AULA 4 — Ciência e Tecnologia do Vácuo — 1

- 2022 -

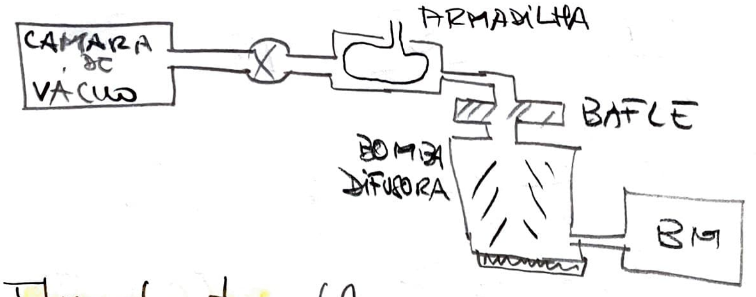
01/04/2022

Teoria Cinética dos gases

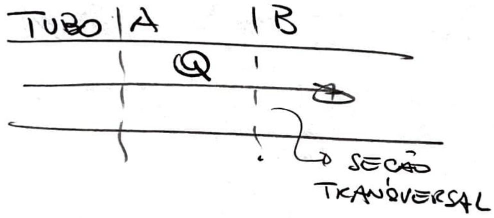
{ PASSAR LISTA
{ DISTRIBUIR LISTA I

Resumo dos conceitos

Sistema de vácuo



• Throughput ≡ fluxo de massa (Q)



Lei de Conservação

$$\boxed{Q_A = Q_B}$$

Impedância

$$\boxed{Z = \frac{P_A - P_B}{Q}}$$

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

Condutância

$$\boxed{C = \frac{Q}{P_A - P_B}}$$

Regimes de escoamento

- Viscoso
  fluxo { laminar / turbulento λ pequeno $\lambda \ll D$
- Intermediário / Transição
- Molecular λ grande $\lambda \gg D$

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

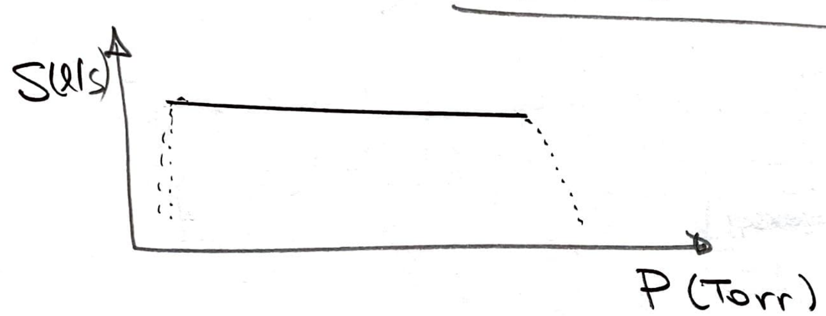
Definições

- Velocidade de bombeamento

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

- Throughput ≡ taxa de escoamento

$$\boxed{Q = P\frac{\Delta V}{\Delta t} = PS} \qquad [Q] = \frac{\text{Torr}\,\ell}{s}$$

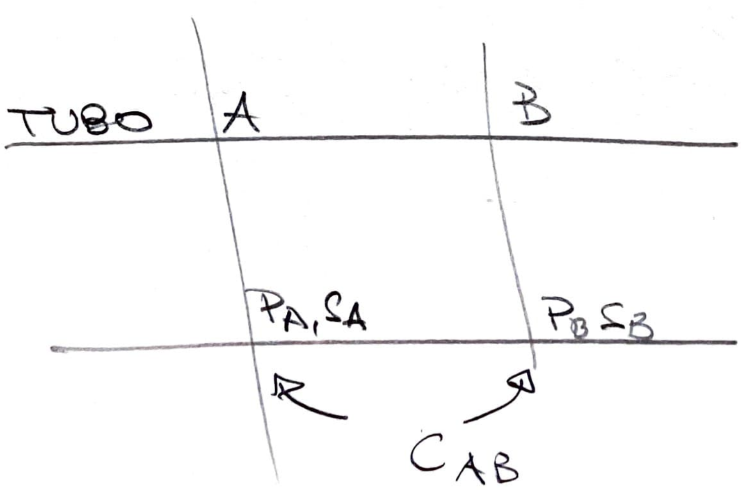


Condutância

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

C = característica entre dois pontos

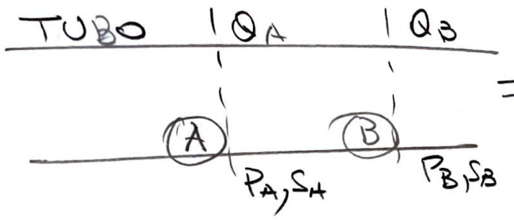
S = característica de um ponto



Relação entre C e S

Lei de conservação

$$\boxed{Q_A = Q_B}$$



= Bomba de vácuo

$$Q_A = P_A S_A \quad \text{(i)} \qquad\qquad Q_B = P_B S_B \quad \text{(ii)}$$

Subtraindo $$\frac{1}{S_A} - \frac{1}{S_B} = \frac{P_A}{Q_A} - \frac{P_B}{Q_B} = \frac{P_A - P_B}{Q} = \frac{1}{C}$$

Supondo uma bomba de vácuo no ponto B e que se queira calcular a velocidade de bombeamento efetiva no ponto A (S_{ef}), então:

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

$$\frac{1}{S_{ef}} = \frac{S_b + C}{C\, S_b} \Longrightarrow \boxed{S_{ef} = \frac{C\, S_b}{S_b + C}}$$

Fluxo de massa (throughput) (Q)

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

Como $PV = NkT$, então:

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

Pela definição de condutância

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

sendo $PV = NkT$ e $k = \frac{R_o}{N_A}$; R_o é a cte Universal dos gases.

$$PV = \frac{N R_o T}{N_A}$$

multiplicando pela massa da molécula m

$$PV = \frac{m N R_o T}{m N_A}$$

$Nm \equiv$ massa do gás $= W$

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

então

$$P\frac{\Delta V}{\Delta t} = \overset{\text{cte}}{\frac{R_o T}{M}}\,\frac{\Delta W}{\Delta t} = Q \equiv \text{fluxo de massa}$$

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

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 nas mesmas condições de temperatura e pressão (CNTP)

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

- Equação dos gases ideais

$PV = nR_oT$ R_o é a cte universal dos gases

$PV = \dfrac{N}{N_A} R_oT \quad \therefore \quad \boxed{PV = NkT}$ $\quad k = \dfrac{R_o}{N_A}$ cte de Boltzman

$R_o = 8{,}314\ J/mol\,K$

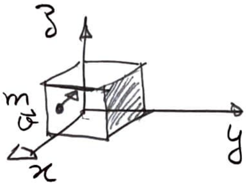
$R_o = 8{,}314 \times 10^7\ erg/mol\,K$ $\quad k = \dfrac{8{,}314 \times 10^7}{6{,}02 \times 10^{23}} = 1{,}38 \times 10^{-16}\ \dfrac{erg}{K}$

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

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

Pressão e Temperatura

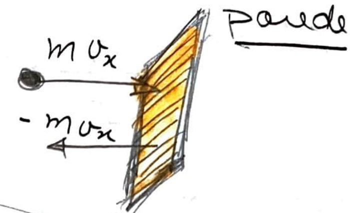
Qual a relação entre pressão e a velocidade das moléculas?



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

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

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



$$J_x = \Delta p_x = p_{x_f} - p_{x_i}$$
$$J_x = -m v_x - m v_x = -2 m v_x$$

$\boxed{J_{x\,partícula} = -J_{x\,parede}}$ Ação e reação — 3ª lei de Newton.

$\therefore$ O impulso transferido à parede por uma molécula de massa m é $\boxed{\Delta p_x = +2 m v_x}$

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:

$$S = S_0 + vt \qquad \boxed{\Delta t = \frac{2L}{v_x}}$$

Então a taxa de transmissão do momento, será:

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

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

Esse 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 devido a todas as moléculas

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

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

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

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

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

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

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

Pela distribuição de Boltzman

$$\boxed{\overline{v^2} = \frac{3RT}{M}}$$

a ser deduzido

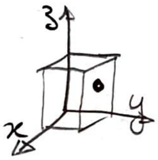
Então $P = \frac{n \cancel{M}}{\cancel{3} V} \, \frac{\cancel{3}RT}{\cancel{M}}$

$\therefore \boxed{PV = nRT}$ cqd.

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

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

$$\begin{cases} v_{rms} = \sqrt{\dfrac{3RT}{M}} = \sqrt{\dfrac{3(8{,}31\,J/mol\,K)\times(300\,K)}{2\times10^{-3}\,kg/mol}} \\ v_{rms}(O_2) = 483\,m/s \end{cases}$$



ENERGIA CINÉTICA DE TRANSLAÇÃO

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

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

v_{rms} { Raiz quadrada 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 molar)

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

$k = \frac{R}{N_A}$ é a cte de Boltzman

A uma dada temperatura as moléculas de qualquer gás têm a mesma energia cinética de translação.

EXEMPLO

$$\overline{K} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \left(1{,}38\times10^{-16} \frac{erg}{K}\right) \times 300\,K$$

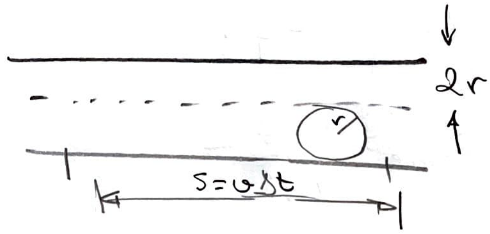
$\boxed{1\,J = 10^7\,erg}$ $\boxed{1\,erg = 6{,}24\times10^{11}\,eV}$

$1\,eV = 1{,}602\times10^{-19}\,J \Rightarrow 1\,J = 6{,}24\times10^{18}\,eV$

então $\overline{K} = 6{,}21\times10^{-14} \times 6{,}24\times10^{11}\,eV = 39\,meV$

Livre Caminho Médio (λ)

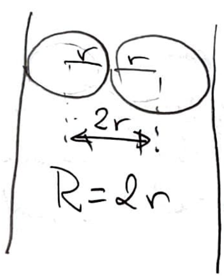
Distância média percorrida pela molécula entre duas colisões sucessivas.



N moléculas de raio r e volume V

$\Rightarrow$ Supondo apenas uma molécula se movendo

Ao se colidirem a distância entre os dois centros é $2r$



Cilindro com $R = 2r$

comprimento $= v\Delta t$

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

$$V = 4\pi r^2 v \Delta t$$

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

ou seja $\boxed{\frac{N}{V} 4\pi r^2 v \Delta t}$

O livre caminho médio 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 $\boxed{\lambda = \frac{V}{N\, 4\pi r^2}}$

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

Note que λ não depende da velocidade da molécula

Neste cálculo foi considerado apenas uma molécula se movimentando, mas como todas as moléculas se movimentam λ é um pouco menor por um fator $\sqrt{2}$.

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

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

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

Para a temperatura ambiente

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

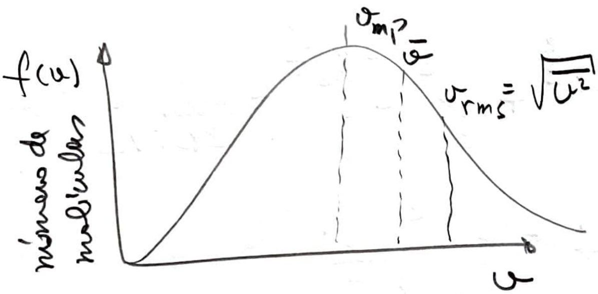
P (Torr)	λ (cm)
760	$6{,}5 \times 10^{-6}$ cm
1	5×10^{-3} cm
10^{-3}	5 cm
10^{-6}	50 m
10^{-8}	5 km

Distribuição de Maxwell-Boltzman

Função que descreve a distribuição real da velocidade das moléculas

$T_2 > T_1$ experimental

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



$$\int f(v)\,dv = N$$

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

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

$v_{mp} \equiv$ velocidade mais provável

$\bar{v}$ = velocidade média

$v_{rms} = \sqrt{\bar{v^2}} \equiv \sqrt{\text{velocidade quadrática média}}$

(a) Velocidade mais provável (v_{mp})

máximo da curva

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

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

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

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

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

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

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

6 Velocidade média aritmética

Para um número discreto de partículas

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

No caso contínuo

$$\bar{v} = \frac{\sum_i N_i v_i}{N} \Longrightarrow \boxed{\bar{v} = \int_0^\infty v f(v)\, dv}$$

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

$$\bar{v} = \int_0^\infty v \left(a v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \right) dv$$

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

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

$$u = x \qquad du = dx$$

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

lembrando da integração por partes:

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

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

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

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

substituindo o valor de a

$$a = 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}, \quad \text{vem}$$

$$\bar{v} = 2 \times 4\pi\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \left(\frac{kT}{m}\right)^2$$

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

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

A velocidade média é muito importante em tecnologia do vácuo.

c) Velocidade Quadrática média

$$\boxed{\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v)\, dv}$$

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

$$\begin{cases} a = 4\pi \left(\frac{m}{2kT}\right)^{3/2} \\ b = \frac{m}{2kT} \end{cases}$$

Tabela de integrais

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

então

$$\boxed{\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}} \; ; \; \boxed{\overline{v^2} = \frac{3R_0T}{M}}$$

$$k = \frac{R_0}{N_A}$$

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

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

Fluxo de Moléculas

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

$$\boxed{\nu = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (I)}$$

$$\boxed{n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}}$$

equação de gases ideais

$$\nu = \frac{N}{L^2 \Delta t} = \frac{N \times L}{L^2 \Delta t \times L} = \frac{N}{V} \overset{(II)}{\frac{L}{\Delta t}} = \frac{N}{\text{área tempo}}$$

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

Mas

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{N}{V} &= \frac{P}{kT} \\ \frac{L}{\Delta t} &= \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \end{aligned}}$$

de (I) e (II) $\quad \nu = \frac{P}{4kT} \times \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

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

Problemas para o Lar

① Quanto tempo leva para formar uma monocamada?

② Quantas moléculas cabem em $1\,cm^2$?

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

③ Estime em que pressão o número de moléculas no volume é igual ao número de moléculas na superfície.