

# Química Geral

Prof. Sofia Nikolaou

**AULA 21 – Teoria Cinética dos Gases e desvios da idealidade**

P. Atkins & L. Jones, Princípios da Química, 5<sup>o</sup> edição, editora Bookman

Capítulo 4

Brown, Química: uma ciência central, 13<sup>o</sup> edição

Capítulo 10

“CINÉTICA”: genericamente, esse termo se refere à **variação** de algum parâmetro **em função de tempo**.

Exemplos importantes em química

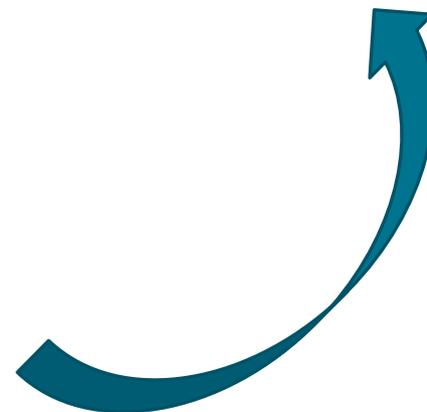
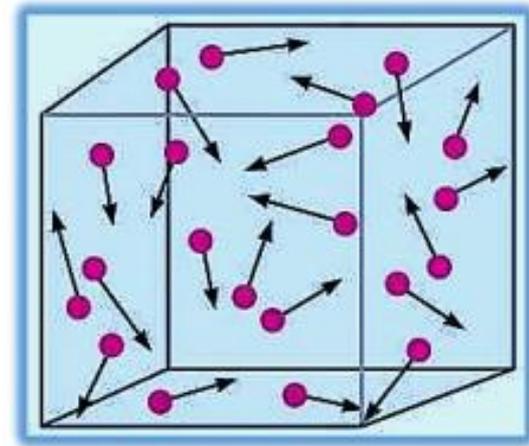
- variação de concentração de um reagente químico ao longo do tempo em uma reação
- variação da posição em função do tempo. Posição do que?

De moléculas em fase gasosa!



Se preocupa em descrever o **movimento** das moléculas.

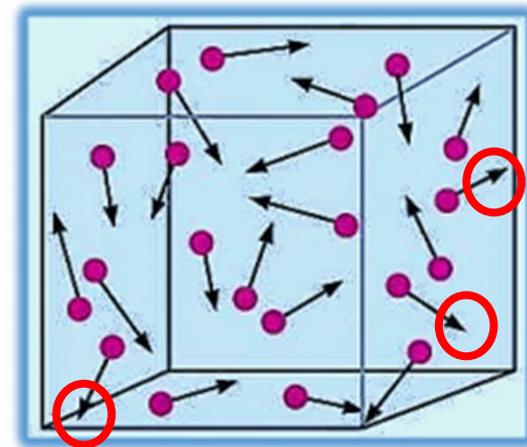
Lembrando que, o que chamamos de modo coloquial de “moléculas”, podem ser também átomos dos gases nobres



## MODELO CINÉTICO DOS GASES

CARACTERÍSTICAS DA AMOSTRA GASOSA À QUAL O MODELO SE APLICA:

- O gás é uma coleção de moléculas em **movimento contínuo e randômico**.
- As moléculas do gás são pontos **infinitamente pequenos**. Isso quer dizer que o volume do número total das moléculas somadas é muito menor que o volume inteiro ocupado pela amostra em fase gasosa. Dito em outras palavras: uma amostra em **fase gasosa é composta predominantemente por espaços vazios**.
- As moléculas **não interagem entre si**. As forças intermoleculares (sejam de atração ou de repulsão) são negligenciáveis.
- As moléculas **só interagem no momento do choque**.
- A **trajetória** das moléculas é **retilínea** e sua velocidade é constante até que ocorra um choque.
- Os choques ocorrem entre as moléculas e entre uma molécula e a parede do recipiente que contem a amostra.

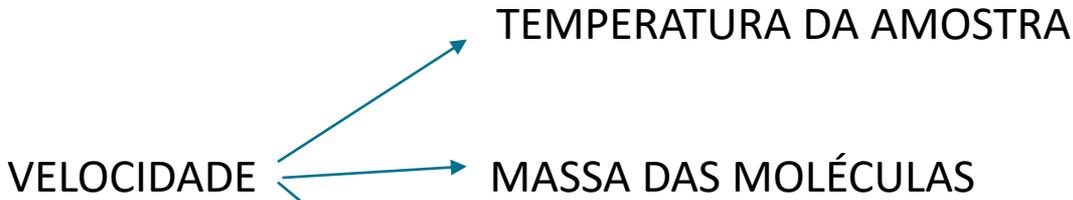


Definimos pressão na aula passada como a força que uma molécula exerce sobre a parede do recipiente no momento do choque

# MODELO CINÉTICO DOS GASES

A teoria cinética dos gases vai se ocupar de descrever o MOVIMENTO das moléculas em fase gasosa e suas consequências

**MOVIMENTO:** VARIAÇÃO DE POSIÇÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO  
**VELOCIDADE:** TAXA DESSA VARIAÇÃO



RELEMBRANDO:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

OBS.: V maiúsculo → VOLUME  
v minúsculo → VELOCIDADE

(TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA DURANTE O CHOQUE)  
\*ESPECIALMENTE IMPORTANTE PARA MISTURAS, NAS QUAIS OS COMPONENTES TEM MASSA DIFERENTES)

## MODELO CINÉTICO DOS GASES – análise intuitiva

- Num recipiente as moléculas de um gás se movem constantemente (SEM INTERAGIR)
- Suas trajetórias mudam de direção com os choques.
- Se houver transferência de energia nas diversas colisões, há variação na velocidade das moléculas



O que ocorre com  $v$  se eu variar a temperatura da amostra?

$v$  varia!

Neste cenário, você acha que a  $v$  de todas as moléculas da amostra é igual?

NÃO!!



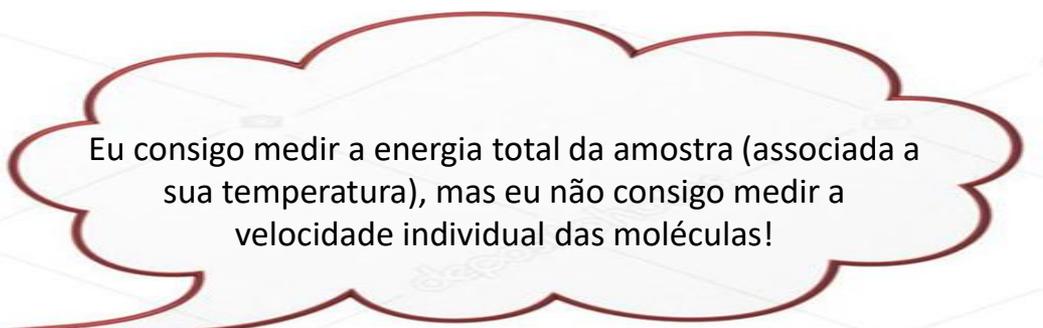
O que ocorre com  $v$  de moléculas com  $MM$  maior?

$v$  diminui!

## MODELO CINÉTICO DOS GASES

Levando-se em consideração então que:

- as velocidades individuais das moléculas que compõe uma amostra gasosa variam
- A energia total da amostra é dada por sua temperatura, que por sua vez está relacionada com a energia cinética das moléculas
- É mais fácil expressar a energia cinética em função da VELOCIDADE MÉDIA de todas as moléculas que compõe a amostra



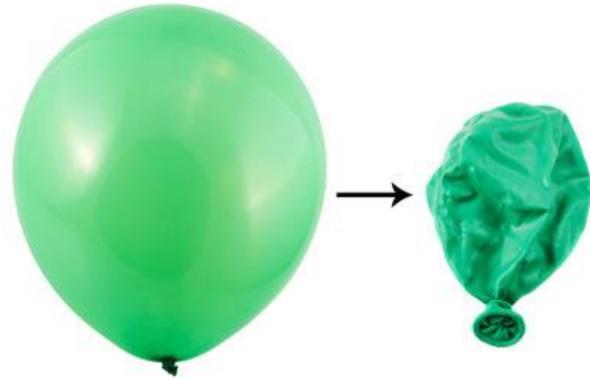
Eu consigo medir a energia total da amostra (associada a sua temperatura), mas eu não consigo medir a velocidade individual das moléculas!

# MODELO CINÉTICO DOS GASES – movimento dos gases EFUSÃO e DIFUSÃO

A **difusão** de uma substância é o seu espalhamento em outra substância.

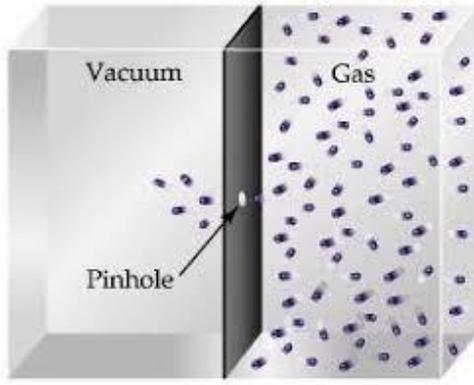
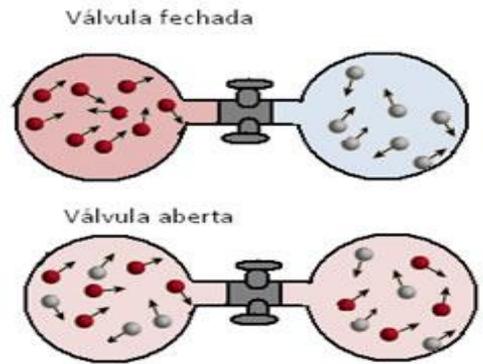


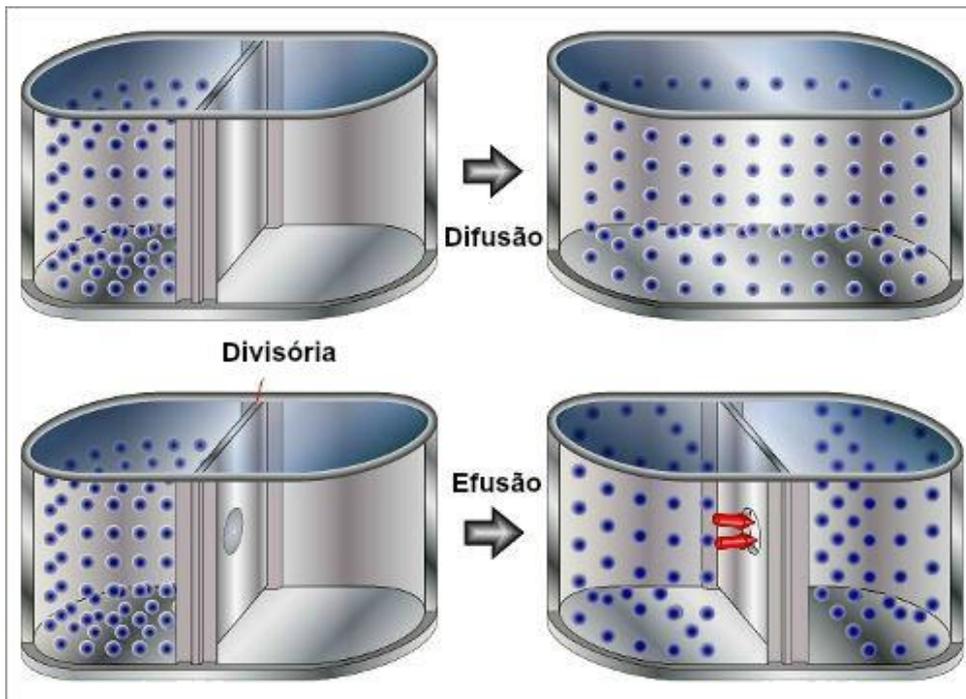
A **efusão** é um escape dos gases através de pequenos orifícios.



A direção da efusão é sempre no sentido do vácuo, ou do lado da barreira de menor concentração de gases.

A região de maior concentração promove um número maior de choques com o orifício (maior pressão), direcionando a passagem do gás





Difusão: quando não há barreira

Efusão: quando há barreira

## MODELO CINÉTICO DOS GASES – Lei de Graham (quantitativa)

Graham demonstrou que a **velocidade de efusão,  $r$** , de um gás é **inversamente proporcional** à raiz quadrada da **massa molar,  $MM$** , do gás

$$r \propto \frac{1}{\sqrt{MM}}$$

Medidas de velocidade de efusão estão relacionadas a velocidade quadrática média, já que a efusão é uma medida da velocidade de aproximação das moléculas do gás ao orifício.

USOS: a comparação da velocidade de efusão de uma substância desconhecida com uma conhecida permite calcular sua massa molecular

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{MM_2}{MM_1}}$$

## MODELO CINÉTICO DOS GASES

Da nossa análise intuitiva e também a partir de medidas de velocidade de efusão, pode-se verificar facilmente que a **velocidade média** de uma amostra de gás é **proporcional à temperatura** da amostra

$$v_{\text{média}} \propto \sqrt{T}$$

REUNINDO COM A RELAÇÃO ANTERIOR  $r \propto 1/\sqrt{MM}$ , PODEMOS ESCREVER


$$v_{\text{média}} \propto \sqrt{T/MM}$$

Essa relação é importante, pois nos permite analisar a grandeza quantitativa de interesse, a  **$v_{\text{rms}}$  : raiz da média quadrática da velocidade**

# MODELO CINÉTICO DOS GASES

Por que raiz quadrada?  
É só lembrar da  
fórmula de energia  
cinética:

$$E = \frac{1}{2}mv^2$$

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

$v_{\text{rms}}$  : raiz da média quadrática da velocidade : é a velocidade de uma molécula que possui energia cinética EXATAMENTE igual à média da energia da amostra como um todo

$$v_{\text{média}} \propto \sqrt{T/MM}$$

## MODELO CINÉTICO DOS GASES

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

Essa relação é conceitualmente muito importante pois nos ajuda a definir a ideia de TEMPERATURA.

TEMPERATURA é uma medida do grau de agitação térmica, ou da energia cinética, das moléculas em uma amostra!!!!

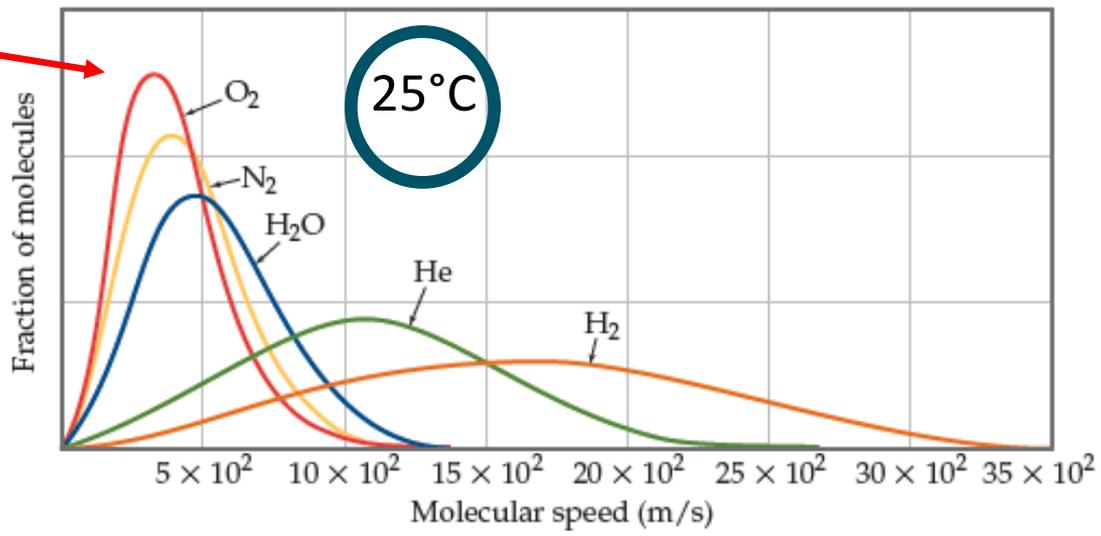
O rearranjo da expressão para  $T$  nos permite calcular valores de temperatura a partir da medição das velocidades de efusão de gases!

## MODELO CINÉTICO DOS GASES – distribuição de velocidades de Maxwell

- Compreendemos que as **velocidades individuais** das moléculas em um gás **não são iguais**
- **Utilizamos** valores de **velocidades médias** para caracterizar as amostras gasosas
- Entendemos que a **velocidade média** de um gás é **inversamente proporcional à sua massa molecular** e **diretamente proporcional à temperatura**.
- Além disso, em função dos choques, **as velocidade individuais mudam constantemente** (estima-se que a velocidade e a direção do movimento de uma molécula mude **BILHÕES de vezes** por segundo nas CNTP)
- Então...não é útil trabalhar com velocidades individuais, mas podemos, além da velocidade média, analisar perfis de **DISTRIBUIÇÃO DE VELOCIDADES**

# MODELO CINÉTICO DOS GASES – distribuição de velocidades de Maxwell

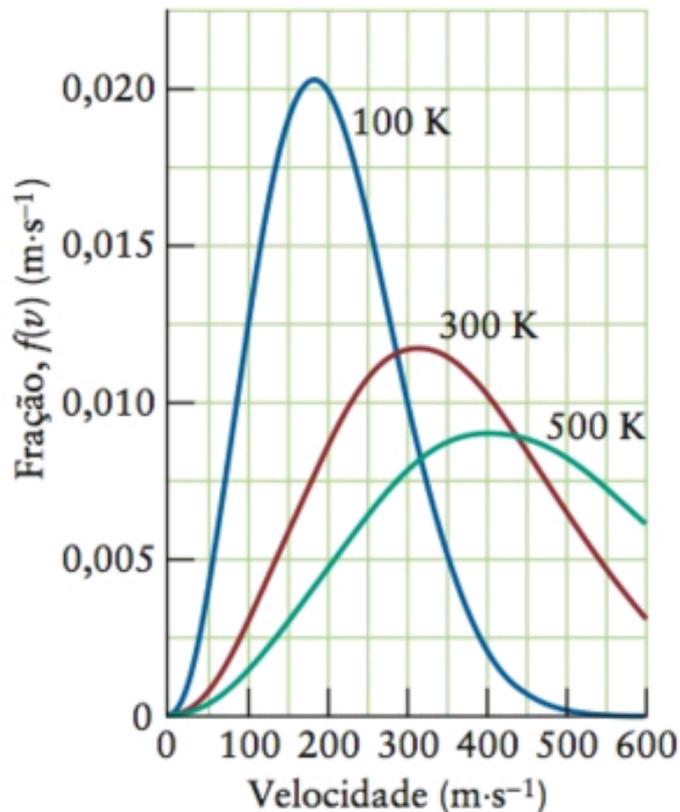
Os máximos nesse tipo de curva se referem não ao valor de velocidade e sim ao NÚMERO MÁXIMO de moléculas



## ANALISANDO O FORMATO DA CURVA

- À mesma temperatura, amostras com o mesmo número de moléculas têm a mesma energia total
- Moléculas **mais leves** têm **velocidades médias maiores**
- Moléculas **mais leves** têm faixa de velocidade maior, **curva mais largas**

## MODELO CINÉTICO DOS GASES – distribuição de velocidades de Maxwell



Neste caso todas as curvas são PARA O MESMO GÁS, porém variando-se a temperatura.

ANALISANDO A CURVA:

- Em **temperaturas baixas**, a maior parte das moléculas tem velocidades próximas de sua velocidade média.
- Em **temperaturas altas**, uma grande porção delas tem velocidades bastante diferentes de duas velocidades médias, como mostrado pela curva mais larga.

## MODELO CINÉTICO DOS GASES – DESVIOS DA IDEALIDADE – GASES REAIS

OBSERVAÇÕES EMPÍRICAS vs PREVISÃO DA TEORIA DOS GASES IDEIAS

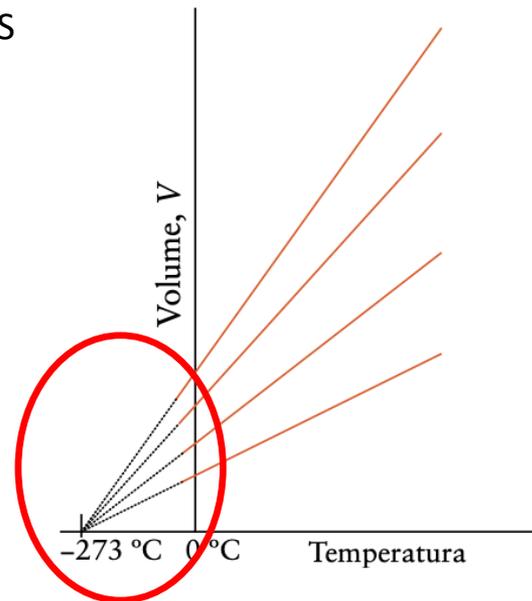
\*Segundo a Teoria dos gases ideias, haveria um valor de temperatura suficientemente baixo para o qual, em qualquer valor de pressão, o volume de um gás ideal tenderia a zero. Esse efeito da teoria ajudou a definir a ESCALA KELVIN de temperaturas.

Isso acontece na prática?

**NÃO!!!!!!**

\*todo GÁS REAL condensa em temperaturas e/ou pressões suficientemente baixas

\* Essa é a primeira evidência de que existem forças atrativas entre as moléculas de gases



\* Essas forças atrativas são suficientemente fortes para manter a integridade da fase condensada, ou seja, da fase líquida

## MODELO CINÉTICO DOS GASES – DESVIOS DA IDEALIDADE – GASES REAIS

### OBSERVAÇÕES EMPÍRICAS



A expansão de um gás leva ao seu esfriamento.

Se não fornecermos calor para uma amostra de gás e permitirmos que seu volume aumente, o que ocorre com a temperatura da amostra?

O gás esfria



**EFEITO JOULE–THOMSON**  
(WILLIAN THOMSON → LORD KELVIN)

Esse efeito ocorre, entre outras coisas, por que **existem forças atrativas entre as moléculas de gases**. Para que o gás se expanda, **essa forças de atração precisam ser superadas**, ou seja, **há gasto de energia** no processo e, portanto, a energia cinética média das moléculas de gás diminui, diminuindo sua temperatura.

# DESVIOS DA IDEALIDADE – GASES REAIS

## MEDIDA QUANTITATIVA DO DESVIO DA IDEALIDADE

\* **Comparação** entre o volume molar ( $V_m$ ) do gás real, com o  $V_m^{ideal}$

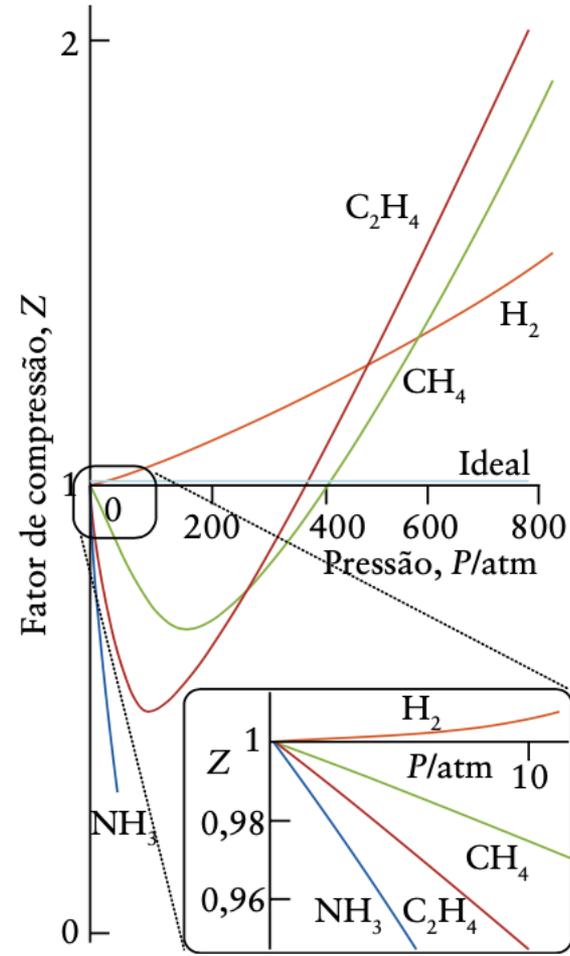
Em matemática, frequentemente comparação é sinônimo de razão, então

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}}$$

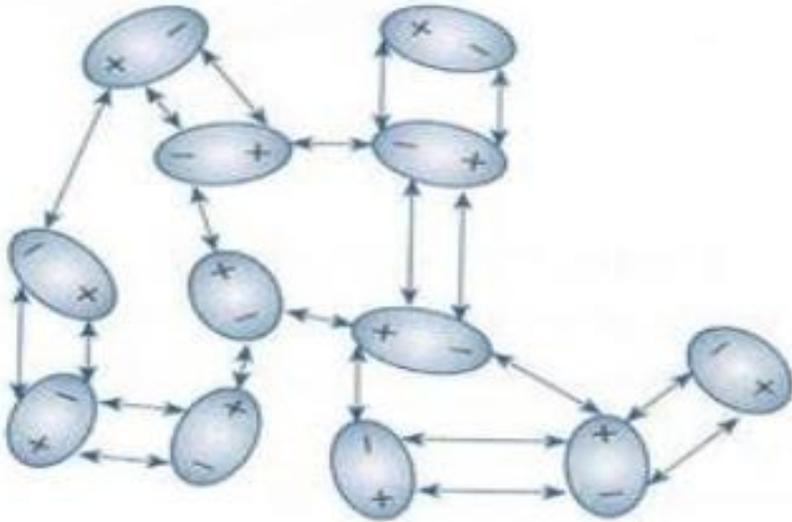
↑

\*  $Z$  é chamado de **fator de compressibilidade (ou compressão)**

\* Se um gás tem comportamento ideal, ou seja, se suas moléculas não interagem entre si, o volume molar é sempre igual ao volume molar ideal e  $Z = 1$  para todos os valores de pressão



# Relembrando a questão das atrações e repulsões intermoleculares



**REPULSÃO:** VAI PREDOMINAR SE AS MOLÉCUALS ESTIVEREM **MUITO PRÓXIMAS** E SUAS NUVENS ELETRÔNICAS SE REPELIREM

**ATRAÇÃO:** OCORRE ENTRE MOLÉCULAS QUE ESTÃO SEPARADAS POR **DISTÂNCIAS MÉDIAS** (DA ORDEM DE ALGUNS DIÂMETROS MOLECULRES)

▶ **PRESSÕES INTERMEDIÁRIAS**

▶ **PRESSÕES ALTAS**

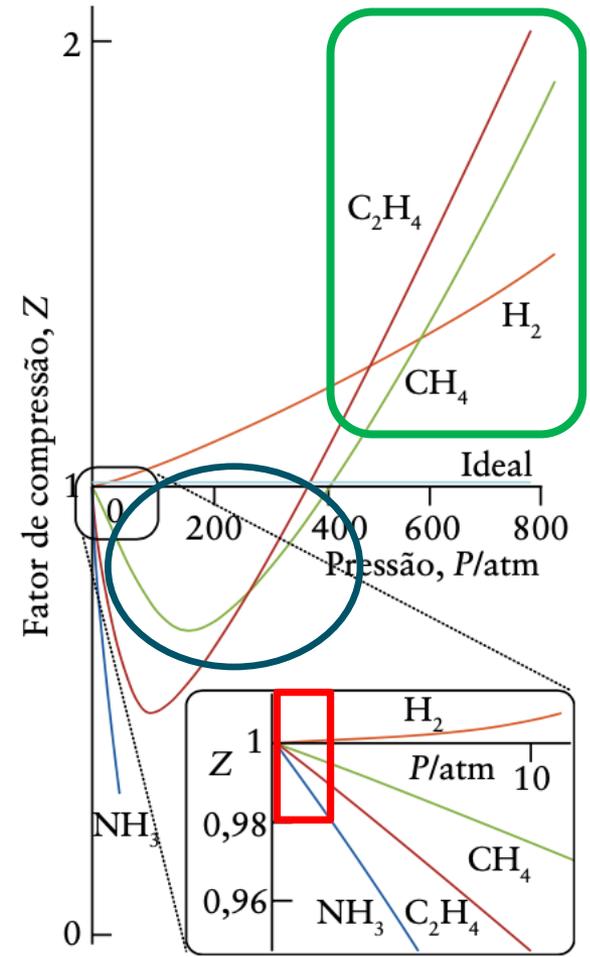
**DISTÂNCIAS LONGAS:** comportamento ideal (não há interação de nenhuma natureza)

▶ **PRESSÕES MUITO BAIXAS, < 10 atm**

# DESVIOS DA IDEALIDADE – GASES REAIS

$$Z = \frac{V_m}{V_m^{ideal}}$$

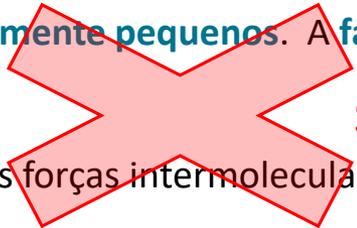
- 1) PRESSÕES MUITO BAIXAS,  $Z \sim 1$
- 2) PRESSÕES INTERMEDIÁRIAS, FORÇAS DE ATRAÇÃO,  $V_m < V_m^{ideal}$ ;  $Z < 1$
- 3) PRESSÕES ALTAS, FORÇAS DE REPULSÃO,  $V_m > V_m^{ideal}$ ;  $Z > 1$



# DESVIOS DA IDEALIDADE – POR QUE OS DESVIOS OCORREM?

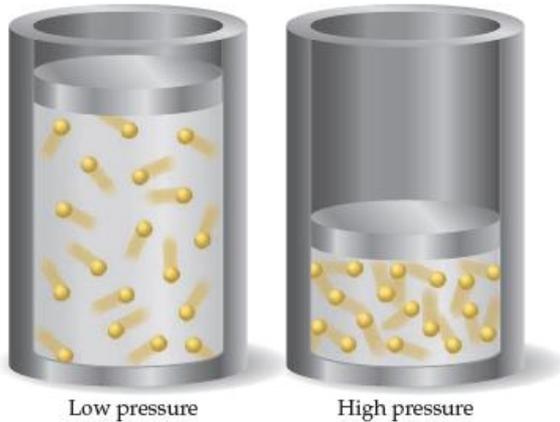
RELEMBRANDO AS CONDIÇÕES DE CONTORNO DO MODELO DO GÁS IDEAL

- As moléculas do gás são pontos ~~infinitamente pequenos~~. A fase gasosa é composta predominantemente por espaços vazios.
- As moléculas ~~não interagem entre si~~. As forças intermoleculares (sejam de atração ou de repulsão) são negligenciáveis.

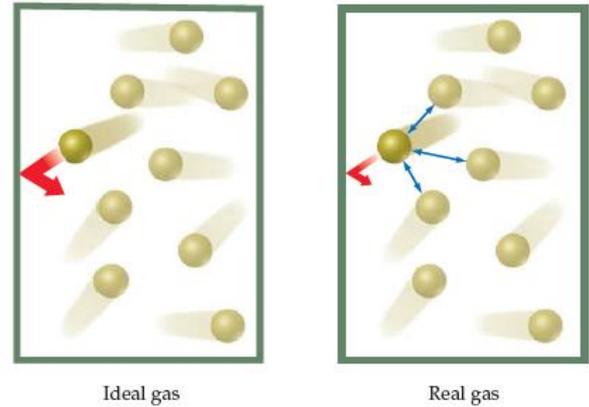


SÓ VALE EM BAIXAS PRESSÕES,  $P \rightarrow 0$

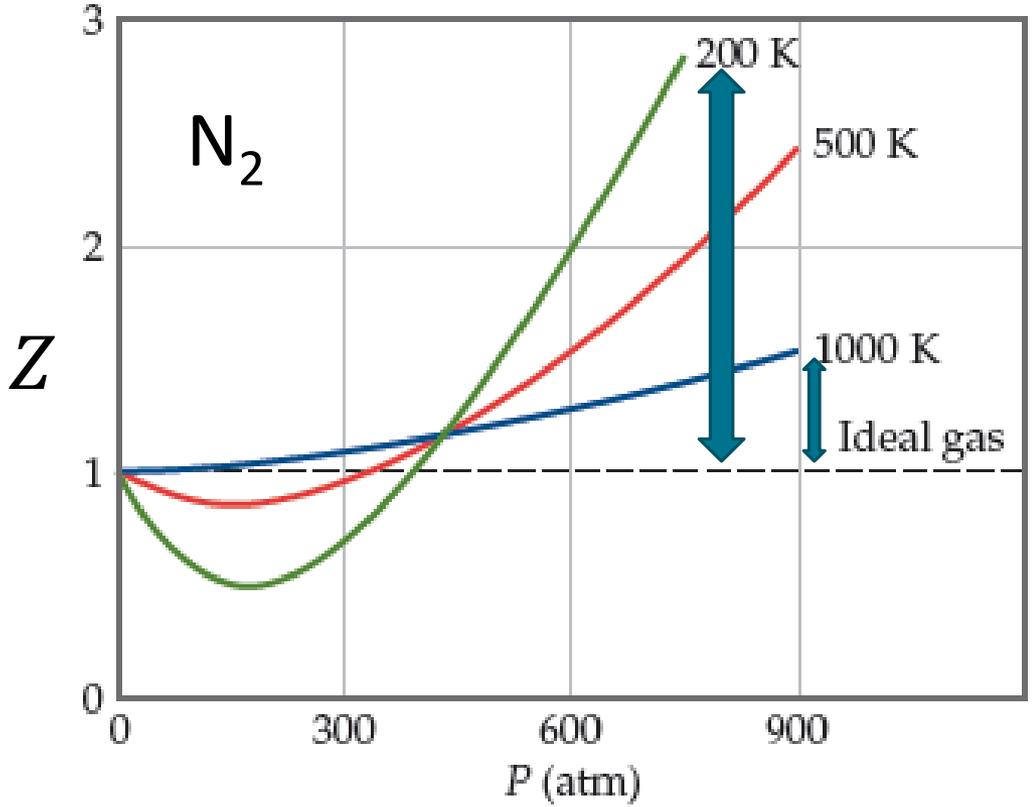
VOLUME DE FATO OCUPADO PELAS MOLÉCULAS DO GÁS



EFEITO DA INTERAÇÃO INTERMOLECULAR NA PRESSÃO DA AMOSTRA



# DESVIOS DA IDEALIDADE – EFEITO DA TEMPERATURA



Quanto mais alta a temperatura, MENOR o desvio da idealidade

\* O aumento da temperatura, ou seja, da energia cinética das moléculas, trabalha para romper as interações intermoleculares, aproximando o comportamento do ideal.

## DESVIOS DA IDEALIDADE – COMO EQUACIONAR?

### Equação de van der Waals

#### EQUAÇÃO DOS GASES REAIS

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

- $a$  é o parâmetro relacionado às ATRAÇÕES intermoleculares
- $b$  é o parâmetro relacionado às REPULSÕES intermoleculares (relacionado diretamente ao volume real ocupado pelas moléculas do gás)

DETERMINADOS EXPERIMENTALMENTE PARA AJUSTAR AS CURVAS DE UM GÁS REAL

Substância	$a(\text{L}^2\text{-atm/mol}^2)$	$b(\text{L/mol})$
He	0,0341	0,02370
Ne	0,211	0,0171
Ar	1,34	0,0322
Kr	2,32	0,0398
Xe	4,19	0,0510
H <sub>2</sub>	0,244	0,0266
N <sub>2</sub>	1,39	0,0391
O <sub>2</sub>	1,36	0,0318
F <sub>2</sub>	1,06	0,0290
Cl <sub>2</sub>	6,49	0,0562
H <sub>2</sub> O	5,46	0,0305
NH <sub>3</sub>	4,17	0,0371
CH <sub>4</sub>	2,25	0,0428
CO <sub>2</sub>	3,59	0,0427
CCl <sub>4</sub>	20,4	0,1383

## DESVIOS DA IDEALIDADE – EQUAÇÃO DE VAN DER WAALS

$$PV = nRT$$

No entanto sabemos que

- Devido às **interações intermoleculares**, a **pressão que um gás real exerce é menor** do que a de um gás ideal. Portanto, deve-se corrigir a equação **SOMANDO** um fator ao termo de pressão.
- Devido ao fato de que as **moléculas não são pontos infinitesimais**, mas ocupam espaço, o **volume real de uma amostra gasosa é MAIOR** do que o volume previsto pelo modelo de um gás ideal. Portanto, deve-se corrigir a equação **SUBTRAINDO** um fato no termo de volume

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