


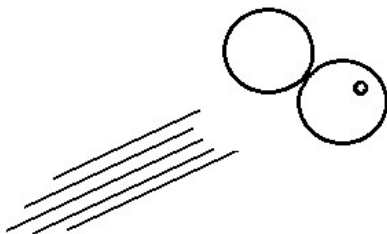
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

 Instituto de Física

Curso de Tecnologia do Vácuo

4300323

TEORIA CINÉTICA



Prof. Hélcio Onusic
Prof. Nilberto H. Medina
Prof. Ross Alan Douglas

TEORIA CINÉTICA DOS GASES

1. EQUAÇÃO DE ESTADO DE UM GÁS IDEAL

Constata-se experimentalmente que as três variáveis que descrevem o estado termodinâmico de um gás - **P** (pressão), **V** (volume) e **T** (temperatura) - não podem ser todas escolhidas arbitrariamente. Elas estão interrelacionadas por uma equação do tipo:

$$P = P(V, T)$$

denominada “equação de estado do gás”.

Verifica-se também, experimentalmente, que para muitos gases em condições ordinárias a equação de estado é aproximadamente representada por

$$P V = N k T$$

onde **P** e **T** são a pressão e a temperatura do gás, respectivamente, **N** é o número de moléculas contidas no volume **V**, e **k** é a constante de Boltzmann, cujo valor é:

$$k = 1,38 \times 10^{-16} \text{ erg / K} = 1,03 \times 10^{-22} \text{ Torr } \ell / \text{K}$$

A equação acima é chamada “Lei dos Gases Ideais”.

Deve-se observar que a equação acima poderá ser considerada válida para gases reais desde que a temperatura não seja muito baixa e a pressão, não muito elevada. Isto será ilustrado mais adiante.

2. CÁLCULO DA PRESSÃO

Nosso primeiro intuito é compreender a Lei dos Gases Ideais, que é uma lei macroscópica, em termos microscópicos. Consideremos então o modelo microscópico de um gás.

As hipóteses feitas na concepção deste modelo devem ser justificadas, em última análise, pela concordância entre os resultados macroscópicos previstos teoricamente, e os obtidos experimentalmente. Tais hipóteses são:

- a) os gases são formados por partículas chamadas moléculas;
- b) as moléculas se encontram em movimento desordenado e obedecem aos princípios

fundamentais da mecânica newtoniana;

- c) o número total de moléculas é muito grande;
- d) o volume das moléculas é desprezível em relação ao volume ocupado pelo gás;
- e) exceto durante as colisões, forças apreciáveis não agem sobre as moléculas;
- f) as colisões são perfeitamente elásticas e de duração desprezível.

Considera-se assim que um gás ideal se comporta microscopicamente como se todas as hipóteses acima fossem rigorosamente corretas. Podemos agora passar ao cálculo da pressão.

Para simplificar, consideraremos um gás contido em um recipiente cúbico de paredes perfeitamente elásticas. As faces deste recipiente cúbico têm arestas ℓ e área ℓ^2 . Seja uma determinada molécula com velocidade \mathbf{v} , cujas componentes são v_x , v_y e v_z , paralelas a retas triortogonais, e seja \mathbf{A}_1 e \mathbf{A}_2 as faces normais ao eixo x . Ao colidir com a face \mathbf{A}_1 , a molécula retorna com a componente de velocidade paralela a x com sentido invertido. Como v_y e v_z não são afetadas, a variação $\Delta \mathbf{p}$ da quantidade de movimento da partícula será dada por:

$$\Delta \mathbf{p} = \mathbf{p}_f - \mathbf{p}_i = -m \mathbf{v}_x - (m \mathbf{v}_x) = -2 m \mathbf{v}_x$$

normal à face \mathbf{A}_1 . Logo, a quantidade de movimento cedida a \mathbf{A}_1 será $2m\mathbf{v}_x$, já que a quantidade de movimento total se conserva.

Suponhamos agora que a mesma partícula atinja \mathbf{A}_2 , sem colidir com nenhuma outra durante o percurso. O tempo necessário para atravessar o cubo será ℓ / v_x . Em \mathbf{A}_2 novamente o sentido da velocidade em x se inverterá e a partícula voltará para \mathbf{A}_1 . A viagem de ida e volta, sem colisões pelo caminho, consunirá um tempo $2\ell / v_x$. Logo, o número de colisões da partícula contra \mathbf{A}_1 , por unidade de tempo, será $v_x / 2\ell$ e, a quantidade de movimento transmitida para \mathbf{A}_1 , por unidade de tempo, será dada por

$$\frac{2 m v_x \times v_x}{2 \ell} = \frac{m v_x^2}{\ell}$$

Para se obter a força total exercida sobre \mathbf{A}_1 , ou seja, a quantidade de movimento por unidade de tempo cedida por todas as moléculas, é preciso somar as parcelas $m v_x^2 / \ell$ de cada partícula.

O quociente desta força pela área \mathbf{A}_1 , ou seja, ℓ^2 , fornecerá o valor da pressão procurada.

Seja um gás quimicamente homogêneo, cuja molécula tenha massa m . Então

$$\mathbf{P} = m / \ell^3 (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \dots)$$

onde v_{x1} é a componente da velocidade da partícula 1, paralelamente a x , v_{x2} refere-se à partícula 2, e assim por diante. Se N for o número total de moléculas no recipiente e n o seu número por unidade de volume, então

$$\frac{N}{\ell^3} = n = \frac{N}{V}$$

daí

$$P = m n \left(\frac{v_{x1}^2 + v_{x2}^2}{N} \right)$$

A grandeza entre parênteses é o valor médio de v_x^2 de todas as partículas. É comum representar este valor por $\overline{v_x^2}$, e denominá-lo velocidade quadrática média.

Para cada partícula $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$. Pelo fato de haver um número muito grande de partículas e por estarem se movendo inteiramente ao acaso, os valores médios de v_x^2 , v_y^2 e v_z^2 são todos iguais entre si. O valor de cada um será, pois, exatamente um terço do valor médio de v^2 . Não há preferência das moléculas em se deslocar segundo qualquer um dos três eixos. Assim,

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3} \overline{v^2}$$

e portanto

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

que é a expressão procurada.

2.1. OBSERVAÇÕES

2.1.1 Valor de v^2 médio

Nada sabemos ainda sobre o valor de $\overline{v^2}$, mas podemos considerar que, pela lei de distribuição dos módulos das velocidades moleculares de Maxwell-Boltzmann, seu valor é

$$\overline{v^2} = \frac{3 K T}{m}$$

Assim sendo, a expressão da pressão reduz-se a

$$P V = N k T$$

ou seja, a equação de estado de um gás ideal.

2.1.2 Ângulo de Emissão das Moléculas

De um modo geral, o ângulo segundo o qual as moléculas abandonam a superfície com a qual se chocam não é exatamente igual ao ângulo de incidência, isto é, a lei especular (o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão) não é válida.

A quantidade de movimento se conserva, desde que não haja forças externas.

Em muitos casos a molécula permanece na superfície por um tempo considerável (tempo de repouso) e então deixa esta superfície em um ângulo sem nenhuma relação com o ângulo de incidência. A distribuição de ângulos é dada pela lei de Knudsen, que estabelece ser o número de moléculas emitido por unidade de ângulo sólido proporcional ao cosseno do ângulo formado pela normal à superfície e a direção de saída.

2.1.3 Algumas propriedades úteis:

2.1.3.1 Uma molécula-grama ou mol (peso atômico em gramas) contém sempre o mesmo número de molécula e é denominado número de Avogadro, e o seu valor é $N_0 = 6,023 \times 10^{23}$.

2.1.3.2 Um mol de qualquer gás ocupa sempre **22,4 litros**, a **760 Torr** e **0 °C**.

2.1.3.3 Algumas vezes costuma-se escrever a equação de estado do gás ideal como:

$$P V = n_M R T$$

nessa expressão n_M representa o número de moles, ou seja,

$$n_M = \frac{N m}{N_0}$$

e R é a constante dos gases e vale $R = 82 \text{ k } N_0 \text{ Torr } \ell/\text{K mol}$

3. EQUAÇÕES DE ESTADO DOS GASES REAIS

É sabido que o comportamento dos gases reais, conforme as condições a que estão submetidos, afasta-se do previsto pela lei dos gases ideais.

A figura 1 mostra este afastamento, mais acentuado em pressões elevadas e temperaturas baixas.

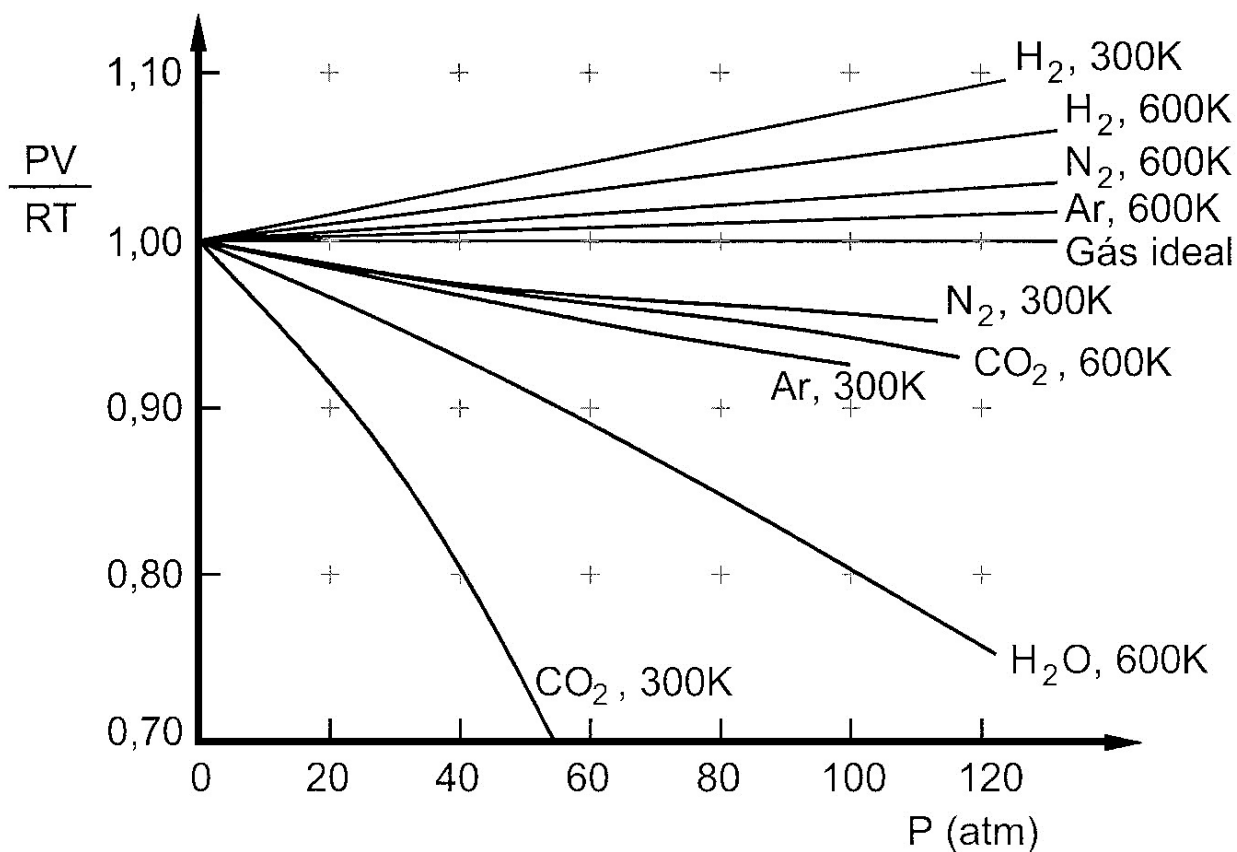


Fig. 1

É importante observar o fato do afastamento se verificar em situações que favorecem a diminuição da distância média entre as moléculas. Esta constatação sugere de imediato a importância relevante das forças de interação entre as moléculas. Sendo assim, já não é útil a lei dos gases ideais e precisamos nos preocupar com a forma das interações entre moléculas. Na verdade, o tipo de interação existente entre duas moléculas é mostrado na figura 2, onde U representa o potencial e r a distância entre as duas moléculas.

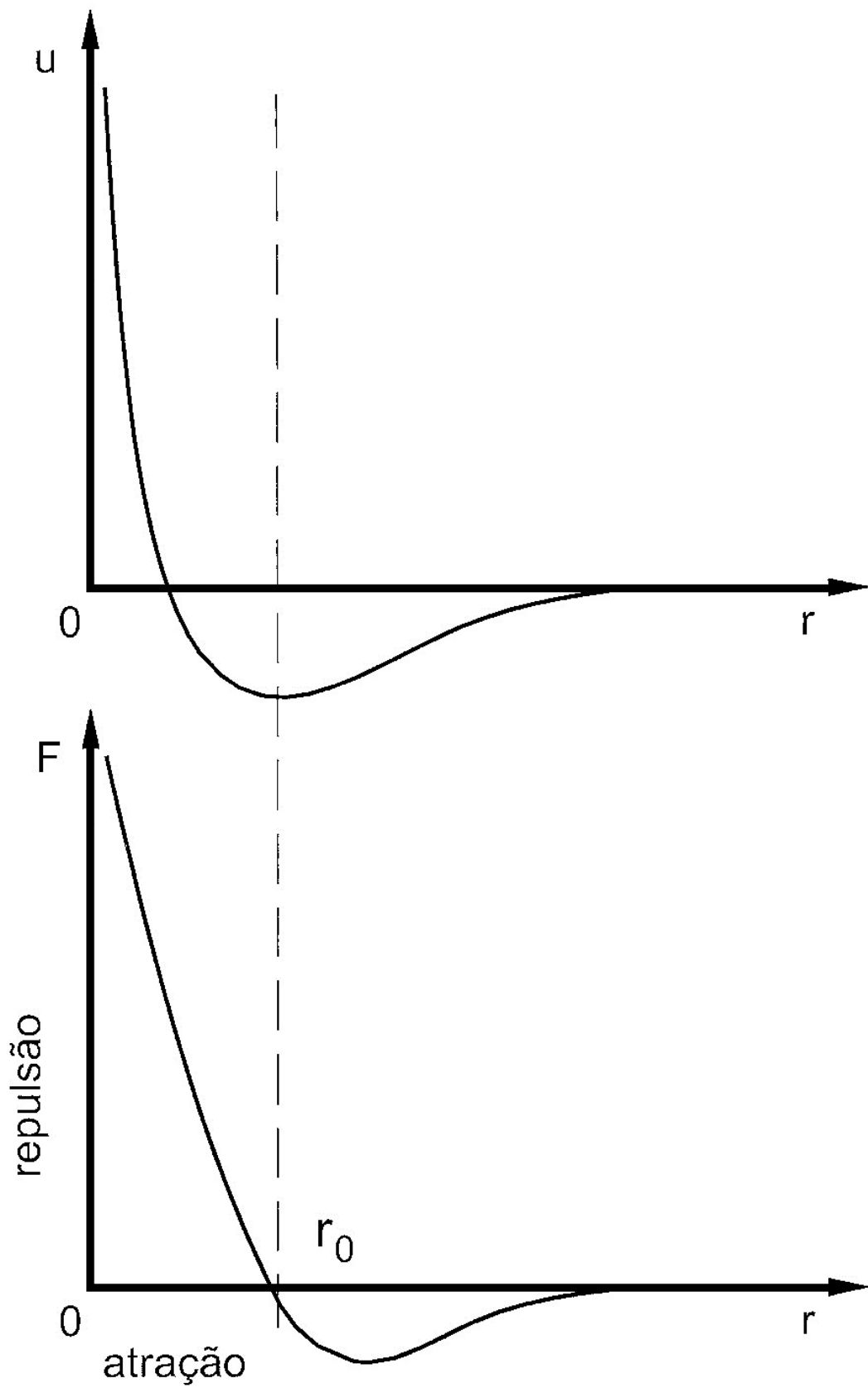


Fig. 2

Nota-se as duas partes: a atrativa e a repulsiva. A parte da força atrativa só é sensível para distâncias entre as duas moléculas da ordem do diâmetro molecular. Na realidade, o que foi feito para a determinação da equação dos gases reais foi a introdução de correções provenientes destas interações na equação de estado dos gases ideais.

A correção devida à parte repulsiva prende-se ao fato de que essa parte age com módulo infinito sempre que duas moléculas, consideradas como esferas rígidas, se tocarem. Por causa disto, se pode dizer que é proibido a qualquer molécula penetrar no volume ocupado por outra. Em consequência, se V é o volume do recipiente que contém N_0 moléculas de um gás, o volume disponível para a movimentação de qualquer uma delas é $V - b$, onde b deveria ser N_0 vezes o volume de uma molécula. De fato b aproxima-se deste valor e vale

$$b = \frac{16}{3} N_0 \pi r^3$$

onde r é o raio de uma molécula.

Assim, pode-se escrever a equação de estado como:

$$P (V - b) = R T$$

que é denominada equação de estado de Clausius.

Por outro lado, a correção referente à parte atrativa tende ao efeito global de estabelecer no gás uma espécie de coesão, que tende a diminuir a pressão das moléculas sobre as paredes do recipiente. Pode-se então dizer que o número de moléculas colidindo com as paredes, por unidade de tempo, é proporcional a n (densidade das moléculas do gás). Da mesma forma, o número de moléculas que produzem a coesão responsável pela diminuição do impacto de uma molécula qualquer contra a parede também é proporcional a n . Disto resulta a diminuição da pressão P de um valor proporcional a n^2 , e portanto a $1/V^2$ (pois $n = N_0 / V$).

Como consequência, pode-se então escrever

$$P = \frac{R T}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

onde a é uma constante. Esta é a equação de estado de Van der Waals.

4. UNIDADES DE PRESSÃO

Existe um número grande de unidades de pressão em uso atualmente. A escolha das unidades apropriadas varia conforme as aplicações.

No sistema MKS $1 \text{ N} / \text{m}^2 = 10^3 \text{ bar} = 1 \text{ Pa}$

No sistema CGS $1 \text{ dyn} / \text{cm}^2 = 10^{-6} \text{ bar}$

Segundo resolução da Conferência Geral de Pesos e Medidas (CGPM) a unidade oficial de pressão passa a ser o **pascal (Pa)**.

Na literatura mais antiga (livros, revistas), a unidade mais utilizada é o **torr (Torr)**, motivo da escolha desta unidade para uso nesta apostila.

Outras unidades:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ Torr} = 133,3 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ Torr} = 1,33 \times 10^3 \text{ dyn/cm}^2$$

$$1 \text{ bar} = 10^6 \text{ dyn/cm}^2 = 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$1 \text{ Torr} = 1,33 \times 10^{-3} \text{ bar} = 1,33 \text{ milibar}$$

$$1 \text{ Pa} = 7,5 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$1 \text{ micron Hg} = 10^{-3} \text{ mm Hg} = 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$1 \text{ hPa} = 1 \text{ milibar}$$

Define-se **1 atmosfera** como sendo a pressão exercida por uma coluna de mercúrio de **760 mm** de altura, a 0°C .

4.1. NÍVEIS DE VÁCUO

Para fins didáticos, convencionou-se denominar os níveis de vácuo em faixas de pressão, do seguinte modo:

Pressão atmosférica	760 Torr
Vácuo	1 Torr
Médio vácuo (pré-vácuo)	10^{-3} Torr
Alto-vácuo	10^{-6} Torr
Ultra-alto vácuo (UHV)	10^{-10} Torr

5. DISTRIBUIÇÃO DE MAXWELL-BOLTZMANN

Num gás qualquer, a uma dada temperatura T , as suas moléculas possuem uma distribuição dos módulos das velocidades bem descrita pela distribuição de Maxwell-Boltzmann. Ela considera a hipótese das moléculas terem um movimento completamente ao acaso. Sua expressão é

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

e tem a seguinte forma, para uma dada temperatura

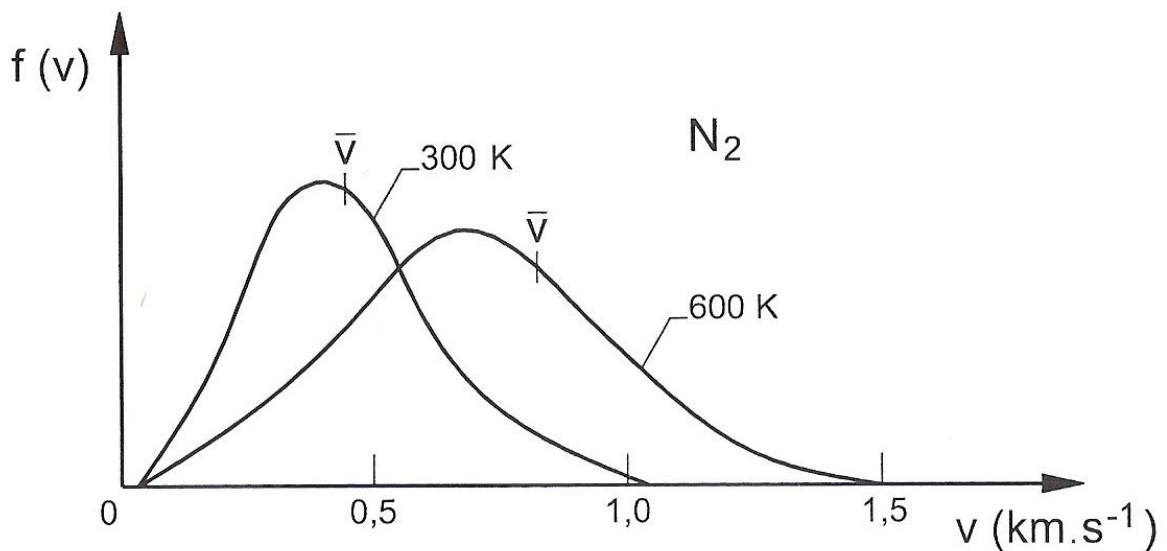


Fig. 3

Da maneira como está escrita, esta distribuição tem a seguinte característica

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

ou seja, a área sob a curva representa o número de moléculas do volume.

A partir desta curva, se pode calcular algumas velocidades bastante úteis. Por exemplo:

5.1 Velocidade mais provável v_p

É a velocidade comum à maioria das moléculas. O seu cálculo resume-se em calcular o máximo da curva. Assim

$$\frac{d}{dv} |f(v)| = 0 \implies v_p = \left(\frac{2 k T}{m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

5.2 Velocidade média aritmética \bar{v}

No caso de um número discreto de partículas teríamos

$$\bar{v} = \frac{N_1 v_1 + N_2 v_2 + \dots}{N}$$

com

$$N = \sum_{i=1}^n N_i$$

Para passar para o caso contínuo vem

$$\bar{v} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} v_i \implies \frac{1}{N} \int_0^{\infty} \bar{v} f(v) dv$$

e

$$\bar{v} = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v f(v) dv$$

$$\bar{v} = \left(\frac{8 k T}{\pi m} \right)^{\frac{1}{2}}$$

5.3 Velocidade média quadrática \bar{v}^2

De modo análogo, tem-se

$$\bar{v}^2 = \frac{1}{N} \int_0^{\infty} v^2 f(v) dv = \frac{3 k T}{m}$$

Da expressão acima obtém-se uma relação importante

$$\frac{1}{2} m \bar{v}^2 = \frac{3}{2} k T$$

que implica em

$$\boxed{\left(\bar{v}^2\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{3 k T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}}$$

ou seja, para um gás ideal a energia cinética média das moléculas depende somente da temperatura.

5.4 **Observações:**

5.4.1 Para o cálculo das velocidades acima, é preciso utilizar integrais como

$$I_v = \int_0^{\infty} v^v e^{-\lambda v^2} dv$$

$$I_0 = \frac{1}{2} \sqrt{\pi / \lambda}$$

$$I_1 = \frac{1}{2 \lambda}$$

$$I_2 = \frac{d I_0}{d \lambda} = \frac{1}{4} \sqrt{\pi / \lambda^3}$$

$$I_3 = \frac{1}{2 \lambda^2}$$

$$I_4 = \frac{3}{8} \sqrt{\pi / \lambda^5}$$

5.4.2 Para temperaturas diferentes a forma da curva muda mas a área permanece constante. Tal curva depende também de m .

5.4.3 Se fizermos $E = \frac{1}{2} m v^2$ então chegaremos a

$$\frac{dn}{dv} = m v \frac{dn}{dE}$$

ou seja, $f(v) = m v f(E)$ e daí

$$f(E) = \frac{2 N}{(k T)^{3/2}} E^{\frac{1}{2}} e^{\frac{-E}{kT}}$$

que é a distribuição de energia independente do gás.

6. CÁLCULO DO FLUXO DE MOLÉCULAS

Um resultado muito utilizado em tecnologia do vácuo é o do número de moléculas incidentes por unidade de área, por unidade de tempo. Para tanto aproveitaremos os resultados do ítem anterior.

Consideremos um elemento de área dA da parede de um recipiente. A seguir, precisaremos escolher um eixo z apontando no sentido da normal para fora deste elemento de área, como ilustrado na figura 4

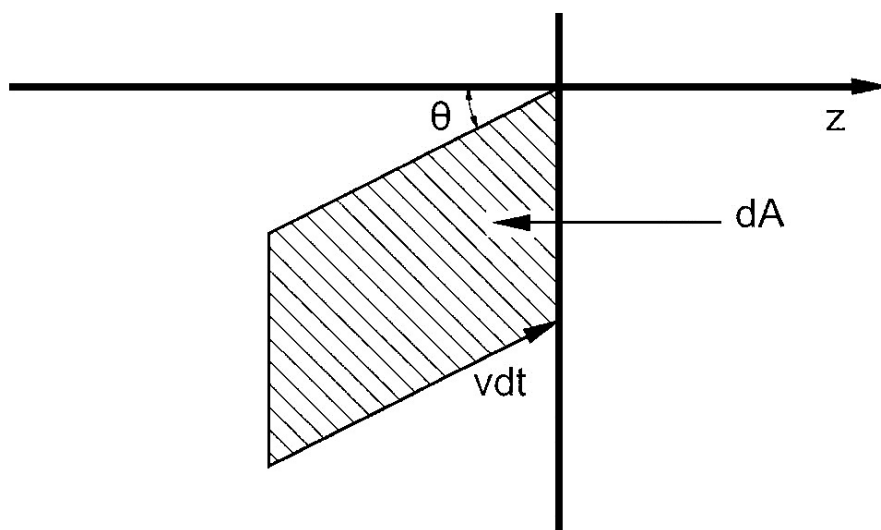


Fig. 4

De início, vamos considerar as moléculas, nas vizinhanças da parede, cuja velocidade é tal que o seu valor esteja

entre \vec{v} e $\vec{v} + d\vec{v}$. Isto significa que o módulo da velocidade está entre v e $v + dv$, e sua direção está sendo especificada pelo seu ângulo polar θ (com respeito ao eixo z) e pelo seu ângulo azimutal ϕ , de tal maneira que estes ângulos se situam entre θ e $\theta + d\theta$, e ϕ e $\phi + d\phi$, respectivamente.

Moléculas desse tipo sofrem um deslocamento $\vec{v} dt$ no tempo infinitesimal dt . Desta forma, estas moléculas situam-se em um cilindro infinitesimal de área dA e comprimento $\vec{v} dt$, formando um ângulo θ com o eixo z , e somente elas incidirão na superfície, no intervalo de tempo dt . Moléculas fora deste cilindro não incidirão sobre a superfície.

O volume deste cilindro é $v dt dA \cos \theta$, enquanto que o número de moléculas por unidade de volume nessa gama de velocidades é $f(\vec{v}) d^3 \vec{v}$. Assim sendo, o número de moléculas desse tipo que incidem no elemento de área dA , no tempo dt , será igual a

$$|f(\vec{v}) d^3 \vec{v}| \times |dA v dt \cos \theta|$$

Dividindo este resultado por dA e dt , e somando sobre todas as velocidades possíveis ($0 < v < \infty$) teremos ν igual ao número total de moléculas que incidem na superfície por unidade de área, na unidade de tempo. Assim

$$\nu = \int d^3 \vec{v} f(\vec{v}) v \cos \theta$$

Entretanto, moléculas com $v_z = 0$ não colidirão com o elemento de área. Então teremos as condições $0 < \phi < 2\pi$,

$0 < \theta < \pi/2$, pois $v_z = v \cos \theta > 0$

$$\therefore \nu = \int_{v_z > 0} d^3 \vec{v} f(\vec{v}) v \cos \theta$$

Se o gás estiver em equilíbrio térmico, vale a função de distribuição do ítem anterior, e teremos $f(\vec{v}) = f(v)$, ou seja, somente função de $|\vec{v}|$. Por outro lado,

$$d^3 \vec{v} = v^2 dv d\Omega = v^2 dv \sin \theta d\theta d\phi$$

$$\therefore \nu = \int_0^\infty f(v) v^3 dv \int_0^{\pi/2} \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

ou ainda

$$\nu = \pi \int_0^\infty f(v) v^3 dv$$

Resolvendo a integral e rearranjando os termos, chega-se a $\nu = 1/4 n \bar{v}$. Esta expressão é muito utilizada em vácuo para se fazer estimativas em diversas situações. Substituindo as expressões conhecidas de n e \bar{v} , chega-se a

$$\nu = 3,5 \times 10^{22} P |M T|^{-\frac{1}{2}} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

com P em torr e T em kelvin.

7. CAMINHO LIVRE MÉDIO

Seja um gás constituído por moléculas idênticas, consideradas como esferas rígidas de raio r , cujas colisões entre si sejam perfeitamente elásticas. A figura 5 abaixo mostra uma imagem pictográfica, onde foi representado o deslocamento de uma determinada molécula se movendo dentro de uma nuvem de moléculas de um gás.

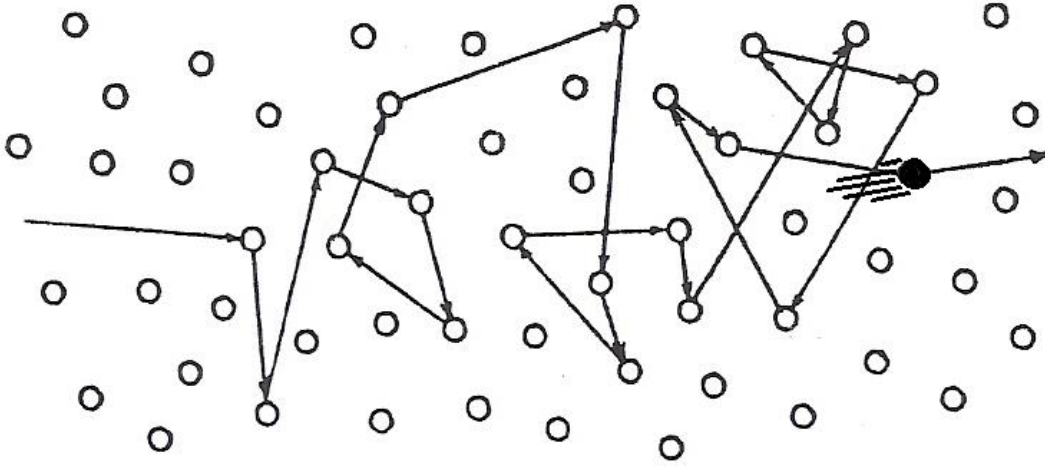


Fig. 5

Ao segmento de caminho da molécula entre duas colisões sucessivas denomina-se “caminho livre”. Pretende-se aqui computar o comprimento médio destes caminhos, isto é, o “caminho livre médio”, representado pela letra λ .

Para simplificar, suponhamos que todas as moléculas, exceto uma, estejam em repouso em suas respectivas posições, e esta única molécula se desloque entre as demais com velocidade média \bar{v} .

A cada molécula em movimento associamos uma área, denominada “seção de choque” σ , dada por

$$\sigma = 4\pi r^2 = \pi(2r)^2 = \pi\delta^2$$

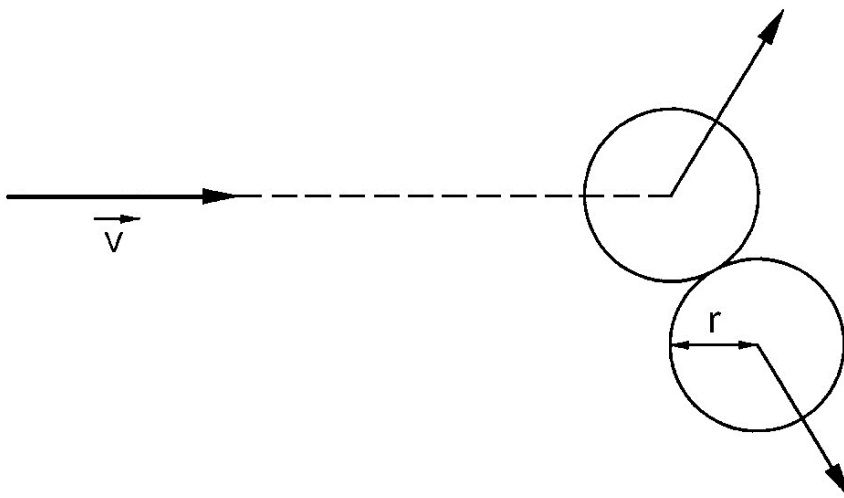


Fig. 6

Em um intervalo de tempo t , a molécula percorrerá uma distância $\bar{v} t$, ao longo de um caminho aleatório, em zigue-zague.

Durante este deslocamento a seção de choque σ associada à molécula vai gerar um volume correspondente ao volume de um cilindro de base σ e geratriz $\bar{v} t$.

Se o gás possuir uma densidade molecular n , o número de moléculas com seus respectivos centros dentro do volume gerado, aquelas, portanto, que sofreram colisões com a molécula em movimento, será $n \sigma \bar{v} t$. Esse é, por conseguinte, o número de colisões no intervalo de tempo t . A frequência de colisões será $\sigma n \bar{v}$.

Assim sendo, a distância média percorrida pela molécula entre as colisões será dada por

$$\lambda = \frac{\bar{v} t}{n \sigma \bar{v} t} = \frac{1}{\sigma n}$$

ou ainda

$$\lambda = \frac{1}{\pi \delta^2 n}$$

Este resultado difere ligeiramente do cálculo exato. Para avaliações mais rigorosas de λ seria necessário levar em conta o fato de que as demais moléculas também estariam se movimentando com velocidades diferentes. Então o resultado seria

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \delta^2 n}$$

Uma relação útil ligando λ e P , para o ar atmosférico, e ao mesmo tempo proporcionando uma aproximação razoável para outros gases, pode ser derivada da expressão acima na forma

$$\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}}{P} \quad \lambda \text{ em cm e } P \text{ em Torr}$$

7.1 Observações:

- 7.1.1 O diâmetro médio de uma molécula de gás nitrogênio, por exemplo, é da ordem de $3,7 \times 10^{-8}$ cm.
- 7.1.2 O caminho livre médio do N_2 , à temperatura ambiente, por unidade de volume (cm^3) é $6,3 \times 10^{-6}$ cm, à pressão atmosférica. Na pressão de ultra-alto vácuo, 10^{-10} Torr, chega a $4,8 \times 10^7$ cm.

8. VISCOSIDADE

A figura 7, abaixo, representa esquematicamente duas placas paralelas tendo um gás, ou mais genericamente, um fluido entre elas. Uma das placas se move em relação à outra com velocidade constante \vec{u} .

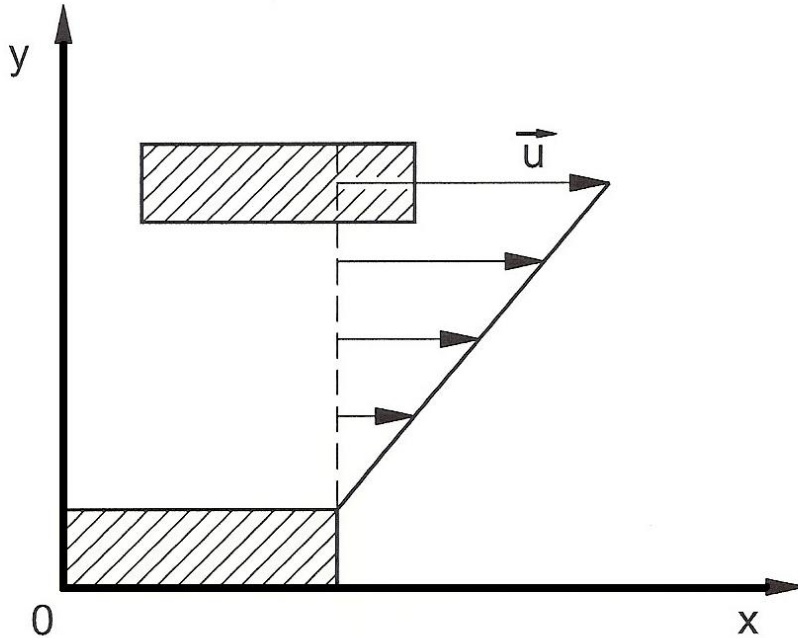


Fig. 7

A camada de gás imediatamente adjacente à placa móvel desloca-se com velocidade ligeiramente inferior a \vec{u} , e as camadas sucessivas deslocam-se com velocidades cada vez menores. Surge, então, um gradiente de velocidades du/dy .

Verifica-se, experimentalmente, que para manter o deslocamento da placa é preciso aplicar nela uma força na direção e sentido do deslocamento, proporcional à área A da placa e ao gradiente de velocidade du/dy . Esta força pode ser expressa, portanto, como

$$F = \eta A \, du/dy$$

onde o coeficiente de proporcionalidade η denomina-se coeficiente de viscosidade do fluido. Isto equivale a dizer que o gás exerce sobre a placa uma força de reação, chamada força viscosa, de mesmo módulo e direção, porém com sentido oposto ao movimento.

A viscosidade do gás afetará o fluxo quando o escoamento se der na região de pressões viscosa. Quando um gás escoar através de um tubo fino, a velocidade das moléculas será máxima nos pontos situados no eixo do tubo, decrescendo nos pontos mais afastados do eixo, chegando a ser nula junto às paredes do mesmo. Pode-se então imaginar o fluxo de gás como sendo um movimento de camadas longitudinais que deslizam umas sobre as outras. Cada camada exerce uma força tangencial sobre as camadas adjacentes, retardando as mais rápidas e acelerando as mais lentas; este é o processo da viscosidade.

Uma relação muito útil entre η e λ é

$$\eta = \frac{1}{3} \lambda n m \bar{v}$$

Nos sistemas CGS e MKS as unidades de viscosidade são, respectivamente:

$$1 \text{ Poise} = 1 \text{ dina s cm}^{-2} = 1 \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s} = 1 \text{ N s cm}^{-2}$$

e no Sistema Internacional,

$$10 \text{ Poise} = 1 \text{ Pa s} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

9. TRANSFERÊNCIA DE CALOR

O calor pode se propagar através de um gás de diversas maneiras. Em pressões altas e temperaturas baixas a densidade será elevada e a viscosidade baixa. Existirá um fluxo macroscópico de gás para cima se houver um gradiente de temperaturas na direção da força de gravidade.

Sob tais condições o calor se propaga por convecção, devido à diferença de densidades.

Quando a densidade for reduzida e/ou a temperatura for elevada, a transferência de calor se dará por condução.

Transferência de calor por condução é a troca de energia cinética de uma molécula para outra, na escala microscópica, através de colisões entre as mesmas.

A condutividade térmica \mathbf{K} é proporcional a η e a c_v (calor específico do gás a volume constante).

A teoria prevê que para gases monoatômicos $\mathbf{L K} = 2,5 \eta c_v$, resultado em bom acordo com os dados experimentais.

Para moléculas poliatômicas o coeficiente de proporcionalidade é menor do que **2,5** devido às energias rotacional e vibracional das mesmas. As dimensões de \mathbf{K} são o fluxo de calor por unidade de tempo, por unidade de área, por unidade de gradiente de temperatura. Usualmente é expressa em watts por cm^2 para um gradiente de temperatura de um grau Celsius por centímetro, ou seja, $\mathbf{W / cm}^\circ\text{C}$. É importante observar que a viscosidade e a condutividade são independentes na região de fluxo viscoso na medida em que a densidade não seja excessivamente alta e as forças atrativas entre as moléculas sejam desprezíveis, isto é, desde que o gás se comporte como um gás ideal.

Na verdade, nas expressões anteriores se pode verificar que tanto η quanto \mathbf{K} são funções somente da temperatura, ou ainda, proporcionais a $\mathbf{T}^{1/2}$.

Em pressões mais baixas ainda as moléculas colidem predominantemente com as paredes do recipiente. Esta é a região onde ocorre a transferência de calor por condução.

Se numa parede à temperatura $\mathbf{T_p}$ incidirem moléculas com temperatura $\mathbf{T_i}$ (com $\mathbf{T_p} > \mathbf{T_i}$), a taxa de resfriamento será proporcional ao número de moléculas incidentes por segundo e à diferença de temperaturas

$\mathbf{T_p} - \mathbf{T_i}$. Contudo, existem moléculas que saem da parede sem terem atingido a temperatura de equilíbrio. Assim sendo, torna-se importante conhecer em que extensão uma molécula incidindo sobre uma superfície com temperatura diferente vai transferir a sua energia térmica para a parede, ou vice-versa. De um modo geral, as moléculas não serão refletidas especularmente, mas permanecerão aderidas à parede por algum tempo.

Considerando o caso ideal, todas as moléculas sairão da parede em todas as direções, com igual probabilidade, e a energia de uma molécula terá relação direta com a temperatura da parede.

No entretanto, a transferência de energia não é sempre perfeita. Deste modo, um coeficiente de acomodação α foi introduzido por Knudsen para se determinar a eficiência de transferência de calor.

Se \mathbf{T} for a temperatura das moléculas que saem da parede, então

$$\alpha = \frac{\mathbf{T} - \mathbf{T_i}}{\mathbf{T_p} - \mathbf{T_i}}$$

Introduzindo-se α e utilizando as expressões já conhecidas, pode-se determinar a taxa de resfriamento como sendo

$$W = \frac{3}{2} \bar{v} k \alpha (T_p - T_i) = \frac{\alpha b P (T_p - T_i)}{(T_i M)^{\frac{1}{2}}}$$

onde **b** é uma constante.

Observar que o calor transferido por condução é proporcional à pressão.

Finalmente, quando a pressão for ainda mais reduzida se pode dizer que o calor será transferido somente por radiação.

A potência total irradiada por unidade de área é dada pela lei de Stefan-Boltzmann:

$$W = \sigma \epsilon T^4$$

Nesta expressão, σ é a constante de Stefan-Boltzmann, cujo valor é:

$$\sigma = 5,67 \times 10^{-12} \text{ W / cm}^2 \text{ K}^4$$

Por outro lado, ϵ é a razão entre a emissão da superfície e a emissão do corpo negro

($0 \leq \epsilon \leq 1$).

Devido à dependência em T^4 , este processo vai predominar em temperaturas elevadas, mesmo em pressões altas.

10. TABELAS ÚTEIS

10.1. TABELA 1 - Valores de constantes da Teoria Cinética dos Gases para alguns gases

GÁS	m (g)	δ (cm)	λ (cm)	v (cm/s)
H ₂	$3,35 \times 10^{-24}$	$2,7 \times 10^{-8}$	$8,8 \times 10^3$	$1,74 \times 10^5$
He	$6,64 \times 10^{-24}$	$2,2 \times 10^{-8}$	$1,3 \times 10^4$	$1,23 \times 10^5$
H ₂ O	$2,99 \times 10^{-23}$	$4,6 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^3$	$5,82 \times 10^4$
N ₂	$4,65 \times 10^{-23}$	$3,7 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^3$	$4,67 \times 10^4$
O ₂	$5,31 \times 10^{-23}$	$3,6 \times 10^{-8}$	$4,8 \times 10^3$	$4,37 \times 10^4$
Ar	$6,62 \times 10^{-23}$	$3,6 \times 10^{-8}$	$4,7 \times 10^3$	$3,91 \times 10^4$
CO	$4,65 \times 10^{-23}$	$3,8 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^3$	$4,67 \times 10^4$
CO ₂	$7,30 \times 10^{-23}$	$4,6 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^3$	$3,72 \times 10^4$
Hg	$3,34 \times 10^{-22}$	$5,1 \times 10^{-8}$	$2,2 \times 10^3$	$1,74 \times 10^4$

Onde:

m = massa de uma molécula

δ = diâmetro de uma molécula

λ = caminho livre médio, a 1 torr e 0 °C

v = velocidade média aritmética a 15 °C

10.2. **TABELA 2** - Valores de algumas constantes para cálculos de vácuo

Constante de Boltzman k	$1,38 \times 10^{-16}$ erg / K $1,03 \times 10^{-22}$ Torr ℓ / K
Constante dos Gases R	62 Torr ℓ / K mol 2 g cal / K mol
Moléculas em 1 litro a 1 Torr e 293 K	$3,3 \times 10^{19}$
Moléculas em 1 mol (número de Avogadro)	$6,023 \times 10^{23}$
Volume de 1 mol a 760 Torr e 273 K	22,4 litros
Energia de um gás a 293 K	0,6 kcal / mol 0,026 eV
Equivalente à energia de 1 eV	1 eV = 23 kcal / mol
Número de moléculas em uma camada monomolecular	Cerca de 5×10^{14} moléculas / cm^2 $1,5 \times 10^{-5}$ Torr ℓ / cm^2 a 293 K


Fonte: G. Lewin - "Fundamentals of Vacuum Science and Technology", pg. 9, 1965

Revisão de texto: Luiz Marcos F. Fagundes

Impresso na Gráfica do Instituto de Física da USP

2017

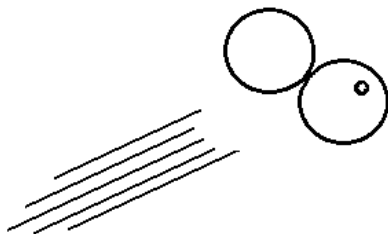
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

 Instituto de Física

Curso de Tecnologia do Vácuo

4300323

TEORIA CINÉTICA



Prof. Hélcio Onusic
Prof. Nilberto H. Medina
Prof. Ross Alan Douglas