

## Gases

1. Qual a equação de Van der Waals para o gás real e qual o significado de cada termo dessa equação?

**Resolução:**

Van der Waals verificou que o fato do gás real não se comportar como o gás ideal é devido a dois fatores:

- 1ª) o verdadeiro volume do gás é o volume disponível que pode ser ocupado pelas moléculas do gás; este volume corresponde à capacidade do recipiente (V) menos volume ocupado pelas moléculas do gás, supondo-se que o gás esteja submetido a uma pressão infinita;
- 2ª) a verdadeira pressão do gás é igual à pressão registrada no manômetro (P) somada à pressão interna do gás, que não é medida no manômetro, pois, resulta da colisão das moléculas entre si. A pressão registrada no manômetro corresponde somente às colisões das moléculas contra as paredes do recipiente.

Van der Waals introduziu dois termos de correção na equação do gás ideal ( $PV = nRT$ ) que permite a sua aplicação para o gás real com exatidão satisfatória. A equação  $PV = nRT$  com estes dois termos de correção chama-se equação de Van der Waals. Consideremos a equação do gás ideal para um mol de gás:  $PV = RT$ . Chamando b o covolume de um mol de gás, isto é, o volume ocupado por  $6,02 \times 10^{23}$  moléculas do gás, supondo a pressão infinita, o espaço disponível para as moléculas do gás será  $(V - b)$ . Van der Waals verificou que a pressão resultante dos choques intermoleculares é inversamente proporcional ao quadrado da capacidade do recipiente (V); chamando p essa pressão e sendo a a constante de proporcionalidade,  $p = a/V^2$ . Como a pressão P da equação  $PV = nRT$  é a pressão medida no manômetro, a pressão total do gás será  $(P + a/V^2)$ . Introduzindo-se estas correções, obtém-se a equação de Van der Waals

$$\left( P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

1 mol de gás

$$\left( P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT$$

n mol de gás

Consideremos um gás cuja pressão está tendendo para zero. Nessas condições, o número de moléculas do gás fica tão pequeno que os choques intermoleculares, praticamente, não ocorrem e com isso o valor de  $(P + a/V^2)$  tende para P; o número de moléculas sendo muito pequeno o covolume bn tende para zero e o valor de  $(V - nb)$  tende para V. Nessas condições a equação de Van der Waals se reduz à equação  $PV = nRT$ . Por isso, um gás real tende para o gás ideal quando sua pressão tende a zero.

2. (IME) A equação do gás ideal só pode ser aplicada para gases reais em determinadas condições especiais de temperatura e pressão. Na maioria dos casos práticos é necessário empregar uma outra equação, como a de Van der Waals.

Considere um mol do gás hipotético A contido num recipiente hermético de 1,1 litros a 27°C. Com auxílio da equação de Van der Waals, determine o erro cometido no cálculo da pressão total do recipiente quando se considera o gás A como ideal.

Dados:

constante universal dos gases:

$$R = 0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

constantes da equação de Van der Waals:

$$a = 1,21 \text{ atm} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$$

$$b = 0,10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Resolução:**

$$PV = nRT \rightarrow P \times 1,1 = 1 \times 0,082 \times 300 \therefore P = 22,36 \text{ atm.}$$

$$\text{Van der Waals} \rightarrow \left( P + \frac{1,21}{1,1^2} \right) (1,1 - 0,1) = 0,082 \times 300$$

$$(P + 1)(1) = 24,6 \therefore P = 23,6 \text{ atm.}$$

$$\text{Erro} = \frac{23,6 - 22,36}{23,6} = 0,053 = 5,3\% \text{ (Resposta)}$$

3. A 27°C, a energia cinética média do oxigênio é  $6,2 \times 10^{-21}$  J/molécula, e a velocidade média das moléculas é igual a 500 m/s. Calcule:
- a) a energia cinética média do hidrogênio a 27°C
  - b) a velocidade das moléculas de hidrogênio a 27°C
  - c) a energia cinética média do oxigênio a 327°C;
  - d) a energia cinética média do hidrogênio a 327°C;
  - e) a velocidade média das moléculas de oxigênio a 327°C;
  - f) a velocidade média das moléculas de hidrogênio a 327°C.
- (H = 1; O = 16.)

**Resolução:**

$$E_c \text{ do } O_2 \text{ a } 27^\circ\text{C} = 6,2 \times 10^{-21} \text{ J/molécula}$$

$$v \text{ do } O_2 \text{ a } 27^\circ\text{C} = 500 \text{ m/s}$$

- a) Mesma temperatura (27°C)

$$E_c \text{ do } O_2 = E_c \text{ do } H_2 = 6,2 \times 10^{-21} \text{ J/molécula}$$

- b) Mesma temperatura (27°C)

$$\frac{V_{O_2}}{V_{H_2}} = \sqrt{\frac{M_{H_2}}{M_{O_2}}} \therefore \frac{500 \text{ m/s}}{V_{H_2}} = \sqrt{\frac{2}{32}} = \sqrt{\frac{1}{16}}$$

$$\frac{500 \text{ m/s}}{V_{H_2}} = \frac{1}{4} \therefore v_{H_2} = 4 \times 500 \text{ m/s}$$

$$v_{H_2} = 2.000 \text{ m/s} = 2 \text{ km/s}$$

- c)  $E_c$  do  $O_2$  a 327°C (600 K)

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

$$\frac{6,2 \times 10^{-21} \text{ J/molécula}}{E_2} = \frac{300 \text{ K}}{600 \text{ K}}$$

$$E_c = \frac{6,2 \times 10^{-21} \text{ J/molécula} \times 600 \text{ K}}{300 \text{ K}}$$

$$E_c = 1,24 \times 10^{-20} \text{ J/molécula}$$

- d) Mesma temperatura (600 K)

$$E_c \text{ do } H_2 = E_c \text{ do } O_2 = 1,24 \times 10^{-20} \text{ J/molécula}$$

e) Velocidade média das moléculas de  $O_2$  a  $327^\circ C$  (600 K)

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

$$\frac{500 \text{ m/s}}{v_2} = \sqrt{\frac{300 \text{ K}}{600 \text{ K}}} \therefore \frac{500 \text{ m/s}}{v_2} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$v_2 = 500 \text{ m/s} \times \sqrt{2} = 500 \text{ m/s} \times 1,4 = 700 \text{ m/s}$$

f) Velocidade média das moléculas de  $H_2$  a  $327^\circ C$  (600 K)

$$\frac{v_1}{v_2} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}}$$

$$\frac{2 \text{ km/s}}{v_2} = \sqrt{\frac{300 \text{ K}}{600 \text{ K}}} \therefore \frac{2 \text{ km/s}}{v_2} = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$v_2 = 2 \text{ km/s} \times \sqrt{2} = 2 \text{ km/s} \times 1,4 = 2,8 \text{ km/s}$$

Note que, a uma mesma temperatura, gases diferentes têm a mesma energia cinética média, mas não a mesma velocidade média das moléculas. A uma mesma temperatura, as velocidades médias das moléculas são inversamente proporcionais às raízes quadradas das massas moleculares.

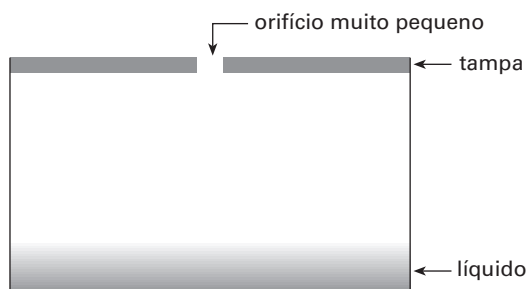
Note, ainda, que a energia cinética é diretamente proporcional à temperatura absoluta, mas a velocidade média das moléculas é diretamente proporcional à raiz quadrada da temperatura absoluta.

Resposta:

- a)  $6,2 \times 10^{-21}$  J/molécula
  - b) 2 km/s
  - c)  $1,24 \times 10^{-20}$  J/molécula
  - d)  $1,24 \times 10^{-20}$  J/molécula
  - e) 700 m/s
  - f) 2,8 km/s
4. (UNICAMP) Num frasco de 380 mL e massa 100,00 g foram colocados cerca de 5 g de uma substância líquida. O frasco foi fechado com uma tampa com um orifício muito pequeno. A seguir, foi levado a uma estufa regulada em  $107^\circ C$ , temperatura esta acima do ponto de ebulição da substância adicionada. Assim que não se percebeu mais líquido no interior do frasco, este foi retirado da estufa e deixado resfriar até a temperatura ambiente. Formou-se um pouco de líquido no fundo. Pesou-se o sistema e observou-se a massa de 101,85 g.
- a) Qual a quantidade do líquido, em mol, que sobrou no frasco?
  - b) Qual é a massa molar da substância do experimento?
  - c) A molécula da substância do experimento é constituída por apenas 1 átomo de carbono e mais 4 átomos iguais. Escreva a sua fórmula estrutural e o seu nome e explicita como procedeu para descobri-la. Dada a Tabela Periódica.

**Resolução:**

a) **Antes do Aquecimento**



volume do frasco = 380 mL = 0,38 L

massa do frasco = 100,00 g

massa da substância líquida = 5 g

massa total = 105 g

**Na temperatura de  $107^\circ C$**

massa total = 101,85

massa do vapor que saiu =  $105 - 101,85 = 3,15$  g

massa do vapor que restou =  $5 - 3,15 = 1,85$  g

temperatura absoluta =  $107 + 273 = 380$  K

volume do vapor = 0,38 L

Admitindo-se um comportamento ideal e  $P = 1 \text{ atm}$

$$PV = nRT \text{ ou } n = \frac{PV}{RT}$$

$$n = \frac{(1 \text{ atm})(0,38 \text{ L})}{(0,0820 \cdot \text{ atm} \cdot \text{ L} \cdot \text{ K}^{-1} \cdot \text{ mol}^{-1})(380 \text{ K})}$$

$$n = 0,012 \text{ mol} \quad (\text{Resposta a})$$

b)  $0,012 \text{ mol} \text{ ——— } 1,85 \text{ g}$

$1 \text{ mol} \text{ ——— } M$

$$M = \frac{(1 \text{ mol})(1,85 \text{ g})}{(0,012 \text{ mol})} = 154 \text{ g}$$

Massa molar =  $154 \text{ g/mol}$  (Resposta b)

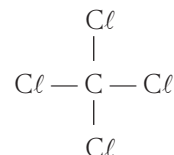
c) O líquido terá fórmula molecular geral =  $CX_4$

Pode-se escrever:

$$12 \text{ u} + 4(MA_X) = 154 \text{ u} \quad MA_X = \text{massa atômica de X}$$

Resolvendo:

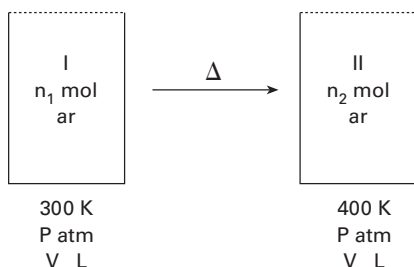
$$MA_X = 35,5 \text{ u} \therefore X = Cl \therefore CCl_4$$



Tetracloroeto de carbono  
(Resposta c)

5. (IME) Um recipiente de paredes rígidas, contendo apenas ar, aberto para a atmosfera, é aquecido de  $27^\circ\text{C}$  a  $127^\circ\text{C}$ . Calcule a porcentagem mássica de ar que saiu do recipiente, quando atingido o equilíbrio final.
- a) 79%  
b) 75%  
c) 30%  
d) 25%  
e) 21%

**Resolução:**



A % da massa de ar que saiu de I é igual a % do número de mol do ar que saiu de I

$$n_1 = \frac{PV}{300 R} \quad n_2 = \frac{PV}{400 R}$$

$$\% \text{ do número de mols que saiu de I} = \frac{\frac{PV}{300 R} - \frac{PV}{400 R}}{\frac{PV}{300 R}} = \frac{\frac{4PV}{1200 R} - \frac{3PV}{1200 R}}{\frac{PV}{300 R}} = \frac{\frac{PV}{1200 R}}{\frac{PV}{300 R}} = \frac{1}{4} = 25\%$$

(Resposta d)

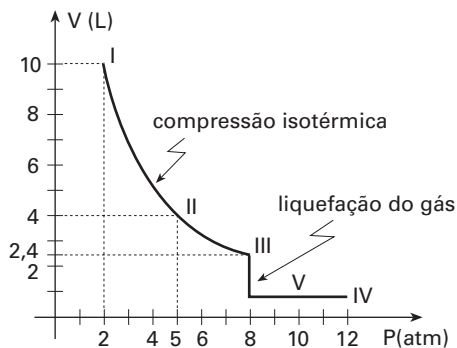
6. Foram obtidos os seguintes resultados medindo os volumes ocupados por uma massa fixa de amônia mantida à temperatura constante.

Estado	I	II	III	IV	V	VI
Pressão (atm)	2,0	5,0	8,0	8,1	10	12
Volume (L)	10	4,0	2,4	0,020	0,020	0,020

- a) Represente os dados da tabela num gráfico cartesiano  $V \times P$ .  
 b) Discuta a validade ou não da Lei de Boyle nessas transformações isotérmicas e justifique.

**Resolução:**

a)



- b) Na transformação (I)  $\rightarrow$  (II) a Lei de Boyle foi observada com exatidão, pois,  $2,0 \text{ atm} \times 10 \text{ L} = 4,0 \text{ atm} \times 5,0 \text{ L}$ . Na transformação II  $\rightarrow$  III houve um pequeno desvio na Lei de Boyle, pois  $4,0 \text{ atm} \times 5,0 \text{ L} = 8,0 \text{ atm} \times 2,4 \text{ L}$ , porque, à medida que a pressão aumenta o gás real se afasta do ideal. Acima de 8,0 atm há liquefação do gás e a Lei de Boyle não se aplica mais. O volume do líquido (0,020 L) praticamente não varia com a pressão.

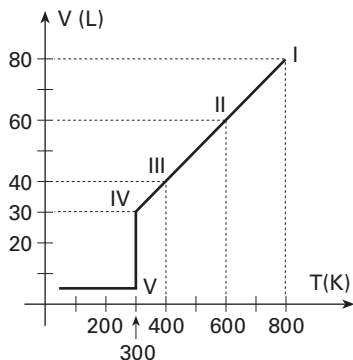
7. Foram obtidos os seguintes resultados medindo os volumes ocupados por uma massa fixa de um certo gás, mantido à pressão constante de 1,00 atm.

Estado	I	II	III	IV	V	VI
Volume (L)	80,0	60,0	39,6	29,4	0,050	0,050
Temperatura (K)	800	600	400	300	290	250

- a) Represente num gráfico cartesiano  $V \times T$  com os dados da tabela.  
 b) Discuta a validade ou não da Lei de Charles e Gay-Lussac nessas transformações isobáricas e justifique.

**Resolução:**

a)



- b) Na transformação I  $\rightarrow$  II a Lei de Charles e Gay-Lussac foi observada com exatidão pois  $\frac{80,0\text{L}}{800 \text{ K}} = \frac{60,0\text{L}}{600 \text{ K}}$ .

Na transformação (II)  $\rightarrow$  (III) houve um pequeno desvio nessa lei, pois,  $\frac{60,0\text{L}}{600 \text{ K}} \approx \frac{39,6\text{L}}{400 \text{ K}}$ , porque à medida

que a temperatura abaixa o gás real se afasta do ideal. O mesmo ocorre na transformação III  $\rightarrow$  IV. Abaixo de 300 K há liquefação do gás e a Lei de Charles e Gay-Lussac não se aplica mais. O volume do líquido praticamente não varia com o resfriamento.

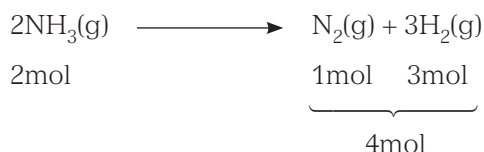
8. Um frasco fechado de volume constante, contém certa massa de um dado gás. Medindo-se a pressão desse gás em diferentes temperaturas foram obtidos os seguintes resultados:

Estado	I	II	III	IV	V	VI	VII
Pressão (atm)	0,300	0,400	0,500	0,900	1,40	1,60	1,80
Temperatura (K)	300	400	500	600	700	800	900

- Embora o volume gasoso tenha permanecido constante (frasco fechado) variou a relação P/T. Justifique.
- Qual dos gases poderia estar no frasco no início do experimento?
  - HI
  - CO<sub>2</sub>
  - NH<sub>3</sub>
  - SO<sub>2</sub>
  - He

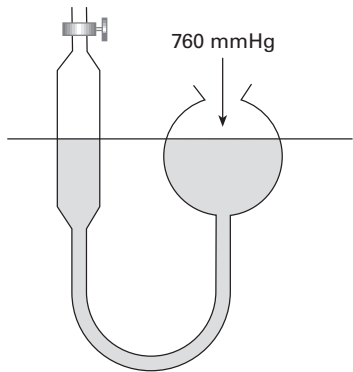
**Resolução:**

- O fato de variar P/T significa que há variação do número de mols do gás, embora sua massa permaneça constante. Entre 500 K e 700 K houve decomposição do gás e o número de mols dos produtos gasosos dobrou, porque o valor da relação P/T acima de 700 K é o dobro do valor entre 300 K e 500 K. A decomposição começou acima de 500 K e terminou a 700 K.
- Somente o NH<sub>3</sub> entre os gases citados, se decompõe produzindo uma quantidade em mol igual ao dobro do inicial.



Resposta: (c)

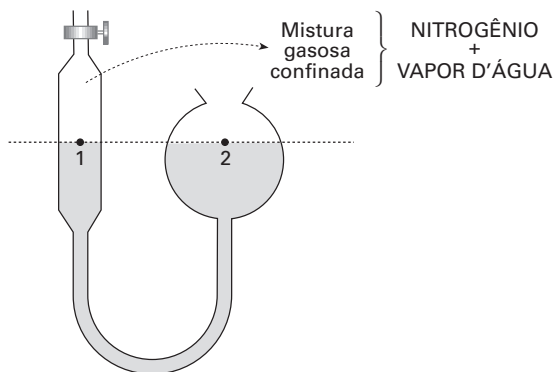
9. (ITA) No início de uma experiência a bureta do lado esquerdo da figura abaixo estava completamente cheia de água. Pela torneira da bureta foi admitido nitrogênio gasoso puro. Após a admissão do nitrogênio o nível de água na bureta ficou na mesma altura que no recipiente do lado direito da figura. A pressão ambiente externa era 760 mmHg e a temperatura era 25°C. Nesta temperatura a pressão de vapor da água é 24 mmHg.



Assinale a afirmação FALSA a respeito do volume gasoso dentro da bureta após o estabelecimento do equilíbrio:

- 736/760 das moléculas correspondem a N<sub>2</sub>.
- A pressão total é 784 mmHg.
- A pressão parcial do vapor de água é 24 mmHg.
- A pressão parcial do nitrogênio é 736 mmHg.
- A fração molecular das moléculas de água é 24/760.

**Resolução:**



A pressão no ponto 1 é a pressão total da mistura gasosa confinada e no ponto 2 é a pressão atmosférica 760 mmHg.

Como a pressão em 1 é igual a em 2, então:

$$P_{\text{TOTAL}} = 760 \text{ mmHg} \text{ alternativa (b) é incorreta.}$$

A pressão parcial do vapor d'água, de acordo com o enunciado é:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 24 \text{ mmHg} \quad \text{alternativa (c) correta}$$

Aplicando a lei de Dalton das pressões parciais:

$$P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{N}_2} = P_{\text{TOTAL}}$$

$$24 + P_{\text{N}_2} = 760$$

$$P_{\text{N}_2} = 736 \text{ mmHg} \quad \text{alternativa (d) correta}$$

Cálculo da fração molar do  $\text{N}_2$ :

$$X_{\text{N}_2} = \frac{P_{\text{N}_2}}{P_{\text{TOTAL}}} = \frac{736}{760}$$

Portanto 736/760 das moléculas presentes são de  $\text{N}_2$ . Alternativa a correta. Cálculo da fração molar da água:

$$X_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{TOTAL}}} = \frac{24}{760} \text{ alternativa e correta}$$

Resposta: (b)

10. (ITA) Uma cesta portando uma pessoa deve ser suspensa por meio de balões, sendo cada qual inflado com  $1 \text{ m}^3$  de hélio na temperatura local ( $27^\circ\text{C}$ ). Cada balão vazio com seus apetrechos pesa 1,0 N. São dadas a massa atômica do oxigênio  $A_{\text{O}} = 16$ , a do nitrogênio  $A_{\text{N}} = 14$ , a do hélio  $A_{\text{He}} = 4$  e a constante dos gases  $R = 0,082 \text{ atm L mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Considerando que o conjunto pessoa e cesta pesa 1000 N e que a atmosfera é composta de 30% de  $\text{O}_2$  e 70% de  $\text{N}_2$ , determine o número mínimo de balões necessários.

$$\text{Aceleração da gravidade} = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$$

$$\text{Massa molar do ar} = 29,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Resolução:

$$\text{Força peso (pessoa + cesta)} = 1000 \text{ N}$$

$$\text{Massa (pessoa + cesta)} = \frac{1000 \text{ N}}{10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}} = 100 \text{ kg}$$

$$\text{Força peso de cada balão vazio com seus apetrechos} = 1,0 \text{ N}$$

$$\text{Massa de cada balão com seus apetrechos} = \frac{1,0 \text{ N}}{10 \text{ ms}^{-2}} = 0,1 \text{ kg}$$

$$\text{Massa de } n \text{ balões vazios com seus apetrechos} = 0,1n \text{ kg}$$

$$\text{Massa de He em } n \text{ balões inflados} = \frac{PVM}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times n \cdot 10^3 \text{ L} \times 4 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300\text{K}} = 0,162n \text{ kg}$$

$$\text{Massa total de } n \text{ balões inflados} = (0,1n + 0,162n) = 0,262n \text{ kg}$$

$$\text{Massa total (pessoa + cesta + apetrechos + He)} = (100 + 0,262n) \text{ kg}$$

$$\text{Volume de (cesta + pessoa + apetrechos + He)} \cong V_{\text{He}} = n \text{ m}^3$$

$$\text{Densidade de (cesta + pessoa + apetrechos + He)} = \frac{(100 + 0,262n) \text{ kg}}{n \text{ m}^3}$$

Para o sistema (pessoa + cesta + apetrechos + He) subir no ar sua densidade deve ser menor que a do ar.

Massa molar do ar ( $30\%O_2 + 70\%N_2$ ) =  $0,3 \times 32 + 0,7 \times 28 = 29,2 \text{ g/mol}$

$$\text{Densidade do ar} = \frac{PM}{RT} = \frac{1 \text{ atm} \times 29,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 300 \text{ K}} = 1,19 \text{ g/L} = 1,19 \text{ kg/m}^3$$

Quando a densidade do ar iguala à do sistema (pessoa + ...) temos:

$$\frac{100 + 0,262n}{n} = 1,19 \therefore n = 107,8$$

O número mínimo de balões necessários para o sistema subir na atmosfera é 108.