

QF531 - Físico-Química II

Leandro Martínez

leandro@iqm.unicamp.br

Velocidade relativa média e frequência de colisões

Como argumentamos em aula, o número de colisões por unidade de tempo em um gás ideal é dado por

$$\frac{Z}{\Delta t} = \rho \sigma \langle v_{rel} \rangle \quad (1)$$

onde ρ é a densidade do gás, σ é a seção de choque das moléculas, e $\langle v_{rel} \rangle$ deve ser a velocidade *relativa* média entre as moléculas do gás.

O que conhecemos, no entanto, é a velocidade média,

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (2)$$

Vamos mostrar, agora, que $\langle v_{rel} \rangle \approx \sqrt{2} \langle v \rangle$, de tal forma que a frequência de colisões no gás vai ser dada, finalmente, por

$$\frac{Z}{\Delta t} = \sqrt{2} \rho \sigma \left(\frac{8RT}{m\pi} \right)^{1/2} \quad (3)$$

A velocidade relativa entre duas moléculas é

$$\vec{v}_{rel} = \vec{v}_2 - \vec{v}_1.$$

Seu módulo ao quadrado é

$$v_{rel}^2 = |\vec{v}_2 - \vec{v}_1|^2$$

Expandindo o lado direito explicitamente, temos

$$v_{rel}^2 = (v_{2x} - v_{1x})^2 + (v_{2y} - v_{1y})^2 + (v_{2z} - v_{1z})^2$$

Basta fazer expandir os quadrados das somas do lado direito para chegar em

$$\begin{aligned} v_{rel}^2 &= (v_{2x}^2 + v_{2y}^2 + v_{2z}^2) + (v_{1x}^2 + v_{1y}^2 + v_{1z}^2) + 2v_{2x}v_{1x} + 2v_{2y}v_{1y} + 2v_{2z}v_{1z} \\ &= v_2^2 + v_1^2 + 2(v_{2x}v_{1x} + v_{2y}v_{1y} + v_{2z}v_{1z}) \end{aligned}$$

já que $v^2 = (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$. Calculando a média de todos os termos, temos

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle + 2(\langle v_{2x}v_{1x} \rangle + \langle v_{2y}v_{1y} \rangle + \langle v_{2z}v_{1z} \rangle)$$

Os termos que não são quadráticos, como $\langle v_{2x}v_{1x} \rangle$ têm média zero (já que são o produto de duas variáveis simétricas em relação às direções e com média zero), portanto,

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = \langle v_2^2 \rangle + \langle v_1^2 \rangle$$

Como as velocidades quadráticas médias são iguais para todas as partículas, temos

$$\langle v_{rel}^2 \rangle = 2 \langle v^2 \rangle$$

Fazendo a raiz quadrada de todos os termos, temos

$$\sqrt{\langle v_{rel}^2 \rangle} = \sqrt{2} \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$

Em seguida, vamos fazer a aproximação, em ambos os lados, $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx \langle v \rangle$ (que não é exata porque a média do quadrado não é igual ao quadrado da média - veja justificativa abaixo), e obtemos

$$\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle \quad (4)$$

Substituindo $\langle v_{rel} \rangle$ por $\sqrt{2} \langle v \rangle$ na equação 1, à equação 3, que é o resultado mais conhecido.

Justificativa de $\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx \langle v \rangle$

Sabemos que

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3RT}{m}$$

Portanto, que

$$\frac{RT}{m} = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} \quad (5)$$

Da mesma forma, $\langle v \rangle = \sqrt{8RT/m\pi}$, então

$$\frac{RT}{m} = \frac{\pi}{8} \langle v \rangle^2 \quad (6)$$

Da igualdade das equações 5 e 6, temos

$$\frac{\langle v^2 \rangle}{3} = \frac{\pi}{8} \langle v \rangle^2$$

então,

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3\pi}{8} \langle v \rangle^2$$

ou

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3\pi}{8}} \langle v \rangle$$

$\sqrt{3\pi/8} \approx 1.08$, então vamos fazer a aproximação $\sqrt{3\pi/8} \approx 1$, e assim,

$$\sqrt{\langle v^2 \rangle} \approx \langle v \rangle$$

Esta é a aproximação que usamos anteriormente. Naturalmente, isto em princípio introduz um erro da ordem de 8% na frequência de colisões calculada pela equação 3. Isto não é importante, no entanto, porque a seção de choque, σ , não é um parâmetro definido de forma precisa, já que as moléculas não são esferas rígidas. O parâmetro σ , então, deve ser ajustado experimentalmente aos dados. Portanto, as diferenças entre a frequência de colisões prevista pela teoria e a obtida experimentalmente ficarão escondidas pelo ajuste, na prática, da constante σ para cada tipo de molécula.

Exemplo

Seja uma mistura de N_2 e O_2 . Em princípio, a reação $N_2 + O_2 \longrightarrow 2NO$ pode acontecer, e depende do choque de uma molécula de nitrogênio com uma molécula de oxigênio. O diâmetro cinético de uma molécula de N_2 é aproximadamente 3.6\AA , e o de uma molécula de O_2 é 3.5\AA . Assim, a seção de choque entre as duas moléculas é de

$$\sigma = \pi (r_{N_2} + r_{O_2})^2 = \pi \left(\frac{3.6 + 3.5}{2} \right)^2 = 39.6\text{\AA}^2 = 3.96 \times 10^{-19} \text{ m}^2$$

Uma molécula sofre $Z/\Delta t = \sqrt{2}\rho\sigma \langle v \rangle$ colisões por unidade de tempo, onde ρ é a densidade de moléculas, e $\langle v \rangle$ a velocidade média das moléculas. Para um gás ideal a 298K e 1 bar ($= 100000 \text{ N/m}^2$), a densidade de moléculas é

$$\frac{N}{V} = \frac{p}{RT} = \frac{1 \text{ bar}}{0.08314 \text{ L bar / (K mol)} \times 298 \text{ K}} = 0.04 \text{ mol/L} = 2.4 \times 10^{25} \text{ moléculas/m}^3$$

A velocidade média das moléculas de N_2 é

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8RT}{\pi m_{N_2}} \right)^{1/2} \approx 475 \text{ m/s}$$

a 298K. A velocidade média das moléculas de O_2 é, por sua vez, um pouco menor, já que a massa é um pouco maior, de 444 m/s. Como o que nos interessa é a velocidade relativa média, vamos usar a média das velocidades,

$$\langle v \rangle \approx 460 \text{ m/s}$$

Em uma mistura de igual densidade de N_2 e O_2 (2.4×10^{25} moléculas/ m^3), o número de choques que *uma* molécula de nitrogênio sofre por unidade de tempo com as moléculas de oxigênio é, portanto,

$$\frac{Z}{\Delta t} = \sqrt{2} \times (2.4 \times 10^{25} \text{ molec}/m^3) \times (3.96 \times 10^{-19} \text{ m}^2) \times (460 \text{ m/s}) = 6.18 \times 10^9 \text{ choques/s}$$

Portanto, o número total de choques entre moléculas de nitrogênio e moléculas de oxigênio, em 1L do gás (onde há 2.4×10^{22} moléculas de cada tipo), é

$$\frac{Z_T}{\Delta t} = (2.4 \times 10^{22} \text{ molec. } N_2/L) \times (6.18 \times 10^9 \text{ choques/s}) \approx 1.5 \times 10^{32} \text{ choques/s}$$

Dividindo pelo número de Avogadro, temos o número de mols de choques por segundo,

$$\frac{Z_T}{\Delta t} \approx 2.5 \times 10^8 \text{ mol de choques / s}$$

Vimos que um litro dos gases tem 0.04 mol de moléculas. Portanto, se todo choque fosse reativo, em uma pequeníssima fração do tempo a reação estaria totalmente completa, já que os produtos se formariam a uma taxa da ordem de 10^8 mols por segundo. Evidentemente, apenas uma fração muito pequena dos choques pode ser reativo, exceto em reações muitíssimo rápidas, como as explosões.