

INFORME-SE SOBRE A QUÍMICA

Eduardo Leite do Canto

Autor de *Química na Abordagem do Cotidiano* – Editora Saraiva

Caminho livre à frente?

O livre caminho médio é um interessante parâmetro microscópico de um gás.

Uma molécula de um gás colide, a intervalos de tempo não regulares, com outras moléculas. Entre duas colisões sucessivas, ela se move em linha reta e com velocidade constante. Cada colisão com outra molécula provoca uma abrupta alteração de direção e de velocidade. Define-se **livre caminho médio** (λ) como a distância média que essa molécula percorre entre duas colisões sucessivas. Em um gás puro, λ é dado por

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{RT}{\pi d^2 P N_A}$$

em que R = constante dos gases; T = temperatura kelvin; d = diâmetro molecular; P = pressão do gás; N_A = constante de Avogadro.

Podemos tirar algumas interessantes conclusões dessa expressão.

- **λ é inversamente proporcional à concentração das moléculas do gás** – A densidade de um gás (ideal) é dada por $d = PM/RT$. Dividindo ambos os membros por M e multiplicando por N_A , temos que o número de moléculas por unidade de volume é igual a PN_A/RT . Note que λ é proporcional ao inverso disso (RT/PN_A), ou seja, λ é inversamente proporcional à concentração de moléculas. Isso faz sentido, pois quanto maior essa concentração, maior a frequência de colisões e menor λ .
- **λ não se altera em transformação isocórica** – Nesse caso, sabemos que T/P é constante e, conseqüentemente, λ não muda. Isso é coerente, pois a concentração de moléculas não se altera, já que V é constante.
- **λ diminui quando o diâmetro das moléculas aumenta** – Isso é compatível com a ideia de que moléculas maiores têm maior probabilidade de se chocarem do que moléculas pequenas. O produto πd^2 é chamado de **seção eficaz** (σ). A seção eficaz do Cl_2 ($0,93 \text{ nm}^2$) é aproximadamente o dobro da do CH_4 ($0,46 \text{ nm}^2$) e, portanto, na mesma P e T, o λ do Cl_2 é aproximadamente a metade do λ do CH_4 .
- **λ é inversamente proporcional a P** – De fato, em uma compressão isotérmica, o aumento de P acarreta um menor volume, ou seja, uma maior concentração de moléculas e, portanto, menor λ .
- **λ é diretamente proporcional a T** – Mantendo P constante, um aquecimento aumenta λ , pois o gás se expande para um volume maior, diminuindo a concentração de moléculas.

Para o O_2 , a 25°C e 1,0 atm, substituindo na expressão fornecida o valor $d = 0,24 \text{ nm}$, calcula-se $\lambda = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 160 \text{ nm}$. Note que esse valor é:

- pequeno, comparado às dimensões dos objetos macroscópicos;
- grande, comparado ao diâmetro molecular do O_2 (uma molécula percorre, em média, uma distância equivalente a algumas centenas de vezes o seu diâmetro antes de uma colisão com outra molécula);
- grande, comparado à distância média entre as moléculas (que, no O_2 , a 25°C e 1,0 atm, é cerca de 0,35 nm).

Um bom vácuo corresponde a 10^{-9} atm. Nessa pressão e a 25°C , o λ para o O_2 vale 160 m. (Essa pressão é 10^9 vezes menor que 1 atm. Portanto, λ é 10^9 vezes maior.) Como esse valor de λ é muito maior que os frascos de laboratório, concluímos que, nessa situação, uma molécula de O_2 colide mais frequentemente com as paredes do frasco do que com outras moléculas!



E isso tem a ver com...

- Estudos dos gases — v. 1, unidade J, e vu, cap. 14
- Teoria das Colisões em Cinética Química — v. 2, cap. 24, e vu, cap. 22

Química na Abordagem do Cotidiano, 3 volumes.
Química na Abordagem do Cotidiano, volume único.