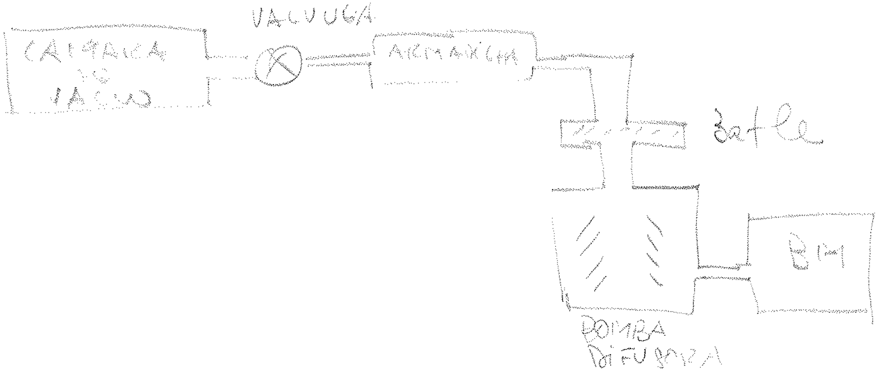
AULA 3

Resumo da aula anterior

- Sistema de vácuo



- fluxo de massa

$Q \equiv$ throughput

tubo Q_A Q_B

$\longrightarrow Q$

seção transversal

lei de conservação

$$\boxed{Q_A = Q_B}$$

Definição de impedância

$$Z_{AB} = \frac{P_A - P_B}{Q}$$

tubo A B

P_A P_B

Analogia

$$\begin{cases} V = Ri \\ \Delta P = Z_{AB}\, Q \end{cases}$$

Condutância

$$C = \frac{1}{Z} \qquad \boxed{C_{AB} = \frac{Q}{P_A - P_B}}$$

Regimes de escoamento

- Viscoso { turbulento, laminar } — λ pequeno
- Intermediário / transição
- Molecular — λ grande

Cálculos de condutância dependem dos componentes, geometria e do regime de escoamento.

Definições:

- Velocidade de bombeamento

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta t} \qquad [S] = l/s$$

- throughput

$$Q = \frac{P \Delta V}{\Delta t} = PS$$

$$Q = PS \qquad Q \equiv \text{taxa de escoamento}$$

$$[Q] \equiv \text{Torr}\,\frac{l}{s}$$

$$[S] = l/s$$

condutância $\boxed{C = \frac{Q}{P_A - P_B}}$ $\qquad [C] = l/s$

$C \equiv$ característica de dois pontos

$S \equiv$ característica de um ponto

tubo | A | B

$P_A \mid S_A$ $\qquad$ $P_B \mid S_B$

C_{AB}

Relação entre C e S

tubo Q_1 | Q_2 $\Longrightarrow$ Bomba de vácuo

1 P_1 S_1 2 P_2 S_2

$$Q_1 = P_1 S_1 \quad (I) \qquad Q_2 = P_2 S_2 \quad (II)$$

Subtraindo $$\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2} = \frac{P_1}{Q_1} - \frac{P_2}{Q_2}$$

$$\frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2} = \frac{P_1 - P_2}{Q} = \frac{1}{C}$$

Supondo uma bomba no ponto 2 e que se quer calcular a velocidade de bombeamento efetiva (S_{ef}) em um outro ponto da tubulação, então:

$$\frac{1}{S_{ef}} - \frac{1}{S_b} = \frac{1}{C} \Rightarrow \frac{1}{S_{ef}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{S_b}$$

$$\frac{1}{S_{ef}} = \frac{S_b + C}{C S_b} \quad \therefore \quad \boxed{S_{ef} = \frac{C S_b}{S_b + C}}$$

Throughput (Q)

$$\boxed{Q = PS} \qquad \boxed{Q = P\frac{\Delta V}{\Delta t}}$$

Como $PV = NkT$, então

$$P\frac{\Delta V}{\Delta t} = kT\frac{\Delta N}{\Delta t} \Rightarrow \boxed{Q = kT\frac{\Delta N}{\Delta t}}$$

Pela definição da condutância

$$\boxed{Q = C\Delta P} \qquad \boxed{Q = V\frac{\Delta P}{\Delta t}}$$

Sendo $PV = NkT$ e $k = \frac{R_0}{N_A}$; R_0 é a cte Universal dos gases

$PV = \frac{N}{N_A} R_0 T$ multiplicando pela massa m da molécula.

$PV = \frac{mN}{mN_A} R_0 T$ $\qquad$ $Nm =$ massa do gás $\equiv W$

$N_A m =$ massa molecular do gás $\equiv M$

então $$P\frac{\Delta V}{\Delta t} = \underbrace{\frac{R_0 T}{M}}_{\text{cte}} \frac{\Delta W}{\Delta t} = Q \equiv \text{fluxo de massa}$$

$$\boxed{Q = \text{cte}\,\frac{\Delta W}{\Delta t}}$$

Teoria Cinética dos Gases

Halliday, Resnick, Walker   2ª edição cap. 21

- Número de Avogadro

Movimento Browniano (1827)

$$\boxed{N_A = 6{,}02 \times 10^{23}}$$ CNTP

Todos os gases contêm o mesmo número de moléculas ou átomos quando ocupam o mesmo volume (CNTP) nas mesmas condições de temperatura e pressão.

- número de moles. $\boxed{n = \frac{N}{N_A}}$

Equação dos gases ideais

$PV = n R_0 T$ R_0 é a constante universal dos gases.

$PV = \frac{N}{N_A} R_0 T \therefore \boxed{PV = N k T}$ $\boxed{k = \frac{R_0}{N_A}}$ cte de Boltzmann

$$\begin{cases} R_0 = 8{,}314\ J/mol\,K \\ R_0 = 8{,}314 \times 10^{7}\ erg/mol\,K \end{cases}$$

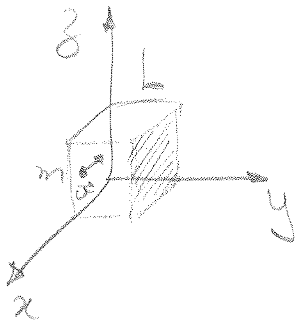
$$k = \frac{8{,}314 \times 10^{7}}{6{,}022 \times 10^{23}} = 1{,}38 \times 10^{-16}\ \frac{erg}{K}$$

$$\boxed{R_0 = 6{,}236 \times 10^{4}\ \frac{Torr\ cm^3}{K\ mol}}$$

O gás ideal não existe, mas o comportamento de todos os gases à baixa pressão se aproxima do gás ideal

Pressão e temperatura

Qual a relação entre a pressão e a velocidade das moléculas?



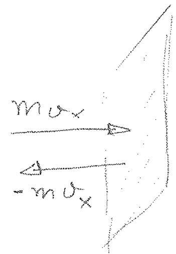
$\vec{p} = m\vec{v}$

$p_x = m v_x$

Impulso $\vec{J} = \int \vec{F}\,dt$ $\quad \boxed{\vec{J} = \Delta \vec{p}}$

$$\boxed{\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}}$$ 2ª lei de Newton

$J_x = \Delta p_x = p_{fx} - p_{ix}$



$J_x = -m v_x - m v_x = -2 m v_x$

$J_{x,\text{partícula}} = -J_{x,\text{parede}}$ $\quad$ Ação e reação $\quad$ 3ª lei de Newton

∴ O impulso transmitido à parede pela molécula é $\boxed{\Delta p_x = +2mv_x}$

A distância entre as paredes é L

O tempo para uma partícula percorrer todo o percurso de ir e vir até o ponto inicial, será:

$$\boxed{\Delta t = \frac{2L}{v_x}}$$

taxa de transmissão do momento será:

$$\frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\frac{2L}{v_x}} = \frac{m v_x^2}{L}$$

$$F = \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{m v_x^2}{L}$$

Esta é a força sobre a parede devido a colisão de uma molécula de massa m

Somando-se todas as moléculas e dividindo pela área da parede, encontra-se a pressão devida a todas as moléculas.

$$P = \frac{F}{A} = \frac{\frac{m v_{x_1}^2}{L} + \frac{m v_{x_2}^2}{L} + \dots + \frac{m v_{x_i}^2}{L}}{L^2}$$

$$\therefore \boxed{P = \frac{m}{L^3}\left(v_{x_1}^2 + v_{x_2}^2 + \dots + v_{x_n}^2 \right)}$$

como $N = n N_A$, vamos ter $n N_A$ termos na somatória

então:

$$\boxed{P = \frac{m}{L^3} n N_A \overline{v_x^2}}$$

$\overline{v_x^2}$ é a velocidade quadrática média

Para qualquer molécula $\boxed{v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}$

$$\therefore v_x^2 = \frac{1}{3} v^2,$$ então:

$$\boxed{P = \frac{m}{L^3} n N_A \frac{1}{3} \overline{v^2}}$$

onde L^3 é o volume da caixa $m N_A$ é a massa molar $\boxed{M = m N_A}$

$$\boxed{P = \frac{n M \overline{v^2}}{3V}}$$

Pela distribuição de Boltzman $\boxed{\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}}$

A SER DEDUZIDO

Então $P = \frac{n \cancel{M}}{3V} \cdot \frac{3RT}{\cancel{M}}$

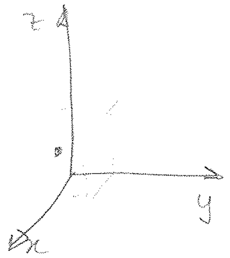
$$\therefore \boxed{PV = nRT} \quad \text{cqd}$$

$$\overline{v^2} \Longrightarrow \sqrt{\overline{v^2}} = v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Exemplo: H_2 a $T = 300\,K$ $\quad v_{rms} = 1920\ m/s \sim 6800\ \frac{km}{h}$

$$\left\{ \begin{array}{l} v_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3\,(8{,}31\ J/mol\,K)\,(300\,K)}{2{,}0 \times 10^{-3}\ kg/mol}} \\ \\ v_{rms}(O_2) = 483\ m/s \end{array} \right.$$

ENERGIA CINÉTICA DE TRANSLAÇÃO



$$K = \frac{1}{2} m v^2$$

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{1}{2} m\, v_{rms}^2$$

Raiz da velocidade quadrática média

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m \frac{3RT}{M} = \frac{3}{2} m \frac{RT}{M}$$

mas $M = m N_A$ massa molecular

$$\overline{K} = \frac{3}{2} \frac{RT}{N_A} \Longrightarrow \boxed{K = \frac{3}{2} kT}$$

k é a constante de Boltzman

À uma dada temperatura às moléculas de qualquer gás têm a mesma energia cinética de translação.

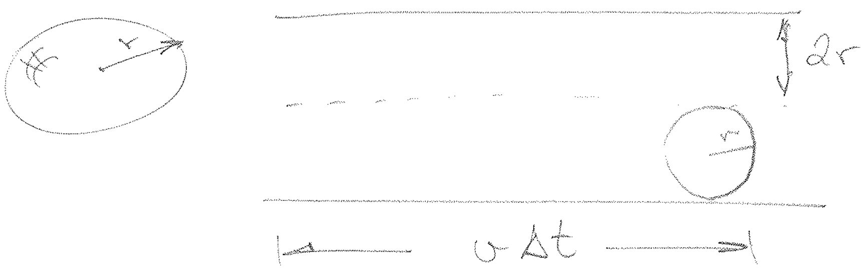
$$\overline{K} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \left(1{,}38 \times 10^{-16}\right) \frac{erg}{K} \cdot 300\,K = 6{,}21 \times 10^{-14}\ erg$$

$1\,J = 10^7\,erg$; $1\,erg = 6{,}24 \times 10^{11}\,eV$

então $\overline{K} = 6{,}21 \times 10^{-14} \times 6{,}24 \times 10^{11}\ eV = \underline{\underline{39\,meV}}$

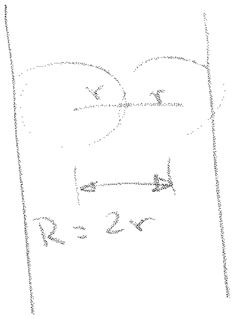
Livre Caminho Médio (λ)

Distância média percorrida pela molécula entre duas colisões sucessivas.



N moléculas de raio r e volume V

⇒ Supondo apenas uma molécula se movendo.
Ao se colidirem a distância entre os dois centros é $\underline{2r}$



Cilindro com $R = 2r$
comprimento $\underline{v\Delta t}$

Volume do cilindro $\quad V = \pi R^2 \cdot v\Delta t = 4\pi r^2 v\Delta t$

Como existem $\dfrac{N}{V}$ moléculas por unidade de volume,
o número de colisões vai ser $\dfrac{N}{V} \times$ Volume do cilindro

i.e. $\boxed{\dfrac{N}{V} \times 4\pi r^2 v\Delta t}$

O livre caminho é o comprimento da trajetória dividido pelo número de colisões

$$\lambda = \frac{\text{extensão do caminho}}{\text{nº de colisões}} = \frac{v\,\Delta t}{\frac{N}{V}\, 4\pi r^2 v \Delta t}$$

então $\boxed{\lambda = \frac{V}{4\pi r^2 N}}$

ou seja, é inversamente proporcional à seção reta de uma molécula e inversamente proporcional a $\frac{N}{V}$

observe que λ não depende da velocidade da molécula

No cálculo foi considerada apenas uma molécula se movimentando, mas como todas as moléculas se movimentam o λ é um pouco menor por um fator $\sqrt{2}$

$$\therefore \boxed{\lambda = \frac{V}{4\pi \sqrt{2}\, r^2 N}}$$

Se $PV = NkT$ então $\lambda = \frac{NkT}{P\, 4\pi \sqrt{2}\, r^2 N}$

$$\therefore \boxed{\lambda = \frac{kT}{P\, 4\pi \sqrt{2}\, r^2}}$$

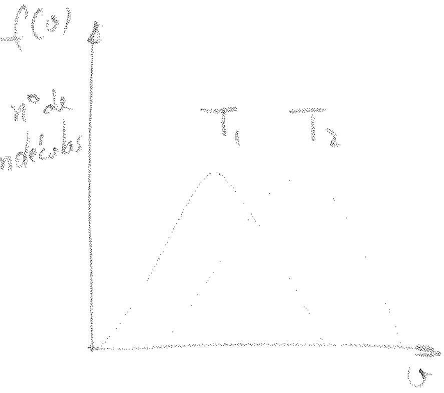
Para T ambiente e N_2

$$\boxed{\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}\ (\text{cm})}{P\ (\text{Torr})}}$$

λ (cm)	P (Torr)
$6,5 \times 10^{-6}$ cm	760
$5,0 \times 10^{-3}$ cm	1
5 cm	10^{-3}
50 m	10^{-6}
5 km	10^{-8}

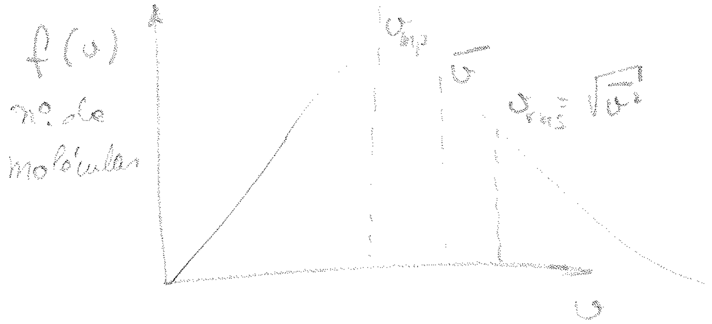
Distribuição de Maxwell-Boltzmann

Função que descreve a distribuição real das velocidades das moléculas



$T_2 > T_1$ experimental

$$\boxed{f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \, e^{-\frac{mv^2}{2kT}}}$$



$$\boxed{\int_0^{\infty} f(v)\,dv = N}$$

Como $\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$

então $$\boxed{f(\varepsilon) = \frac{8\pi}{m} \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \varepsilon \, e^{-\varepsilon/kT}}$$

$$\begin{cases} v_{mp} = \text{velocidade mais provável} \\ \bar{v} = \text{velocidade média} \\ v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} \ \text{velocidade quadrática média} \end{cases}$$

(a) Velocidade mais provável (v_{mp})

Máximo da curva

$$\boxed{\frac{d}{dv} f(v) = 0}$$

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} v^2 \, e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$$\frac{df}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[2v \, e^{-\frac{mv^2}{2kT}} + v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left(-\frac{2mv}{2kT} \right) \right] = 0$$

$$\frac{df}{dv} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \left[2v - \frac{v^2 \, 2mv}{2kT} \right] = 0$$

então

$$2v = v^3 \frac{m}{kT}$$

$$v^2 = \frac{2kT}{m}$$

$$\therefore \boxed{v_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}}}$$

b) Velocidade média aritmética

Para um nº discreto de partículas

$$\bar{v} = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + \dots + N_n v_n}{N} \quad \text{onde} \quad N = \sum_{i=1}^{n} N_i$$

no caso contínuo

$$\bar{v} = \frac{\sum_i N_i v_i}{N} \Longrightarrow \boxed{\bar{v} = \int v\, f(v)\, dv}$$

$$f(v) = a\, v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \qquad a = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}$$

$$\bar{v} = \int_0^\infty v\, a\, v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv$$

substituindo $x = v^2$ $\qquad 2v\,dv = dx$

$$\bar{v} = \frac{a}{2} \int x\, e^{-\frac{mx}{2kT}} dx \qquad \text{integração por partes}$$

$u = x \qquad du = dx$

$dv = e^{-\frac{mx}{2kT}} \qquad v = e^{-\frac{mx}{2kT}} \left(-\frac{2kT}{m}\right)$

$$\boxed{\int u\, dv = uv - \int v\, du}$$ lembrando

$$\bar{v} = \frac{a}{2}\left[x\, e^{-\frac{mx}{2kT}}\left(\frac{-2kT}{m}\right)\Big|_0^\infty - \int_0^\infty e^{-\frac{mx}{2kT}}\left(-\frac{2kT}{m}\right) dx \right]$$

$$\bar{v} = \frac{a}{2}\,\frac{2kT}{m}\int_0^\infty e^{-\frac{mx}{2kT}}\, dx$$

$$\bar{v} = \frac{akT}{m}\left(-\frac{2kT}{m}\right) e^{-\frac{mx}{2kT}}\Big|_0^\infty = 2a\left(\frac{kT}{m}\right)^2$$

Substituindo a constante $a = 4\pi\left(\frac{m}{\pi 2kT}\right)^{3/2}$

$$\bar{v} = 2.4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\left(\frac{kT}{m}\right)^2$$

$$\bar{v} = 2^3\pi\,\frac{(kT)^{1/2}}{m^{1/2}\,(2\pi)^{3/2}} = \frac{2^{3/2}\,(kT)^{1/2}}{\pi^{1/2}\, m^{1/2}} = \left(\frac{8kT}{\pi m}\right)^{1/2}$$

$$\therefore \boxed{\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}$$

A velocidade média é muito importante na tecnologia do vácuo.

Velocidade Quadrática Média

$$\overline{v^2} = \int v^2 f(v)\, dv$$

$$\overline{v^2} = \int v^2 a v^2 e^{-bv^2} dv \qquad \begin{cases} a = 4\pi\left(\dfrac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \\ b = \dfrac{m}{2kT} \end{cases}$$

tabela de integrais

$$\int_0^{\infty} v^4 e^{-bv^2} dv = \frac{3}{8b^2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}$$

então

$$\boxed{\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}} \; ; \quad \boxed{\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}} \qquad k = \frac{R_0}{N_A}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

$$\boxed{v_{rms} = \frac{3RT}{M}}$$

Fluxo de Moléculas

Número de moléculas incidentes na unidade de área e por unidade de tempo.

$$\boxed{\nu = \frac{1}{4} n \bar{v}} \qquad n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$$

ordem de grandeza

$$\nu = \frac{N}{L^2 \Delta t} = \frac{N}{V}\frac{L}{\Delta t} = \frac{N}{\text{área tempo}}$$

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

então

$$\boxed{\nu = \frac{P}{4kT}\sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}}$$

$$\nu = 3,5 \times 10^{22}\, P(\text{Torr})\, (MT)^{-1/2}\ \text{cm}^{-2}\,\text{s}^{-1}$$

Problemas para o lar

1) Quanto tempo leva para formar uma monocamada?

2) Quantas moléculas cabem em $1\ \text{cm}^2$?

$\delta_{N_2} = 3,7 \times 10^{-8}$ cm diâmetro da molécula de N_2

3) Quando o número de moléculas no volume é igual ao número de moléculas na superfície?