é que um gás coletado sobre a água é "úmido"; ou seja, está saturado com vapor de água. Medindo a pressão atmosférica na qual o gás é coletado, nós podemos escrever



Figura 12-7 Aparelho para preparação de hidrogênio a partir de zinco e ácido sulfúrico.



O hidrogênio é coletado por deslocamento da água.

$$P_{\text{atm}} = P_{\text{gas}} + P_{\text{H}_2\text{O}} \quad \text{or} \quad P_{\text{gas}} = P_{\text{atm}} - P_{\text{H}_2\text{O}}$$

EXEMPLO 12-19 Gás Coletado Sobre Água

O hidrogênio foi coletado sobre a água (Figura 12-7) a 21°C em um dia em que a pressão atmosférica era 748 torr. O volume da amostra de gás coletada foi de 300 mL. (a) Quantos moles de H₂ estavam presentes? (b) Quantos moles de vapor de água estavam presentes na mistura de gases úmidos? (c) Qual é a fração molar de hidrogênio na mistura de gases úmidos? (d) Qual seria a massa da amostra de gás se ela estivesse seca?

Plano

(a) A pressão de vapor de H₂O, P_{H₂O} = 19 torr a 21°C, é obtida da Tabela 12-4. Aplicamos a Lei de Dalton, P_{H₂} = P_{atm} + P_{H₂O}. Em seguida, usamos a pressão parcial de H₂ na equação do gás ideal para encontrar o número de moles de H₂ presente. (b) A pressão parcial do vapor de água (a pressão de vapor da água na temperatura indicada) é

usado na equação do gás ideal para encontrar a número de moles de vapor de água presente. (c) A fração molar de H_2 é a razão de sua pressão parcial e a pressão total. (d) O número de moles encontrado na parte (a) pode ser convertido para massa de H_2 .

Solução

$$(a) P_{H_2} = P_{\text{atm}} - P_{H_2O} = (748 - 19) \text{ torr} = 729 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.959 \text{ atm}$$

Também sabemos que:

$$V = 300. \text{ mL} = 0.300 \text{ L} \quad \text{and} \quad T = 21^\circ\text{C} + 273^\circ = 294 \text{ K}$$

Resolvendo a equação do gás ideal para n_{H_2} temos:

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2}V}{RT} = \frac{(0.959 \text{ atm})(0.300 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(294 \text{ K})} = 1.19 \times 10^{-2} \text{ mol } H_2$$

$$(b) P_{H_2O} = 19 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.025 \text{ atm}$$

V e T têm os mesmos valores da parte (a).

$$n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}V}{RT} = \frac{(0.025 \text{ atm})(0.300 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(294 \text{ K})} = 3.1 \times 10^{-4} \text{ mol } H_2O \text{ vapor}$$

$$(c) X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{\text{total}}} = \frac{729 \text{ torr}}{748 \text{ torr}} = 0.974$$

$$(d) \underline{z} \text{ g } H_2 = 1.19 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{2.02 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2.40 \times 10^{-2} \text{ g } H_2$$

12-12 RELAÇÕES MASSA-VOLUME EM REAÇÕES ENVOLVENDO GASES

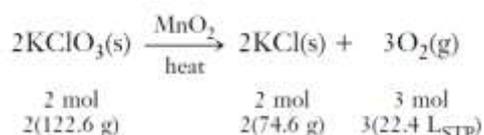
Muitas reações químicas produzem gases. Por exemplo, a combustão de hidrocarbonetos em excesso de oxigênio em altas temperaturas produz dióxido de carbono e água na forma de gases, como ilustrado para o octano.



O gás N_2 produzido pela decomposição muito rápida da azida de sódio, $NaN_3(s)$, infla air bags usados como dispositivos de segurança em automóveis.

Sabemos que um mol de gás, medido em STP, ocupa 22,4 litros; podemos usar a equação do gás ideal para encontrar o volume de um mol de gás em quaisquer outras condições. Essa informação pode ser utilizada em cálculos de estequiometria (Seção 3-2).

Pequenas quantidades de oxigênio podem ser produzidas em laboratório aquecendo clorato de potássio sólido, $KClO_3$, na presença de um catalisador, óxido de manganês(IV), MnO_2 . o cloreto de potássio sólido, KCl , também é produzido.



EXEMPLO 12-20 Volume de Gás em uma Reação Química

Que volume de O_2 (STP) pode ser produzido aquecendo 112 gramas de $KClO_3$?

Plano

A equação anterior mostra que dois mols de $KClO_3$ produzem três mols de O_2 . Podemos construir fatores de unidade apropriados a partir da equação balanceada e do volume molar padrão de oxigênio para resolver o problema.

Solução:

$$\begin{aligned} \cancel{L}_{STP} O_2 &= 112 \text{ g } KClO_3 \times \frac{1 \text{ mol } KClO_3}{122.6 \text{ g } KClO_3} \times \frac{3 \text{ mol } O_2}{2 \text{ mol } KClO_3} \times \frac{22.4 \cancel{L}_{STP} O_2}{1 \text{ mol } O_2} \\ &= 30.7 \cancel{L}_{STP} O_2 \end{aligned}$$

Este cálculo mostra que a decomposição térmica de 112 gramas de $KClO_3$ produz 30,7 litros de oxigênio medidos em condições padrão.

EXEMPLO 12-21 Volume de Gás em uma Reação Química

Uma mistura de 1,80 gramas de clorato de potássio, $KClO_3$ e cloreto de potássio, KCl , foi aquecida até que todo o $KClO_3$ tenha se decomposto. Depois de seco, o oxigênio liberado ocupou 405 mL a $25^\circ C$ quando a pressão barométrica era de 745 torr. (a) Quantos moles de O_2 foram produzido? (b) Que porcentagem da mistura era $KClO_3$?

Plano

(a) O número de moles de O_2 produzido pode ser calculado a partir da equação do gás ideal. (b) Então usamos a equação química balanceada para relacionar o número conhecido de mols de O_2 formado e a massa de $KClO_3$ que se decompôs para produzi-lo.

Solução:

$$(a) V = 405 \text{ mL} = 0.405 \text{ L}; P = 745 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.980 \text{ atm}$$

$$T = 25^\circ C + 273^\circ = 298 \text{ K}$$

Resolvendo a equação do gás ideal para n e avaliando dá:

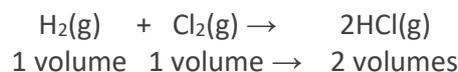
$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.980 \text{ atm})(0.405 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) (298 \text{ K})} = 0.0162 \text{ mol } O_2$$

$$(b) \cancel{g} KClO_3 = 0.0162 \text{ mol } O_2 \times \frac{2 \text{ mol } KClO_3}{3 \text{ mol } O_2} \times \frac{122.6 \text{ g } KClO_3}{1 \text{ mol } KClO_3} = 1.32 \text{ g } KClO_3$$

A amostra continha 1,32 gramas de $KClO_3$. A porcentagem de $KClO_3$ na amostra é

$$\% KClO_3 = \frac{\text{g } KClO_3}{\text{g sample}} \times 100\% = \frac{1.32 \text{ g}}{1.80 \text{ g}} \times 100\% = 73.3\% KClO_3$$

Nosso estudo de estequiometria mostrou que as substâncias reagem com proporções de mol e massa definidos. Usando as leis dos gases discutidas anteriormente, podemos mostrar que os gases também reagem em proporções simples e definidas em volume. Por exemplo, um volume de hidrogênio sempre combina (reage) com um volume de cloro para formar dois volumes de cloreto de hidrogênio, se todos os volumes forem medidos à mesma temperatura e pressão

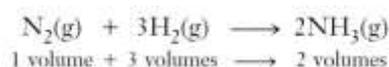


Os volumes podem ser expressos em qualquer unidade, desde que a mesma unidade seja usada para todos. Gay-Lussac resumiu várias observações experimentais sobre a combinação de volumes de gases. O resumo é conhecido como Lei da Combinação de Volumes de Gay-Lussac:

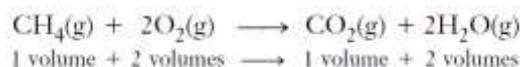
A temperatura e pressão constantes, os volumes dos gases reagentes podem ser expressos como uma razão de números inteiros simples.

A razão é obtida a partir dos coeficientes na equação balanceada para a reação. Claramente, a lei se aplica apenas a substâncias gasosas à mesma temperatura e pressão. Nenhuma generalização pode ser feita sobre os volumes de sólidos e líquidos à medida que sofrem reações químicas. Considere os seguintes exemplos, com base em observações experimentais a temperatura e pressão constantes. Centenas de outros poderiam ser citados.

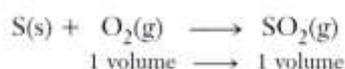
1. Um volume de nitrogênio pode reagir com três volumes de hidrogênio para formar dois volumes de amônia



2. Um volume de metano reage com (queima) dois volumes de oxigênio para dar um volume de dióxido de carbono e dois volumes de vapor



3. O enxofre (um sólido) reage com um volume de oxigênio para formar um volume de enxofre dióxido



4. Quatro volumes de amônia queimam em cinco volumes de oxigênio para produzir quatro volumes de óxido nítrico e seis volumes de vapor

