Química-Física I
Aula 04

- **Teoria Cinética de Gases (Parte 3)**

I. Propriedades dos Gases

- **Tópico 1: Gases Perfeitos**
- **Tópico 2: Teoria Cinética de Gases (Parte 3)**
- **Tópico 3: Gás Real**

7. Velocidade Média e Velocidade Mais Provável

Vimos que em Teoria Cinética de Gases usa-se frequentemente a raíz quadrada da média do quadrado das velocidades (do inglês *root mean square*), v_{rms}, como medida da velocidade das moléculas de um gás (equação 2.18):

$$\boxed{v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}} \qquad (2.18)$$

A distribuição de Maxwell permite calcular duas outras medidas de velocidade. A velocidade média, $\overline{v}$:

$$\boxed{\overline{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}} \qquad (2.26)$$

e a velocidade mais provável, v_{mp}:

$$\boxed{v_{mp} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}} \qquad (2.27)$$

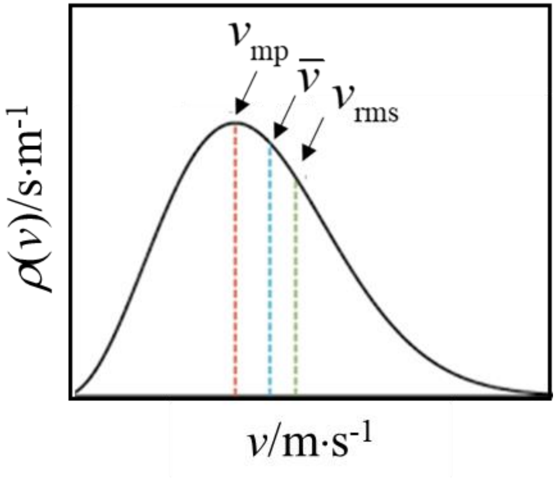

Figura 3.4. Distribuição de Maxwell ilustrando a relação entre velocidade mais provável, v_{mp}, velocidade média, $\overline{v}$, e raíz quadrada da média do quadrado das velocidades, v_{rms},

As três expressões apenas diferem de uma constante pelo que qualquer dos tipos de velocidades tem a mesma tendência de variação. Como $3 > 8/\pi > 2$ conclui-se que:

$$v_{rms} > \overline{v} > v_{mp}$$

Esta relação está ilustrada na Figura 3.4. Como seria de esperar, uma vez que a distribuição de Maxwell é uma função de probabilidade, a velocidade mais provável, v_{mp}, corresponde ao ponto máximo.

8. Colisões Moleculares

As colisões moleculares podem ser caracterizadas em termos de duas gradezas: o percurso livre médio (λ) e a frequência de colisão (Z).

O percurso livre médio (λ) corresponde à distância que uma molécula percorre em média entre duas colisões.

Nos líquidos o valor de λ é inferior ao diâmetro molecular, d, porque as moléculas estão muito próximas e basta que se movam uma fração do seu diâmetro para colidirem com moléculas vizinhas. Porém, nos gases, λ pode corresponder a centenas de diâmetros moleculares. Tipicamente, se o diâmetro de uma molécula constituinte de um gás que se encontra à temperatura e pressão ambientes for equiparado ao de uma bola de ténis ($d \sim 6.5$ cm), o percurso livre médio é equivalente ao comprimento de um campo de ténis ($\lambda \sim 24$ m), sendo $\lambda/d \sim 369$. Este exemplo indica que nos gases que nos rodeiam as moléculas estão separadas por grandes distâncias, quando comparadas com o seu diâmetro. É, assim, uma boa aproximação encará-las como pontuais, tal como postulado pela Teoria Cinética de Gases. É possível demonstrar que:

$$\boxed{\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}N_A \sigma p}} \qquad (2.28)$$

$$\boxed{\sigma = \pi d^2} \qquad (2.29)$$

onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta, N_A o número de Avogadro, p a pressão e σ a secção eficaz de colisão. Esta corresponde à area que uma molécula apresenta a outra numa colisão (Figura 3.5). Pode concluir-se da equação (2.28) que:

- $\lambda \propto 1/p \Rightarrow \lambda$ diminui quando a pressão aumenta (quando p aumenta as moléculas ficam mais próximas).
- $\lambda \propto 1/\sigma \Rightarrow \lambda$ diminui quando σ aumenta (quanto maior σ maior a molécula).
- λ aumenta com T porque a equação dos gases perfeitos mostra que para p e n constantes um aumento de T corresponde a um aumento de volume (moléculas mais afastadas.

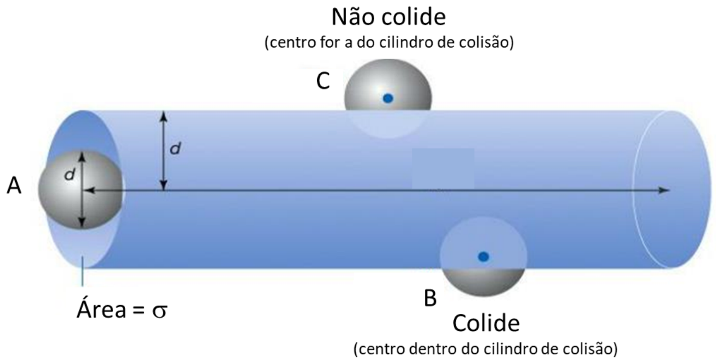

Figura 3.5. A seccção eficaz de colisão, σ, corresponde à área da base do cilindro: $\sigma = \pi d^2$. Colidem com a molécula de referência, A, todas as moléculas cujo centro estiver situado no interior do cilindro de colisão.

A frequência de colisão (z) corresponde ao número médio de colisões por unidade de tempo. O seu inverso, $1/z$, corresponde ao tempo de voo (t), ou seja, o tempo médio que decorre entre duas colisões. Assim, por exemplo se as moléculas de uma gás realizarem em media 10 colisões por segundo, então $z = 10\ s^{-1}$, $t = 0.1$ s.

Para encontrar uma expressão para a frequência da colisão é necessário ter em conta a velocidade média relativa ($\bar{v}_{rel}$), e não apenas a velocidade media ($\bar{v}$), de duas moléculas em rota de colisão. De facto, quando uma molécula se desloca em direção a outra, esta não está estacionária, deslocando-se também com igual velocidade media ($\bar{v}$). A relação entre $\bar{v}$ *e* $\bar{v}_{rel}$ pode ser obtida substituindo na equação (2.26) a massa molar de uma molécula, pela massa molar reduzida de um par de moléculas, μ:

$$\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}} \qquad (2.30)$$

sendo μ dada por:

$$\mu = \frac{M_{\text{A}} M_{\text{B}}}{M_{\text{A}} + M_{\text{B}}} \qquad (2.31)$$

Para um gás constituído por moléculas iguais $M_A = M_B = M$, consequentemente:

$$\mu = \frac{M^2}{2M} = \frac{1}{2}M \qquad (2.32)$$

Substituindo (2.32) em (2.30) obtém-se:

$$\bar{v}_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{16RT}{\pi M}} = \sqrt{2}\bar{v} \qquad (2.33)$$

Atendendo às definições acima mencionadas é fácil concluir que $\bar{v}_{rel}$, l e z estão relacionados através de:

$$\bar{v}_{\text{rel}} = \frac{\text{distância média percorrida entre colisões}}{\text{tempo de voo entre colisões}} = \frac{\lambda}{t} = \frac{\lambda}{1/z} \qquad (2.34)$$

Da equação (2.34) conclui-se que:

$$z = \frac{\bar{v}_{\mathrm{rel}}}{\lambda} \qquad (2.35)$$

Atendendo às equações (2.28) e (2.33) e a que $\bar{v} = \sqrt{8RT/(\pi M)}$ (equação 2.26) vem:

$$z = \frac{\sqrt{2}\bar{v}}{\dfrac{RT}{\sqrt{2}N_{\mathrm{A}}\sigma p}} = \frac{2N_{\mathrm{A}}\sigma p}{RT}\bar{v}$$

$$\boxed{z = \frac{2N_{\mathrm{A}}\sigma p}{RT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}} \qquad (2.36)$$

A equação (2.36) mostra que:

- $z \propto p \Rightarrow z$ aumenta quando a pressão aumenta (quando p aumenta as moléculas ficam mais próximas e há mais colisões).
- $z \propto \bar{v} \Rightarrow z$ aumenta quando a velocidade media das moléculas aumenta.
- $z \propto 1/M \Rightarrow z$ diminui quando a massa molar aumenta. Moléculas com maior massa movem-se mais lentamente ($\bar{v} \propto 1/M$, equação 2.26) e colidem menos frequentemente.
- $z \propto \sigma \Rightarrow z$ aumenta quando a a secção eficaz de colisão aumenta (quanto maior σ maior a probabilidade de ocorrer uma colisão quando uma molécula se desloca em direção a outra (maior o volume varrido por uma molécula no seu deslocamento).

Como se pode ver, estas conclusões são consistentes com as obtidas para λ com base na equação (2.28)

- z diminui quando T aumenta, porque a equação dos gases perfeitos mostra que para p e n constantes um aumento de T corresponde a um aumento de volume (moléculas mais afastadas).

Problema 1B.2 (p. 16)

Calcule v_{rms}, $\bar{v}$ e v_{mp} para a molécula de H_2 *a* 25 ºC

R = 8.314 J·K^{-1}·mol^{-1}
t = 25 ºC $\Rightarrow$ T = 298.15 K
M = 2×1.008 g·mol^{-1} ≡ 2.016×10^{-3} kg·mol^{-1}

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

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3\times(8.3145)\times(298.15)}{(2.016\times10^{-3})}} = 1921\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{2\times(8.3145)\times(298.15)}{(2.016\times10^{-3})}} = 1568\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{8\times(8.3145)\times(298.15)}{(3.1416)\times(2.016\times10^{-3})}} = 1770\ \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

Problema 1B.3 (p. 16)

Calcule a razão entre as velocidades médias, $\bar{v}$,das moléculas de um gás a 0ºC e 25ºC. O valor seria idêntico se o cálculo tivesse sido baseado em v_{rms}?

A velocidade média, $\bar{v}$, é dada por:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

Atendendo a que apenas há variação de temperatura (o gás é o mesmo, logo M é constante) conclui-se que:

t_1 = 0 ºC $\Rightarrow$ T = 273.15 K
t_2 = 25 ºC $\Rightarrow$ T = 298.15 K

$$\frac{\bar{v}_{0\text{ºC}}}{\bar{v}_{25\text{ºC}}} = \sqrt{\frac{T_1}{T_2}} = \sqrt{\frac{273.15}{298.15}} = 0.957$$

Uma vez que:

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

embora $v_{\text{rms}} \neq \bar{v}$ as razões das duas velocidade são idênticas

$$\frac{\bar{v}_{0\text{ºC}}}{\bar{v}_{25\text{ºC}}} = \frac{v_{\text{rms}}^{0\text{ ºC}}}{v_{\text{rms}}^{25\text{ ºC}}}$$

Problema 1B.5 (p. 21)

Considere o gás Cl_2 à temperatura de 25ºC e 1 bar de pressão.

(a) Calcule a velocidade média ($\bar{v}$), o percurso livre médio (λ) e a frequência de colisão (Z) das moléculas de Cl_2.

(b) Quantas vezes o percurso livre médio é superior ao diâmetro da molécula Cl_2?

Admita que $\sigma(Cl_2) = 0.93\ nm^2$.

$R = 8.314\ J{\cdot}K^{-1}{\cdot}mol^{-1}$

$t = 25\ ºC \Rightarrow T = 298.15\ K$

$p = 1\ bar = 10^5\ Pa$

$M = 2\times35.453\ g{\cdot}mol^{-1} \equiv 7.091\times10^{-2}\ kg{\cdot}mol^{-1}$

$\sigma = 0.93\ nm^2 \equiv 9.3\times10^{-19}\ m^2$

Logo:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8\times(8.3145)\times(298.15)}{3.1416\times(7.091\times10^{-2})}} = 298\ \mathrm{m\cdot s^{-1}}$$

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}N_A\sigma p}$$

$$= \frac{(8.3145)\times(298.15)}{\sqrt{2}\times(6.022\times10^{23})\times(9.3\times10^{-19})\times(1\times10^5)}$$

$= 3.13\times10^{-8}\ m$

$$z = \frac{2N_A\sigma p\bar{v}}{RT}$$

$$= \frac{2\times(6.022\times10^{23})\times(9.3\times10^{-19})\times(1\times10^5)\times(298)}{(8.3145)\times(298.15)}$$

$= 1.35\times10^{10}\ s^{-1}$

$$d = \sqrt{\frac{\sigma}{\pi}} = 5.44\times10^{-10}\ \mathrm{m}$$

$$\frac{\lambda}{d} = \frac{3.13\times10^{-8}}{5.44\times10^{-10}} = 58$$

Conclui-se, assim que, à temperatura e pressão ambiente, as moléculas de Cl_2:

- Movem-se a uma grande velocidade ($298\ m{\cdot}s^{-1} \equiv 1073\ km{\cdot}h^{-1}$).
- Percorrem uma grande distância entre colisões, quando comparada com o seu diâmetro, $(\lambda/d) = 58$
- Colidem com grande frequência (1.35×10^{10} colisões por segundo).

O efeito de M pode ser aproximadamente avaliado, comparando o valor de v_{rms} calculado para H_2 no problema 1B.2 com o valor de $\bar{v}$ agora obtido.

Problema 1B7 (p. 34)

Qual o número de colisões efetuadas por um átomo de Argon, com secção eficaz de colisão σ(Ar) = 0.36 nm^2, no intervalo de tempo Δt = 1 s à temperatura de 25ºC e `ss seguintes pressões, p:

(a) p = 10 bar; (b) p = 100 kPa; (c) p = 1 Pa.

R = 8.314 J·K^{-1}·mol^{-1}

t = 25 ºC $\Rightarrow$ T = 298.15 K

p = 1 bar = 10^5 Pa

Δt = 1 s

M = 39.95 g·mol^{-1}

$\equiv$ 0.03995×10^{-2} kg·mol^{-1}

σ = 0.36 nm^2 $\equiv$ 3.6×10^{-19} m^2

O número de colisões, N, realizadas pelo átomo de Ar é dado por:

$N = \mathrm{z}\Delta t$

onde Z é a frequência de colisão (s^{-1}). Vimos que esta é dada por:

$$z = \frac{2N_\mathrm{A}\sigma p}{RT}\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = 2N_\mathrm{A}\sigma p\sqrt{\frac{8}{\pi RTM}}$$

onde N_A é o número de Avogadro, σ a secção eficaz de colisão, p a pressão, R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e M a massa molar. Logo, o valor de N correspondente a cada pressão vem dado por:

(a) p = 10 bar =1×10^6 Pa; Δt = 1s

$$N = 2\times(6.022\times10^{23})\times(3.6\times10^{-19})\times(1\times10^{6})\times$$
$$\times\sqrt{\frac{8}{(3.1416)\times(8.3145)\times(298.15)\times(3.995\times10^{-2})}}\times(1)$$

N = 6.95×10^{10} colisões

(b) p = 100 kPa =1×10^5 Pa; Δt = 1s

N = 6.95×10^9 colisões

(c) p = 1 Pa; Δt = 1s

N = 6.95×10^4 colisões