

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O estado gasoso

O estado gasoso é certamente o estado de agregação sob o qual menos nos debruçamos, se pensarmos na observação que fazemos daquilo que nos rodeia. Todos sabemos que existe (atmosfera, combustíveis gasosos...), mas não é fácil enumerar um conjunto de propriedades que lhes sejam características. Podemos contudo afirmar, de forma simplista, que os gases fluem com extrema facilidade, tem uma densidade baixa, são bastante compressíveis, e ocupam todo o volume que lhes seja disponível.

Vamos neste capítulo rever alguns conhecimentos importantes sobre o estado gasoso, pois é frequentemente utilizado como exemplo na demonstração dos fundamentos básicos da Termodinâmica Química.

O modelo do gás perfeito

No estudo da Termodinâmica não necessitamos de qualquer teoria acerca da estrutura molecular, mas no entanto é bom termos em mente um modelo molecular para interpretar os seus resultados. Uma boa visão para um gás perfeito é o de um conjunto de moléculas, consideradas partículas pontuais, em movimento aleatório, com velocidades que aumentam com a temperatura, e sem interações entre si, excepto colisões elásticas de muito curta duração.

As propriedades fundamentais para estudarmos um sistema termodinâmico são o volume, V , a pressão, p , a temperatura, T , e a quantidade de matéria, ou número de moles, n . Um gás, num dado estado termodinâmico de equilíbrio, é caracterizado univocamente por aquelas propriedades. No entanto estas propriedades não são independentes umas das outras, pois existe uma equação de estado que relaciona todas estas propriedades. Essa equação para um gás perfeito é a equação dos gases perfeitos:

$$pV = nRT$$

onde p é a pressão a que o gás está sujeito, T a sua temperatura absoluta, V o volume que ocupa, n o número de moles de gás presente, e R é a constante dos gases perfeitos.

$$R = 8.314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 1.987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} = 83.14 \text{ bar.cm}^3.\text{mol}^{-1} \text{ ou}$$

$$R = 0.082 \text{ atm.L.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

Voltaremos a esta equação mais adiante. Por agora vamos recordar alguns conceitos básicos sobre pressão e temperatura que importa ter presentes ao longo do curso. Estes conceitos são do maior interesse, pois todos os fenómenos químicos dependem destas variáveis termodinâmicas.

Pressão

A pressão constitui com a temperatura o par de variáveis termodinâmicas consideradas como independentes, pois é relativamente simples controlá-las num laboratório ou instalação industrial.

A pressão é uma força exercida por unidade de área. Mede-se em várias unidades. A unidade de pressão do Sistema Internacional (SI) é o Pascal. O Pascal é uma unidade derivada deste sistema, e representa a pressão exercida pela força de 1 N actuando numa área de 1 m^2 , isto é:

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N m}^{-2}$$

Esta unidade é pouco prática pois representa uma quantidade muito pequena. A sua relação com unidades mais práticas é a seguinte:

$$1 \text{ bar} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

Usam-se ainda unidades mais pequenas como o torr, que é muito aproximadamente igual ao milímetro de mercúrio, mmHg:

$$1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$$

Da relação anterior deriva outra igualdade importante que relaciona a atmosfera com esta última unidade:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ torr}$$

O método mais simples de medida da pressão para zonas entre $\approx 10 \text{ mbar}$ e 1 bar é o manómetro de mercúrio. Um exemplo é a medida da pressão atmosférica com um barómetro. O princípio básico desta medida é o equilíbrio entre uma coluna de mercúrio e uma coluna de ar à superfície líquida do mercúrio. Considere-se a figura 1.1:

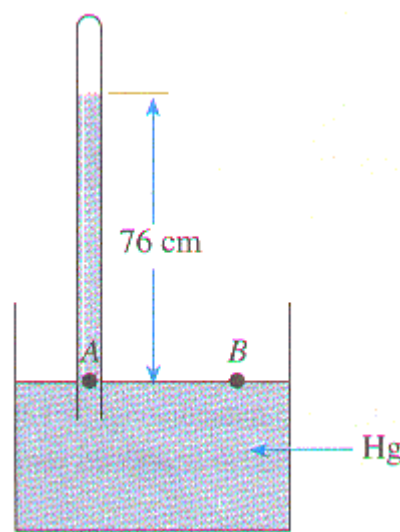


Figura 1.1. Barómetro de mercúrio

Se o espaço acima da coluna de mercúrio for um vácuo perfeito, a pressão atmosférica, p , pode ser relacionada com a altura da coluna de mercúrio, h , da seguinte forma:

$$p = F/A = mg/A = \rho \pi r^2 h g / \pi r^2 = \rho h g$$

onde F é a força exercida pela coluna de mercúrio por unidade de área, A , m é a massa de mercúrio, g é a aceleração da gravidade, e ρ é a densidade do mercúrio.

Os manómetros mais simples são em forma de U. O tubo em forma de U encontra-se cheio de mercúrio, como mostra a figura 1.2:

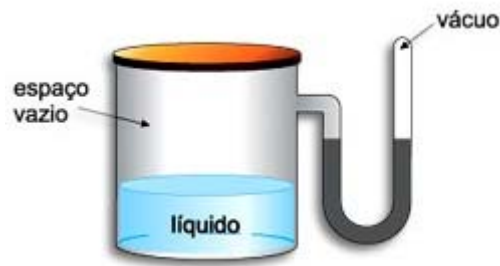


Figura 1.2. Manómetro de mercúrio

Um dos braços do manómetro encontra-se ligado ao sistema ao qual se pretende medir a pressão. O outro braço está fechado em vácuo, ou aberto. Se está aberto, a pressão medida no sistema é relativa, isto é:

$$P_{sist} = P_{man} + P_{atm}$$

Se o tubo estiver fechado, $P_{sist} = P_{man}$.

Os manómetros de mercúrio são utilizados em linhas de vácuo, para operações de controle e medida de pressões relativamente baixas. Para pressões mais reduzidas, na zona do vácuo primário temos de recorrer a manómetros do tipo Pirani. Estes manómetros utilizam um filamento aquecido de um metal com um coeficiente de variação da resistência com a temperatura elevado. A temperatura do filamento depende da condutibilidade térmica do gás residual que, a baixas pressões, varia linearmente com a pressão. Estes manómetros necessitam de calibração. Para o alto vácuo utilizam-se manómetros de ionização.

Para pressões mais elevadas recorre-se frequentemente a manómetros de tubo de Bourdon como o da figura seguinte:

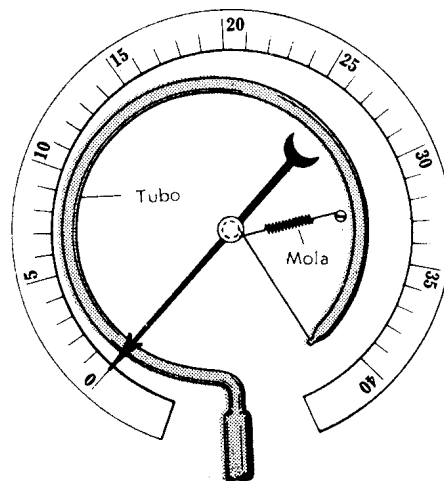


Figura 1.3. Manómetro de tubo de Bourdon

O tubo de Bourdon é um tubo fechado na extremidade e enrolado. Quando a pressão é aplicada o tubo tende a desenrolar provocando o movimento de um mecanismo com ponteiro.

Temperatura

Todos sabemos intuitivamente o significado de temperatura, mas definir correctamente o termo é um pouco mais complicado. Podemos afirmar que a temperatura é a propriedade que nos indica a direcção de um fluxo de energia. Se o calor flui de um corpo A para um corpo B dizemos que A está mais quente, ou com temperatura mais elevada do que B. Se não há fluxo de energia quando os corpos A e B estão em contacto então dizemos que estão em equilíbrio térmico. Supondo agora um corpo A em equilíbrio térmico com B e B em equilíbrio térmico com C então C e A estão também em equilíbrio térmico. Isto é a base da Lei Zero da Termodinâmica:

Se A está em equilíbrio térmico com B e B em equilíbrio térmico com C , então C está também em equilíbrio térmico com A

A lei zero da termodinâmica é o princípio fundamental que permite construir termómetros. Estes são instrumentos que indicam uma variação de temperatura em

função de uma propriedade física qualquer (como por exemplo o comprimento de uma coluna de mercúrio).

Nos primórdios da termometria as temperaturas foram relacionadas com o comprimento de uma coluna de líquido, e as diferenças de comprimento observadas em contacto com gelo e em contacto com água em ebulição foram divididas em 100 partes iguais, atribuindo-se 0 graus ao valor mais baixo. Esta é a escala em graus Celsius. Esta escala depende pois do fluido utilizado.

Pelo contrário, o volume de um gás é aproximadamente independente do tipo de gás, à medida que a densidade tende para zero. Esta propriedade permite estabelecer a escala de temperaturas termodinâmicas. As temperaturas termodinâmicas são designadas por T e medem-se em kelvin, K. A relação entre a escala termodinâmica de temperatura e a escala mais vulgarmente utilizada, ou escala em graus Celsius, °C, é:

$$T/K = t/^{\circ}C + 273.15$$

Nesta escala 0 °C corresponde exactamente a 273.15 K.

A temperatura pode ser medida utilizando um termómetro de gases. A temperatura é medida comparando a pressão do gás quando está em contacto térmico com a amostra à qual se pretende medir a temperatura, e com um padrão adequado. Um padrão adequado é a água no seu ponto triplo (ver adiante no curso), a condição única de p e T em que a água coexiste simultaneamente nos três estados de agregação, sólido, líquido e vapor. A temperatura do ponto triplo é definida exactamente como:

$$T_3 = 273.16 \text{ K}$$

Se a pressão medida quando o termómetro de gás está em contacto com a amostra é p , e a pressão quando está em contacto com T_3 é p_3 , então a temperatura da amostra é dada por:

$$T \approx (p/p_3)T_3$$

A relação anterior é exacta apenas quando o gás se comporta idealmente, isto é, na zona das baixas pressões. Na figura seguinte mostra-se um termómetro de gás a volume constante:

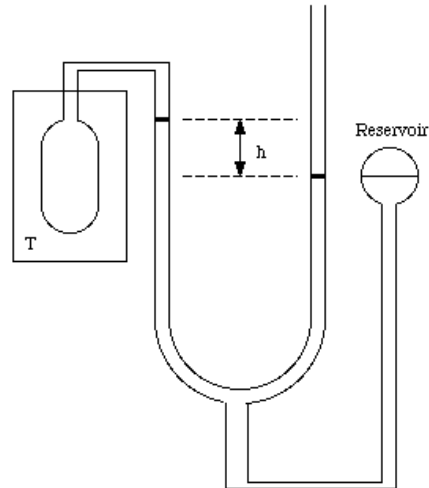


Figura 1.4. Termómetro de gás a volume constante

O termómetro anterior é evidentemente pouco prático. Os termómetros de expansão fazem uso da dilatação das substâncias como propriedade termométrica. O exemplo mais comum é o termómetro de mercúrio. Estes termómetros são previamente calibrados, pois a dilatação da coluna de mercúrio também depende do vidro utilizado.

Para maior rigor das medidas de temperatura utilizam-se outros tipos de termómetros. Nos termómetros de resistência de Platina é medida a resistência da platina em contacto com a amostra, que por sua vez é função da temperatura. Outro tipo de termómetros são os termopares. Estes consistem em duas junções de condutores diferentes (existem vários tipos). Uma das junções coloca-se a uma temperatura t_0 conhecida (pode ser o gelo em fusão) e a outra à temperatura t que se pretende medir. A força electromotriz gerada é função da diferença de temperaturas, podendo assim determinar-se t .

Para altas temperatura pode ainda utilizar-se um pirómetro óptico, em que é medida a radiação emitida pela fonte, num dado comprimento de onda, que por sua vez é função da temperatura.

Leis dos gases

A equação dos gases perfeitos é uma lei limite, pois quando $p \rightarrow 0$, quase todos os gases obedecem a esta lei. A pressões próximas de 1 atm e temperatura ambiente a maioria dos gases não se desvia muito deste comportamento. A equação dos gases perfeitos pode ser facilmente deduzida das leis fundamentais dos gases. A primeira destas leis é a Lei de Boyle. Para n e T constantes Boyle verificou o seguinte:

$$pV = \text{constante}$$

Num gráfico p, V obtemos isotérmicas como as da figura seguinte:

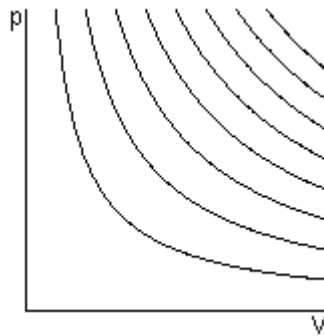


Figura 1.5. Isotérmicas ideais de um gás

Outra lei fundamental é a Lei de Charles e Gay-Lussac. Para n e p constantes obtêm-se:

$$V \propto T$$

e para n e V constantes obtêm-se igualmente:

$$P \propto T$$

Verifica-se assim que $V \propto T$ com uma constante de proporcionalidade que depende da pressão. Cada curva representa uma isobárica e é traduzida por uma linha recta no diagrama V, T .

Lord Kelvin reconheceu a importância desta lei, definindo a partir daí uma escala de temperaturas absolutas, ou escala termodinâmica. De facto Lord Kelvin verificou que extrapolando o volume de vários gases em função da temperatura, para volume nulo, obtêm-se para todos uma intersecção na ordenada que correspondia a -273.15

°C. A este valor atribuiu o valor de 0 K, mantendo os intervalos entre graus iguais. Isto significa que os 0 °C são precisamente 273.15 K. Esta escala é a única com interesse em cálculos termodinâmicos. Isto pode ser observado na figura abaixo:

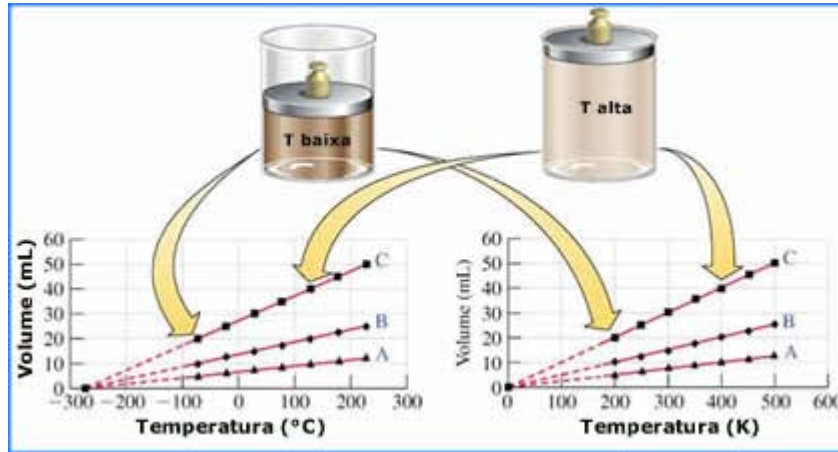


Figura 1.6. Isobáricas ideais de um gás

A ultima lei fundamental é a Lei de Avogadro . Para p e T constantes temos:

$$V \propto n$$

Juntando todas estas leis obtemos:

$$V \propto 1/p \cdot T \cdot n$$

$$V \propto nT/p$$

ou

$$V = Constante \times nT/p$$

Esta constante é uma constante universal e é a constante dos gases perfeitos, R . A equação anterior vem então:

$$pVm = RT$$

onde Vm é o volume molar do gás. Um mole de gás perfeito ocupa em condições PTP precisamente 22.414 litros.

Misturas

No caso de misturas de gases perfeitos podemos aplicar a Lei de Dalton. A pressão exercida por uma mistura de gases perfeitos (A + B) é a soma das pressões exercidas pelos gases individuais, ocupando o mesmo volume:

$$p = p_A + p_B$$

Como a fracção molar de um dos componentes na mistura é $y_A = n_A/(n_A + n_B)$ então obtêm-se facilmente:

$$p_A = y_A \times p$$

onde p_A é a pressão parcial de A e p é a pressão total. Vamos achar esta equação muito útil mais adiante.

Gases reais

Os gases reais são imperfeitos pois existem interacções intermoleculares, isto é, forças repulsivas e atractivas entre os átomos ou moléculas. Os desvios à idealidade são mais importantes a altas pressões e condições extremas de temperatura. Uma das formas mais simples de visualizar estes desvios consiste em representar o factor de compressibilidade em função da pressão. O factor de compressibilidade é dado por:

$$z = pV_m/RT$$

Na figura seguinte mostra-se a variação de z com a pressão para um gás real, comparativamente ao comportamento de um gás perfeito.

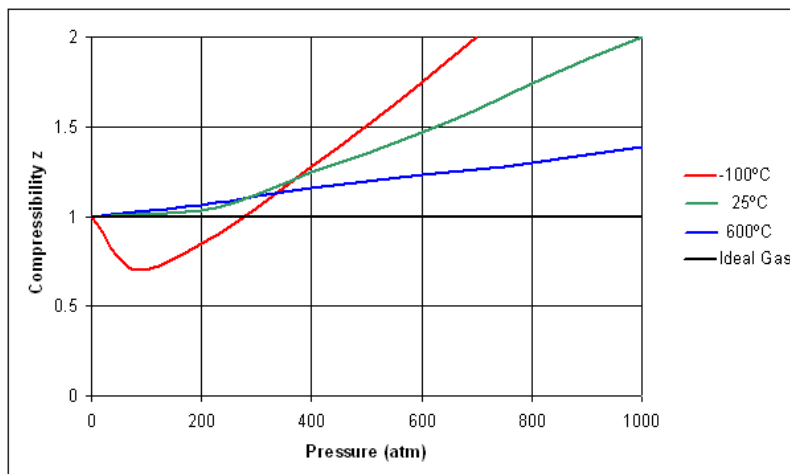


Figura 1.7. Variação do coeficiente de compressibilidade com a pressão.

Quando $z > 1$ as forças repulsivas são dominantes e os gases são mais difíceis de comprimir que um gás perfeito, e para $z < 1$ as forças atractivas são dominantes e o gás mais fácil de comprimir.

Vejamos agora um diagrama p, V_m mostrando as isotérmicas experimentais para um gás real, tomando como exemplo o CO_2 .

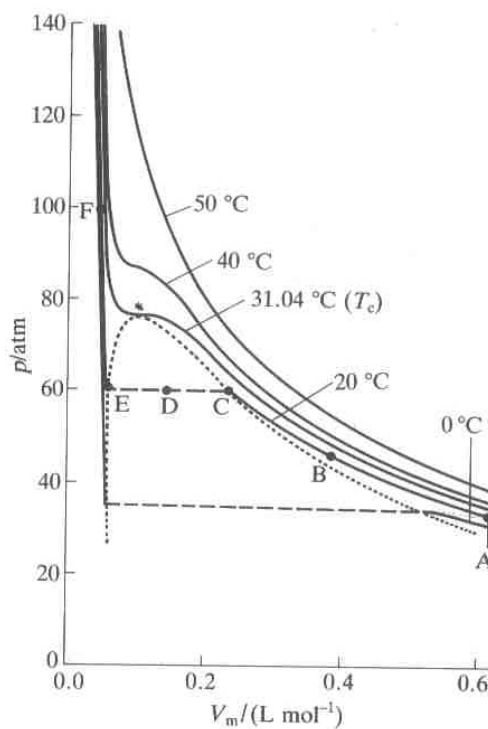


Figura 1.8. Isotérmicas experimentais para o CO_2

Como se pode observar, para valores de V_m elevados e temperaturas mais altas as isotérmicas reais são semelhantes às isotérmicas de um gás perfeito. Esta conclusão permite-nos expandir a equação dos gases perfeitos da seguinte forma:

$$pV_m = RT (1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

Esta expressão é a equação de estado do virial, sendo os coeficientes B' e C' os respectivos coeficientes de virial, dependentes unicamente da temperatura. É uma extensão importante da equação dos gases perfeitos. A temperatura para a qual o 2º coeficiente do virial é nulo designa-se por temperatura de Boyle, isto é $B'(T = T_B) = 0$, verificando-se que, por coincidência, a esta temperatura o gás se comporta como perfeito.

Vejam agora o que acontece com a condensação do gás. Consideremos um dado volume de uma amostra de gás, inicialmente no estado A, que é diminuído a temperatura constante. Próximo de A a pressão do gás aumenta mais ou menos de acordo com a Lei de Boyle. Começam a surgir desvios quando o volume se aproxima de B. No ponto C (que corresponde a cerca de 60 atm no caso do dióxido de carbono) começa a condensação do gás. Este ponto é chamado de ponto de orvalho. Ao longo da linha CDE existem duas fases presentes, a líquida e a gasosa. A linha CDE representa pois a curva de pressão de vapor do líquido à temperatura da experiência. No ponto E (ponto de bolha) toda a amostra é liquefeita. Qualquer redução de volume posterior requer um enorme aumento de pressão (E para F por exemplo).

A isotérmica à temperatura T_c , neste caso 31.04 °C, é bastante importante e corresponde à isotérmica crítica. O ponto assinalado com um * é o ponto crítico do fluido. Acima desta temperatura é impossível formar-se líquido, seja qual for a pressão aplicada. Se a amostra for comprimida à temperatura T_c não se formam duas fases, mas uma única fase que ocupa todo o volume disponível. A temperatura, volume e pressão do ponto crítico são designados por temperatura crítica, T_c , pressão crítica, p_c , e volume crítico, V_c .

Para obter O_2 líquido, por exemplo, temos de obter temperatura inferiores a 154.8 K e depois comprimir o gás isotermicamente.

Equação de van der Waals

Uma das modificações mais notáveis da equação dos gases perfeitos é devida a van der Waals. Após estudos com o CO_2 van der Waals chegou à conclusão de que os choques entre as partículas do gás e as paredes do recipiente eram reduzidas pelas forças atractivas entre as partículas do gás, como mostra a figura:

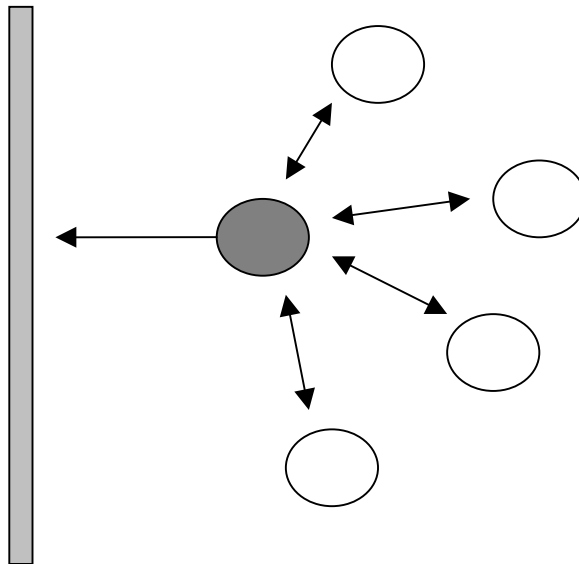


Figura 1.9. Forças atractivas entre as partículas de um gás

A pressão real é então igual à pressão ideal, menos um termo proporcional ao número de ‘encontros’ entre as partículas, isto é $(n/V)^2$:

$$p_{real} = p_{ideal} - an^2/V^2$$

em que a é uma constante para cada gás. Por outro lado, o volume efectivo disponível às partículas de gás é o volume total ocupado menos um termo dependente do volume intrínseco das moléculas do gás, i.é:

$$V_{ef} = V - nb$$

onde b é uma constante. Substituindo estes valores na equação dos gases perfeitos obtemos:

$$(p + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

Reorganizando a expressão em termos do volume molar obtemos:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

Esta equação é a equação de estado de van der Waals e foi a 1ª equação a entrar em linha de conta com as forças intermoleculares.

Princípio dos estados correspondentes

A equação de van der Waals conduz, para $T < T_c$, a isotérmicas próximas das experimentais. Vejamos uma figura mais detalhada das isotérmicas experimentais para o CO_2 , na proximidade do ponto crítico:

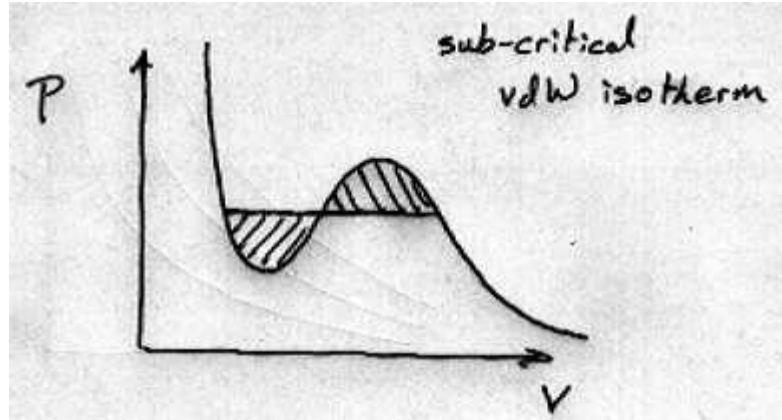


Figura 1.10. Isotérmicas experimentais para o CO_2 na proximidade do ponto crítico

O comportamento real pode comparar-se com o comportamento dado pela equação de van der Waals. A equação reproduz razoavelmente o comportamento real do gás. Contudo, para $T < T_c$ a equação tem um comportamento “anómalo” pois,

sendo cúbica no volume, apresenta na região bifásica (zona de equilíbrio líquido/vapor) três raízes para o volume. Uma é o volume molar do líquido a outra é o volume molar do gás e a terceira não tem significado físico. À medida que nos aproximamos de T_c o máximo e mínimo da curva aproximam-se, fundindo-se precisamente no ponto crítico. Na isotérmica crítica tanto a 1ª como a 2ª derivada são nulas (ponto de inflexão) pelo que podemos escrever, para um mole de gás:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Calculando estas derivadas a partir da equação de van der Waals obtemos:

$$p_c = \frac{RT_c}{V_c - b} - \frac{a}{V_c^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_c} = \frac{-RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_c} = \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4}$$

Resolvendo simultâneamente as três equações encontramos o valor de T_c , p_c e V_c em função de a e b , isto é:

$$V_c = 3b$$

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2}$$

A validade da equação de van der Waals pode ser testada calculando o valor do coeficiente de compressibilidade no ponto crítico, $z_c = p_c V_c / RT_c$. Substituindo as equações acima o valor obtido é $z_c = 0.375$. Este valor é muito aproximado ao valor apresentado por vários gases, confirmando assim a validade da equação de van der Waals.

Vejamos agora como podemos utilizar os resultados anteriores para comparar vários gases. Vamos definir um conjunto de variáveis reduzidas dadas por:

$$p_R = p/p_c \quad ; \quad T_R = T/T_c \quad ; \quad V_R = V/V_c$$

van der Waals esperava que diferentes gases com o mesmo volume reduzido e com a mesma temperatura reduzida exercessem a mesma pressão reduzida. Na realidade isto verifica-se pois entrando com os valores dos parâmetros reduzidos na equação de van der Waals e utilizando os valores de a e b em termos de p_c e T_c , obtemos:

$$p_R p_c = \frac{RT_R T_c}{V_R V_c - b} - \frac{a}{V_R^2 V_c^2}$$

$$\frac{ap_R}{27b^2} = \frac{8aT_R}{27b(3bV_R - b)} - \frac{a}{9b^2V_R^2}$$

e finalmente,

$$p_R = \frac{8T_R}{3V_R - 1} - \frac{3}{V_R^2}$$

A equação anterior é uma equação de estado universal, que não depende do tipo de gás. Assim, dois gases diferentes com os mesmos valores de T_R e p_R têm o mesmo V_R , dizendo-se que estão em estados correspondentes.

Uma consequência directa do princípio dos estados correspondentes é que o factor de compressibilidade é apenas função de T_R e p_R . A figura seguinte mostra o factor de compressibilidade em função de p_R , para vários T_R , e para diferentes moléculas:

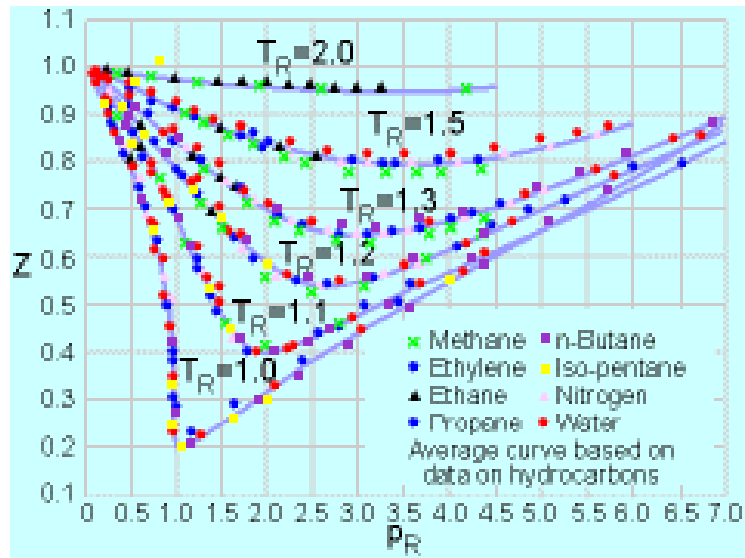


Figura 1.11. Factor de compressibilidade em função de variáveis reduzidas para vários gases

Podemos verificar que a universalidade se verifica. Esta, pode dizer-se, foi a maior contribuição de van der Waals para a Ciência dos fluidos. Conhecendo as constantes críticas podemos, para um dado gás calcular o valor de z e a partir do gráfico anterior obter o volume que o gás ocupa. Esta universalidade sofre alguns desvios para gases com moléculas muito polares. A importância do trabalho de van der Waals foi reconhecida de diversas formas, incluindo a edição de um selo comemorativo da atribuição do prémio Nobel.



Figura 1.12. Selo comemorativo da atribuição do prémio Nobel a Johannes Diderik van der Waals