

O número de Avogadro a partir da teoria cinética

Paulo Sérgio Kuhn
Departamento de Física - IFM
UFPel, Pelotas, RS, Brasil
<https://wp.ufpel.edu.br/pskuhn/>
<https://pskuhnblog.wordpress.com/>

Efusão molecular

Consideremos um gás de moléculas em um certo volume. As moléculas estão constantemente colidindo com as paredes do recipiente. Vamos calcular a quantidade de moléculas que atinge uma unidade de área por unidade de tempo. Seguimos o mesmo raciocínio para a dedução da equação de estado dos gases ideais. Na figura 1 temos um volume dV gerado em um intervalo de tempo dt . Sendo dS a área das faces superior e inferior do volume, podemos escrever dV como,

$$dV = \bar{v} dt \cos \theta dS. \quad (1)$$

O número de moléculas em dV é,

$$dN = n dV = n \bar{v} dt \cos \theta dS, \quad (2)$$

em que n é a densidade de moléculas, em m^{-3} . A fração de moléculas na direção (θ, φ) é,

$$\frac{d\Omega}{4\pi} = \frac{\sin \theta d\theta d\varphi}{4\pi}, \quad (3)$$

logo, o número de colisões por unidade de tempo, por unidade de área, no hemisfério superior, é,

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= \int n \bar{v} \cos \theta \frac{d\Omega}{4\pi}, \\ &= \frac{n \bar{v}}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi/2} \cos \theta \sin \theta d\theta, \\ &= \frac{n \bar{v}}{4\pi} (2\pi) \frac{1}{2} = \frac{1}{4} n \bar{v}. \end{aligned} \quad (4)$$

A quantidade acima tem unidades $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Multiplicando pela massa m de uma molécula temos a massa de gás que atinge a face superior por unidade de área por unidade de tempo,

$$\frac{dm_g}{dt} = \frac{1}{4} \rho \bar{v}, \quad (5)$$

em que ρ é a densidade do gás em kg/m^3 .

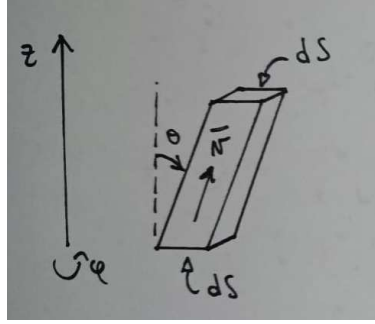


Fig. 1. Um volume gerado em dt por uma molécula movendo-se com velocidade média $\bar{v}$ na direção (θ, φ) .

Teoria cinética da viscosidade dos gases

Consideremos a figura 2. Temos um volume com área das faces superior e inferior igual a dS e altura λ , o livre caminho médio. O gás se desloca para a direita com velocidade u na face inferior e $u + \lambda du/dx$ na face superior, em que du/dx é o gradiente de velocidade na direção x .

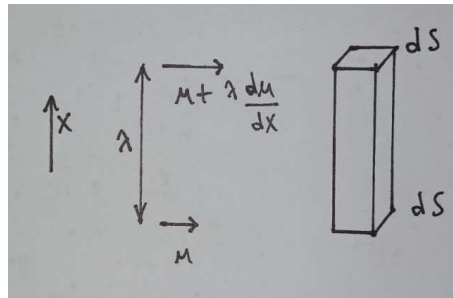


Fig. 2. A velocidade do gás varia entre duas faces separadas por uma distância λ de $\lambda du/dx$.

O número de moléculas que cruzam uma unidade de área, por unidade de tempo, para cima e para baixo, é dado pela equação (4), multiplicada por dois. A diferença de velocidade entre as duas faces é $\lambda du/dx$, logo a transferência de momento quando uma molécula passe de uma face para a

outra é $m\lambda du/dx$. A transferência de momento para todas as moléculas que passam de uma camada para a outra é então,

$$\frac{1}{2}n\bar{v}m\lambda\frac{du}{dx}.$$

A quantidade acima tem dimensões de força por unidade de área, como na equação,

$$f = \eta \frac{du}{dx}, \quad (6)$$

em que f é a força por unidade de área e η é o coeficiente de viscosidade. As unidades de η são kg/m.s. Temos portanto,

$$\eta = \frac{1}{2}n\bar{v}m\lambda = \frac{1}{2}\rho\bar{v}\lambda. \quad (7)$$

Vamos obter uma aproximação agora para o livre caminho médio λ .

O livre caminho médio

O livre caminho médio λ é uma medida da distância que uma molécula percorre entre uma colisão e outra. Podemos expressar λ em função da densidade de moléculas n . Denotando por V_1 o volume correspondente a uma molécula temos,

$$n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V_1}. \quad (8)$$

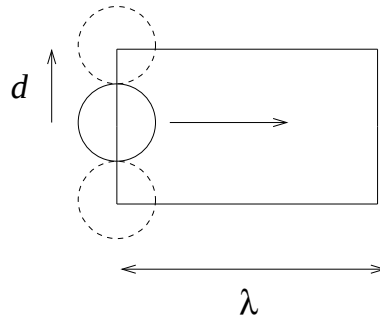


Fig. 3. Uma molécula deslocando-se no gás gera um volume cilíndrico de altura λ e raio d , entre uma colisão e outra.

Uma molécula se deslocando em linha reta colide com outra molécula se seus centros estiverem a uma distância d ou menos, em que d é o diâmetro

de uma molécula (fig. 3). Assim, entre uma colisão e outra uma molécula percorre um volume dado por,

$$V_1 = \pi d^2 \lambda. \quad (9)$$

O volume acima corresponde a um cilindro de altura λ e diâmetro $2d$. Como é o volume entre duas colisões, é igual ao volume por molécula. Portanto,

$$\lambda = \frac{V_1}{\pi d^2} = \frac{1}{n\pi d^2}. \quad (10)$$

Na verdade a expressão acima é uma aproximação, mas suficiente para nossos propósitos aqui.

A viscosidade em termos de d

Substituindo (10) em (7),

$$\eta = \frac{1}{2} \rho \bar{v} \lambda = \frac{1}{2} \rho \bar{v} \frac{1}{n\pi d^2} = \frac{m \bar{v}}{2\pi d^2}. \quad (11)$$

Usando agora a expressão para $\bar{v}$, da teoria de Maxwell para a distribuição das velocidades moleculares,

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}, \quad (12)$$

temos,

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{m \bar{v}}{2\pi d^2} = \frac{m}{2\pi d^2} \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2}, \\ &= \frac{(mkT)^{1/2} \sqrt{2}}{\pi^{3/2} d^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

Em termos da massa molecular $M = N_a m$ e da constante dos gases ideais $R = N_a k$, com N_a sendo o número de Avogadro,

$$\begin{aligned} \eta &= \frac{(mkT)^{1/2} \sqrt{2}}{\pi^{3/2} d^2}, \\ &= \frac{(MRT)^{1/2} \sqrt{2}}{\pi^{3/2} d^2 N_a}. \end{aligned} \quad (14)$$

Na expressão acima temos o número de Avogadro, mas ainda não podemos obtê-lo, pois não sabemos o valor de d . Para isso podemos usar a equação de van der Waals e obter uma equação para d .

A equação de van der Waals

A equação dos gases ideais pode ser modificada para explicar os desvios observados em gases reais. O primeiro aperfeiçoamento é considerar o volume finito das moléculas, o que diminui o espaço que as moléculas dispõem para se moverem livremente. Em lugar de V na equação de gás ideal escrevemos $V - nb$, em que b é o *covolume* por mol. Esse volume não é igual ao volume ocupado pelas moléculas, mas sim quatro vezes esse volume. Podemos ver isso na figura 4, em que temos duas esferas rígidas de diâmetro d . Os centros dessas moléculas não podem se aproximar mais do que d . O covolume do par é portanto o de uma esfera de raio d , $4\pi d^3/3$. Por molécula o covolume é então $2\pi d^3/3$.

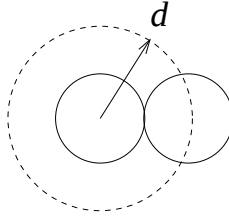


Fig. 4. O centro de uma molécula não pode ocupar o volume $4\pi d^3/3$, em torno de outra molécula.

Para um mol escrevemos assim,

$$b = N_a \frac{2\pi d^3}{3}, \quad (15)$$

e a equação dos gases fica,

$$p(V - nb) = nRT. \quad (16)$$

A segunda correção vem das forças de colisão entre as moléculas. A energia de um gás real depende do seu volume, devido às forças de coesão entre as moléculas. Essas forças atrativas tendem a diminuir a pressão em relação à de um gás ideal, sem essas forças. A atração entre duas camadas adjacentes de ν moléculas cada uma é proporcional a ν^2 . O número ν de moléculas é inversamente proporcional a V/n , o volume molar do gás. Assim, a correção da pressão exercida por essas forças de coesão é proporcional a $(V/n)^{-2}$, que escrevemos como $a(V/n)^{-2}$, em que a é a constante de proporcionalidade.

Segundo esse raciocínio, van der Waals obteve em 1873 sua famosa equação de estado,

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{an^2}{V^2}, \quad (17)$$

ou,

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (18)$$

Essa equação dá uma boa representação do comportamento dos gases a densidades moderadas, mas os desvios ficam maiores para densidades altas. Os valores das constantes a e b são obtidos dos dados pVT experimentais, ou mais comumente das constantes críticas do gás.

Determinação de d e N_a

Podemos agora determinar d e N_a . Considerando as equações (14) e (15) como um sistema para essas duas variáveis obtemos,

$$\begin{aligned} d &= \frac{3b\pi^{1/2}\eta}{(MRT)^{1/2}2^{3/2}}, \\ N_a &= \frac{(MRT)^{3/2}2^{7/2}}{9b^2\pi^{5/2}\eta^3}. \end{aligned} \quad (19)$$

Considerando os valores experimentais para o gás H_2 ,

$$\begin{aligned} M &= 2,016 \text{ g/mol}, \\ \eta &= 0,93 \times 10^{-4} \text{ g/cm.s}, \\ T &= 298 \text{ K}, \\ b &= 26,6 \text{ cm}^3/\text{mol}, \\ R &= 8,314 \text{ J/mol.K}, \end{aligned} \quad (20)$$

obtemos,

$$d = 2,08 \text{ \AA}, \quad N_a = 1,41 \times 10^{24}. \quad (21)$$

Esses valores são apenas estimativas, mas tendo em vista o conjunto de aproximações que fizemos, podemos considerar como um excelente resultado.

Bibliografia

[1] Moore, W. J., Físico-Química, Ao Livro Técnico S.A. e Editora da Universidade de São Paulo, Rio de Janeiro (1968).