Programa ICTP-SAIFR de Introdução à Física para Participação em Olimpíadas

Gases Ideais: Misturas e Dissociação

São Paulo | 28 de Junho de 2024.

Resumo

Estas notas foram criadas por William G C Oropesa, responsável do Programa ICTP-SAIFR de Introdução à Física para Participação em Olimpíadas (Núcleo IFT-UNESP).

As mistura de gases são objeto de estudo da termodinâmica. Quando os deferentes componentes da mistura são gases ideais, então podemos utilizar a equação de Clapeyron junto com a lei de Dalton para estudar o comportamento das mesmas. Nos primeiros exemplos estudaremos misturas que estão num recipiente que apresenta uma membrana porosa. Geralmente quando um recipiente tem algum gás composto de moléculas complexas, dependendo da temperatura do sistema as moléculas do gás podem-se dissociar em moléculas mais simples. Tais misturas de moléculas simples e complexas pode será estudada nos problemas exemplos finais destas notas.

Vejamos, mediante simples exemplos resoltos, como podemos utilizar esses conceitos na solução de problemas de física.

Exemplo 1. Um recipiente é dividido em duas partes iguais por uma divisória fixa semipermeável. Uma mistura de argônio e hidrogênio foi introduzida na primeira metade do recipiente à pressão $P = 1.5 \cdot 10^5$ Pa e um vácuo foi criado na segunda metade. Somente o hidrogênio pode se difundir através da divisória. Terminado o processo de difusão, a pressão na primeira metade passa a ser igual a $P' = 10^5$ Pa. Durante o processo a temperatura permaneceu constante. Determine a relação entre as massas de argônio e hidrogênio na mistura que foi inicialmente introduzida na primeira metade do recipiente.

Solução: Primeiramente temos que entender que uma divisória (ou membrana) semipermeável permite o passo de algumas substâncias e não de outras. Por exemplo, a água pode passar através de certas películas de origem animal, mas o açúcar e outras substâncias orgânicas com moléculas maiores não passam. Existem películas poliméricos que são permeáveis ao gelo e impermeáveis ao hidrogênio. Alguns metais, como o paládio, são permeáveis apenas ao hidrogênio e impermeáveis a outros gases.

Quando em ambos os lados da divisória semipermeável é estabelecida (com igualdade das temperaturas) a igualdade das pressões da substância que passa por ele, os fluxos de gás em ambos os lados são igualados e é estabelecido o equilíbrio dinâmico. Os outros gases não passam pela divisória, pelo tanto, as pressões parciais e totais em ambos os lados da divisória podem ser diferentes.

Bom, agora retomemos nosso problema. Sejam m_1 e m_2 as massas de argônio e hidrogênio, respectivamente, inicialmente introduzidas. Antes da difusão temos que pela lei de Dalton (na primeira metade)

$$P = P_1 + P_2 = \frac{RT}{V}\left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{\mu_2}\right). \tag{1}$$

Após terminada a difusão temos que

$$P' = P_1' + P_2' = \frac{RT}{V}\left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2'}{\mu_2}\right), \tag{2}$$

onde m_2' é a massa de hidrogênio na primeira metade após a difusão. Como foi comentado acima, no final da difusão, o gás que passa pela divisória termina com igual pressão em ambos os lados, então como o processo é isotérmico e ambos os lados da divisória são iguais, obtemos que m_2' também será a massa de hidrogênio na segunda matade. Pela lei de conservação da massa temos que $m_2 = m_2' + m_2' = 2m_2'$, então a equação (2) pode ser escrita como

$$P' = P_1' + P_2' = \frac{RT}{V}\left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{2\mu_2}\right). \tag{3}$$

Finalmente utilizando as equações (1) e (3), obtemos

$$\frac{P}{P'} = \frac{\dfrac{m_1}{\mu_1} + \dfrac{m_2}{\mu_2}}{\dfrac{m_1}{\mu_1} + \dfrac{m_2}{2\mu_2}} = \frac{2\left(\mu_2 m_1 + \mu_1 m_2\right)}{2\mu_2 m_1 + \mu_1 m_2} = \frac{2\left(\mu_2 \kappa + \mu_1\right)}{2\mu_2 \kappa + \mu_1}, \tag{4}$$

onde $\kappa = m_1/m_2$. Utilizando algumas transformações algébricas obtemos que

$$\kappa = \frac{\mu_1}{2\mu_2}\left(\frac{2P' - P}{P - P'}\right) \approx 10. \tag{5}$$

Exemplo 2. Um recipiente de volume $V = 2$ dm^3 esta dividido em duas partes iguais por uma membrana semipermeável fixa. Na primeira metade foi introduzida uma mistura de $m_1 = 20$ g de argônio e $m_2 = 2$ g de hidrogênio e um vácuo foi criado na segunda metade. Somente o hidrogênio pode se difundir através da membrana. Qual será a pressão na primeira metade após o processo de difusão? Durante o processo a temperatura foi $t = 20$ °C.

Solução: Vamos achar a massa de hidrogênio que ficará em ambas as metades do recipiente após a difusão. Como ambas as metades tem o mesmo volume $V/2$ e a pressão é a mesma após a difusão (além de não variar a temperatura), é claro que a massa em cada metade do recipiente é igual a $m_2/2$. Então a pressão na primeira metade é igual a pressão P_1 criada pelo argônio mais a pressão P_2 criada pelo hidrogênio (lei de Dalton), ou seja

$$P = P_1 + P_2 = \frac{2RT}{V}\left(\frac{m_1}{\mu_1} + \frac{m_2}{2\mu_2}\right) \approx 2.4 \cdot 10^5 \text{ Pa}. \tag{6}$$

Exemplo 3. Massas iguais de hidrogênio e hélio foram introduzidas num recipiente de capacidade V_1, separado de outro recipiente, de capacidade V_2, no qual foi criado um vácuo, por uma membrana semipermeável fixa que apenas permite a passagem livre das moléculas de hidrogênio. Depois que o equilíbrio foi estabelecido, a pressão no primeiro recipiente caiu duas vezes. Determine a relação V_1/V_2, se todo o processo for isotérmico.

Solução: Vamos considerar que m_{H_2} é a massa de hidrogênio inicial. Logo da difusão certa massa m_x passa ao recipiente de volume V_2 atá que as pressões de hidrogênio em ambos os recipientes é igualado. Neste ponto temos que

$$\frac{m_x RT}{\mu_{\mathrm{H}_2} V_2} = \frac{(m_{\mathrm{H}_2} - m_x)RT}{\mu_{\mathrm{H}_2} V_1} \quad \Rightarrow \quad \frac{m_x}{V_2} = \frac{m_{\mathrm{H}_2} - m_x}{V_1}, \tag{7}$$

ou seja que a massa de hidrogênio que fico no primeiro recipiente é

$$m_{\mathrm{H}_2} - m_x = m_{\mathrm{H}_2} - m_{\mathrm{H}_2} \cdot \frac{V_2}{V_1 + V_2} = m_{\mathrm{H}_2}\left(1 - \frac{V_2}{V_1 + V_2}\right) = m_{\mathrm{H}_2} \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2}. \tag{8}$$

A pressão no primeiro recipiente antes da difusão é dada pela lei de Dalton

$$P = P_{\mathrm{He}} + P_{\mathrm{H}_2} = \frac{RT}{V_1}\left(\frac{m_{\mathrm{He}}}{\mu_{\mathrm{He}}} + \frac{m_{\mathrm{H}_2}}{\mu_{\mathrm{H}_2}}\right). \tag{9}$$

Após a difusão temos

$$P' = P_{\mathrm{He}} + P'_{\mathrm{H}_2} = \frac{RT}{V_1}\left(\frac{m_{\mathrm{He}}}{\mu_{\mathrm{He}}} + \frac{m_{\mathrm{H}_2} - m_x}{\mu_{\mathrm{H}_2}}\right), \tag{10}$$

ou seja que

$$P' = \frac{RT}{V_1}\left(\frac{m_{\mathrm{He}}}{\mu_{\mathrm{He}}} + \frac{m_{\mathrm{H}_2}}{\mu_{\mathrm{H}_2}} \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2}\right). \tag{11}$$

Neste sistema conhecemos que $m_{\mathrm{H}_2} = m_{\mathrm{He}}$, também que $P = 2P'$, então utilizando as equações anteriores obtemos que

$$\frac{1}{\mu_{\mathrm{He}}} + \frac{1}{\mu_{\mathrm{H}_2}} = \frac{2}{\mu_{\mathrm{He}}} + \frac{2}{\mu_{\mathrm{H}_2}} \cdot \frac{V_1}{V_1 + V_2}, \tag{12}$$

ou seja que

$$\frac{\mu_{\mathrm{H}_2}}{\mu_{\mathrm{He}}} = 1 - \frac{2V_1}{V_1 + V_2} = \frac{V_2 - V_1}{V_1 + V_2} = \frac{1 - V_1/V_2}{V_1/V_2 + 1}, \tag{13}$$

de onde

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\mu_{\mathrm{He}} - \mu_{\mathrm{H}_2}}{\mu_{\mathrm{He}} + \mu_{\mathrm{H}_2}} \approx \frac{1}{3}. \tag{14}$$

Exemplo 4. Um cilindro é dividido em duas partes por um pistão, bom condutor de calor. No instante inicial, à direita do pistão há $m_{\mathrm{O}_2} = 32$ g de oxigênio e à esquerda, uma mistura de hélio e hidrogênio. O pistão, que nessas condições fica no meio do cilindro, é impermeável ao hidrogênio e ao oxigênio, mas permeável ao hélio. A difusão do hélio começa através do pistão e, como resultado, ele começa a se mover e, finalmente, fica localizado a uma distância igual a 1/4 do comprimento do cilindro (medido a partir da parte inferior esquerda). Determine a massa de hélio e hidrogênio no cilindro. Como foi difundido o hélio pelo cilindro?

Solução: Seja que $V = S(4l)$ é o volume do cilindro, onde S é a seção do cilindro e $4l$ o seu comprimento. Vamos charmar m_{He} e $m_{\mathrm{H_2}}$ são as massas iniciais de hidrogênio e hélio respetivamente. É claro que no final do processo difusivo, as pressões parciais do hélio em ambos os lados do cilindro são iguais, ou seja

$$\frac{m_e RT}{\mu_{\mathrm{He}} V_e} = \frac{(m_{\mathrm{He}} - m_e)RT}{\mu_{\mathrm{He}} V_d} \quad \text{onde} \quad \frac{V_e}{V_d} = \frac{1}{3}, \tag{15}$$

onde m_e é a massa de hélio que ficou na parte esquerda do cilindro e $m_d = m_{\mathrm{He}} - m_e$ a massa que passou à parte direita. Pelas equações anteriores temos que $3m_e = m_{\mathrm{He}} - m_e$, ou seja $m_e = m_{\mathrm{He}}/4$ e $m_d = 3m_{\mathrm{He}}/4$.

Agora, utilizando a lei de Dalton podemos concluir que as pressões de oxigênio e hidrogênio também tem que ser iguais no fim da difusão. Ou seja

$$\frac{m_{\mathrm{H_2}} RT}{\mu_{\mathrm{H_2}} V_e} = \frac{m_{\mathrm{O_2}} RT}{\mu_{\mathrm{O_2}} V_d} \quad \Rightarrow \quad \frac{m_{\mathrm{O_2}}}{m_{\mathrm{H_2}}} = \frac{3\mu_{\mathrm{O_2}}}{\mu_{\mathrm{H_2}}} \quad \Rightarrow \quad m_{\mathrm{H_2}} = \frac{\mu_{\mathrm{H_2}}}{3\mu_{\mathrm{O_2}}} m_{\mathrm{O_2}}. \tag{16}$$

Aparentemente só precisamos achar m_{He}, mas parece que o problema não tem informação suficiente para achar essa grandeza. De fato não temos informação suficiente, mas podemos considerar que o processo difusivo, a temperatura constante, foi lento, tão lento que em cada posição o sistema pode ser considerado em equilíbrio. Um processo com essas características é chamado de quase-estático. Então no instante inicial temos que

$$\frac{m_{\mathrm{O_2}}}{\mu_{\mathrm{O_2}}} = \frac{m_{\mathrm{H_2}}}{\mu_{\mathrm{H_2}}} + \frac{m_{\mathrm{He}}}{\mu_{\mathrm{He}}}, \tag{17}$$

onde obtemos

$$\frac{m_{\mathrm{He}}}{\mu_{\mathrm{He}}} = \frac{m_{\mathrm{O_2}}}{\mu_{\mathrm{O_2}}} - \frac{m_{\mathrm{O_2}}}{3\mu_{\mathrm{O_2}}} = \frac{2m_{\mathrm{O_2}}}{3\mu_{\mathrm{O_2}}} \quad \Rightarrow \quad m_{\mathrm{He}} = \frac{2\mu_{\mathrm{He}}}{3\mu_{\mathrm{O_2}}} m_{\mathrm{O_2}}. \tag{18}$$

Desta forma conseguimos solucionar el problema, utilizando a condição de processo quase-estático.

Exemplo 5. Uma certa massa de hidrogênio ocupa o volume $V_1 = 1$ m^3 à pressão $P_1 = 2{\cdot}10^5$ Pa e na temperatura $T_1 = 250$ K. Que pressão P_2 terá essa mesma massa de hidrogênio na temperatura $T_2 = 5000$ K no volume $V_2 = 10$ m^3 se a uma temperatura tão alta as moléculas de hidrogênio se dissociam completamente em átomos?

Solução: Inicialmente, a equação de Clapeyron pode ser escrita em função do numero $N_{\mathrm{H_2}}$ de moléculas de H_2 e da constante $k_B = R/N_A$ de Boltzmann, N_A é o número de Avogadro.

$$P_1 V_1 = N_{\mathrm{H_2}} k_B T_1 \quad \Rightarrow \quad N_{\mathrm{H_2}} = \frac{P_1 V_1}{k_B T_1}. \tag{19}$$

Após a dissociação, cada molécula de H_2 vai gerar dois átomos de H, então teremos que $N_{\mathrm{H}} = 2N_{\mathrm{H_2}}$. Finalmente utilizando a equação de clapeyron obtemos

$$P_2 V_2 = N_{\mathrm{H}} k_B T_2 \quad \Rightarrow \quad P_2 V_2 = 2N_{\mathrm{H_2}} k_B T_2 \quad \Rightarrow \quad P_2 V_2 = 2\left(\frac{P_1 V_1}{k_B T_1}\right) k_B T_2, \tag{20}$$

ou seja que

$$P_2 = \frac{2V_1T_2P_2}{V_2T_1} = 8 \cdot 10^5 \text{ Pa}. \tag{21}$$

Exemplo 6. Em um recipiente, cuja capacidade é $V = 0,5$ dm^3, há $m = 1$ g de iodo I_2 no vapor estado. Na temperatura $t = 1000°$C a pressão do recipiente acabou sendo $P = 9,33 \cdot 10^5$ Pa. Encontre o grau de dissociação das moléculas de iodo I_2 em átomos de iodo I sob essas condições. A massa molar de I_2 é $\mu = 254$ g/mol.

Solução: Primeiro temos que entender o que é o grau de dissociação. Bom ..., chamamos grau de dissociação à relação entre o número de moléculas dissociadas e o número total de moléculas antes da dissociação. Agora que conhecemos o conceito podemos resolver o problema.

Suponha que não existe dissociação nas moléculas de I_2, então a pressão no recipiente é

$$P_0 = \frac{mRT}{\mu V}. \tag{22}$$

Agora, se o grau de dissociação do I_2 for α, teremos uma mistura de moléculas de iodo I_2 e iodo elemental I, então a pressão da mistura pode ser achada utilizando a lei de Dalton, ou seja

$$P = 2\alpha\frac{mRT}{\mu V} + (1-\alpha)\frac{mRT}{\mu V} = 2\alpha P_0 + (1-\alpha)P_0, \tag{23}$$

ou seja que,

$$\alpha = 1 - \frac{P}{P_0} = 0.12, \tag{24}$$

o que significa que $\alpha = 12\%$.

Exemplo 7. Em um recipiente, cuja capacidade é $V = 1$ dm^3, há $m = 0,2$ g de dióxido de carbono. Na temperatura $T = 2600$ K uma certa parte das moléculas de CO_2 se dissociam em moléculas de óxido de carbono e oxigênio: $2CO_2 \rightleftarrows 2CO + O_2$. Com isso a pressão no recipiente passa a ser $P = 108$ kPa. Encontre o grau de dissociação de CO_2 sob estas condições.

Solução: Se não existe dissociação do CO_2 a pressão no recipiente seria

$$P_0 = \frac{mRT}{\mu V}, \tag{25}$$

onde $\mu = 44$ g/mol é a massa molecular do CO_2. Por cada dois moléculas de CO_2 dissociada aparecem duas moléculas de CO e uma molécula de O_2. Se o grau de dissociação do CO_2 é α, o recipiente vai ter $\eta_{CO_2} = (1-\alpha)m/\mu$ moléculas de CO_2, $\eta_{CO} = \alpha m/\mu$ moléculas de CO e $\eta_{O_2} = \alpha m/2\mu$ moléculas de O_2. Aplicando a lei de Dalton para a mistura de gases obtemos

$$P = (1-\alpha)\frac{mRT}{\mu V} + \alpha\frac{mRT}{\mu V} + \frac{\alpha}{2}\frac{mRT}{\mu V} = \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)P_0, \tag{26}$$

ou seja que

$$\alpha = 2\left(\frac{P}{P_0} - 1\right) = 0.2, \tag{27}$$

ou seja $\alpha = 20\%$.