

# APÊNDICE I

## TEORIA DOS GASES RAREFEITOS

Basicamente, em ciência e tecnologia de vácuo, trata mos com gases rarefeitos. Portanto, algumas idéias fundamen - tais sobre gases perfeitos, gases reais e teoria cinética dos gases serão discutidas inicialmente.

O conceito de um GÁS IDEAL está estritamente ligado a idéia de independência (ou não-interação) entre as moléculas. Este é um conceito teórico que corresponde às seguintes hipóte ses básicas:

- a) as moléculas podem ser consideradas como esferas de dimensões muito pequenas
- b) o volume ocupado por todas as moléculas é uma fra ção desprezível do volume ocupado pelo gás
- c) as moléculas não exercem forças entre si a não ser durante as colisões
- d) as moléculas andam em trajetórias retilíneas e de uma maneira perfeitamente caótica
- e) as moléculas efetuam colisões perfeitamente elás ticas.

Já nos GASES REAIS, atuam forças de atração intermo leculares. Essas forças, conforme se verá mais adiante, são responsáveis por um comportamento que é, a altas pressões, dis tinto dos gases ideais.

Porém é muito importante desde já lembrar que gases reais tais como hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, hélio, argônio e tantos outros se comportam, a pressões próximas à pressão atmosférica, como gases ideais. A pressões menores (vácuo), muito mais gases se aproximam desse tipo de comportamento.

### 1) Equação de Estado para um Gás Ideal

Inicialmente deve ser lembrado que a EQUAÇÃO DE ESTADO de um gás, ideal ou não, é a relação existente entre a pressão P, volume V e temperatura T:

$$F(P, V, T) = 0$$

A equação de estado para um gás ideal pode ser obtida através de uma experiência em que se mede P, V, T e a massa m de um gás rarefeito (baixa densidade). Essa experiência conduz aos seguintes resultados:

- 1) à temperatura constante, a pressão de um gás é ~~inversamente~~ proporcional ao seu volume específico  $V/m$  (lei de Boyle)
- 2) o produto da pressão pelo volume específico é diretamente proporcional a temperatura (lei de Charles).

Esses dois resultados experimentais podem ser resumidos pela relação

$$P \frac{V}{m} = rT \quad (1)$$

onde r é uma constante de proporcionalidade cujo valor depende do gás que está sendo estudado.

Quando se compara os valores de r para vários gases se encontra sempre que

$$r = \frac{R}{M}$$

onde M é o peso molecular do gás e R é uma constante de proporcionalidade que é a mesma para todos os gases. A constante R é chamada de constante universal dos gases perfeitos. Podemos portanto reescrever a equação (1) como

$$P \frac{V}{m} = \frac{R}{M} T$$

ou

$$PV = \frac{m}{M} RT$$

Lembrando que  $\frac{m}{M}$  = número de moles, n, do gás, temos

$$PV = nRT \quad (2)$$

O número R se relaciona com a constante de Boltz-

mann  $k$  e com o número de Avogadro  $N_0$  através da relação  $R = N_0 k$ .  
E como  $nN_0 = N$ , número total de moléculas do gás, a relação (2)  
fica finalmente

$$PV = N k T \quad (3)$$

Os valores da constante universal  $R$  e da constante de Boltzmann são dadas a seguir:

$$R = 8,314 \text{ joule/(mole)}(^{\circ}\text{K}) = 1,987 \text{ cal/(mole)}(^{\circ}\text{K})$$

$$k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ joule}/^{\circ}\text{K}.$$

## 2) Unidades de Uso Comum em Tecnologia de Vácuo

Em tecnologia de vácuo, as unidades de Pressão mais comumente empregadas são: Torr, mbar e Pascal. Abaixo, segue uma tabela que relaciona essas unidades.

Pressão	Torr	mbar	Pa
Torr	1	1.333224	133.3224
mbar	0.750062	1	100.00
Pascal	0.00750062	0,01	1

Em tabelas de parâmetros frequentemente utilizados em tecnologia de vácuo, as grandezas atualmente mais comuns para volume e pressão são respectivamente o litro e o torr. Por esse motivo é importante definir a constante de Boltzmann em termos dessas unidades. Tem-se então

$$k = 1,03 \times 10^{-22} \text{ torr litro}/^{\circ}\text{K}.$$

## 3) Equações de Estado para Gases Reais

Existem muitas equações que descrevem melhor o comportamento de gases reais do que a equação para um gás ideal. Algumas delas são totalmente empíricas enquanto outras são baseadas em hipóteses relativas a propriedades moleculares. Van der Waals, em 1873, demonstrou a seguinte equação:

$$\left(P + \frac{A}{V^2}\right)(V-b) = RT.$$

Nesta equação o termo  $A/V^2$  é devido ao fato de que forças atrativas entre moléculas tendem a aproximá-las resultando portanto no mesmo efeito que uma pressão adicional. O termo  $b$  é proporcional ao volume ocupado pelas próprias moléculas. Os parâmetros  $A$  e  $b$  são constantes para um particular gás mas diferem de gás para gás.

A equação de van der Waals, bem como qualquer outra equação de estado, deve tender, no limite de baixas pres-

sões, para a equação de estado de um gás ideal.

Outras equações descrevem o comportamento de gases reais a mais altas pressões, como a Equação do Virial e a Equação de Beattie-Bridgman. Entretanto, elas tem pouca aplicação em tecnologia de vácuo e não serão discutidas aqui.

#### 4) Cálculo Cinético da Pressão

A teoria cinética dos gases se baseia na hipótese fundamental que a matéria é feita de moléculas e que as moléculas de um gás estão em constante movimento, que será tão mais intenso quanto maior for a temperatura.

Durante o movimento as moléculas sofrem colisões com elas mesmas, além de colidir com as paredes do recipiente que contém o gás. A pressão do gás resulta da transferência de momentum das moléculas para as paredes do recipiente. Portanto a pressão pode ser relacionada com a energia cinética das moléculas.

Vamos fazer aqui um cálculo simplificado da pressão de um gás. Vamos imaginar o gás num recipiente cúbico de aresta  $\ell$  e lados de área  $A$ . Consideremos uma particular molécula com vetor velocidade  $\vec{v}$  colidindo com o lado perpendicular a direção  $x$ . O tempo entre colisões sucessivas entre os dois lados perpendiculares a direção  $x$  é

$$\Delta t = \frac{2\ell}{v_x}$$

onde  $v_x$  é a componente de  $v$  ao longo de  $x$ .

A variação de momentum  $\Delta(mv)$  da molécula numa colisão, é

$$\Delta(mv) = mv_x - (-mv_x) = 2mv_x$$

A segunda lei de Newton define a força  $F$  como a taxa de variação do momentum com o tempo. Então,

$$F = \Delta(mv)/\Delta t = 2mv_x/(2\ell/v_x) = mv_x^2/\ell$$

A pressão média devida a esta molécula é

$$P'_x = \frac{F}{A} = mv_x^2/(A\ell) = mv_x^2/V$$

onde  $V$  é o volume da caixa. A pressão devida a  $N$  moléculas é portanto

$$P_x = (N/V) \overline{mv_x^2} = nm \overline{v_x^2}$$

onde  $\overline{v_x^2}$  é a velocidade quadrática média computada sobre todas as moléculas do gás. Por um cálculo análogo chegaríamos a  $P_y = nm \overline{v_y^2}$  e  $P_z = nm \overline{v_z^2}$ . Como não existe direção preferencial para o movimento das moléculas na caixa,

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

De acordo com o teorema de Pitágoras

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2} = 3\overline{v_y^2} = 3\overline{v_z^2}.$$

Portanto, a pressão medida em qualquer direção é

$$P = P_x = P_y = P_z = \frac{1}{3} n m \overline{v^2} \quad (4)$$

### 5) Cálculo Cinético da Energia das Moléculas

A energia cinética média  $\overline{E}$  pode ser facilmente calculada a partir das equações (3) e (4). A equação (3) pode ser escrita como

$$P = nkT,$$

que comparada com (4) dá

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

Portanto

$$\overline{E} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT.$$

Concluimos que a energia cinética média das moléculas é a mesma para todos os gases e é proporcional a temperatura.

ra absoluta.

### 6) Distribuição de Maxwell

As velocidades das moléculas de um gás, para uma determinada temperatura, obedecem a uma distribuição estatística dada pela relação

$$f(\vec{v}) d^3\vec{v} = n(m/2\pi kT)^{3/2} \exp[-mv^2/2kT] d^3\vec{v} \quad (5)$$

onde  $\vec{v}$  é o vetor velocidade,  $n$  é a densidade do gás,  $m$  a massa de uma molécula,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.  $d^3\vec{v} \equiv dv_x dv_y dv_z$  é chamado de elemento de volume no espaço das velocidades.

$f(\vec{v}) d^3\vec{v}$  é número médio de moléculas, por unidade de volume, que tem vetor velocidade entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$ .

O resultado (5) é chamado de distribuição de velocidades de Maxwell e foi demonstrado por Maxwell em 1859.

### 7) Distribuição de Módulos de Velocidade

Além da relação (5) nos interessa também saber a relação  $F(v)$  que chamaremos de distribuição de módulos de velocidade.

cidade. Então

$F(v)dv \equiv$  número médio de moléculas por unidade de volume com velocidade (em módulo) no intervalo entre  $v$  e  $v + dv$ .

Pode ser demonstrado que a relação entre as duas distribuições é dada por

$$F(v)dv = 4\pi v^2 f(\vec{v})dv$$

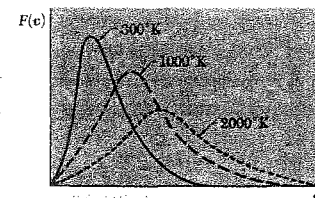
Substituindo (5) nessa última equação teremos

$$F(v)dv = \frac{4n}{\sqrt{\pi}} (m/2\pi kT)^{3/2} v^2 \exp[-mv^2/2kT] dv \quad (6)$$

Várias representações gráficas de  $F(v)$  em função de  $v$  são dadas na figura abaixo para diferentes temperaturas.

Se quisermos saber, por exemplo, qual o número de moléculas do gás por unidade de volume com velocidades compreendidas entre  $v_1$  e  $v_2$ , basta integrar a função  $F(v)$  entre esses dois limites:

$$n_{12} = \int_{v_1}^{v_2} F(v) dv$$



Behavior of the Maxwell distribution of molecular speeds as a function of temperature.

É claro que a área total debaixo da curva  $F(v)$  é numericamente igual a densidade do gás, isto é,

$$\int_0^{\infty} F(v)dv = n \quad (7)$$

A função  $F(v)$  apresenta um máximo. Este máximo corresponde a velocidade  $v_p$  que chamaremos de velocidade mais provável. Para obter  $v_p$  basta derivar  $F(v)$  em relação a  $v$  e igualar a derivada a zero. O resultado é

$$v_p = (2kT/m)^{1/2} \quad (8)$$

A velocidade média  $\bar{v}$  é obtida através da relação

$$\bar{v} = \int_0^\infty F(v) v dv / \int_0^\infty F(v) dv = \int_0^\infty F(v) v dv / n$$

$$\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2} \quad (9)$$

Para obter esse resultado utilizamos a tabela de integração dada logo abaixo.

A velocidade quadrática média  $\sqrt{v^2}$  é calculada por meio da relação

$$\sqrt{v^2} = \int_0^\infty F(v) v^2 dv / \int_0^\infty F(v) dv = \int_0^\infty F(v) v^2 dv / n$$

$$\sqrt{v^2} = \frac{3kT}{m} \quad (10)$$

Para efetuar esse cálculo também utilizamos a tabela de integração.

É interessante observar que se aplicarmos a equação (10) na expressão do cálculo da pressão (4) obteremos

$$P = nkT \quad (11)$$

que é a equação de estado de um gás ideal.

#### Nota

Os resultados das integrais do tipo

$$I_n \equiv \int_0^\infty e^{-ax^2} x^n dx,$$

que foram usadas no cálculo de  $\bar{v}$  e  $\sqrt{v^2}$  são os seguintes:

$$\text{- para } n = 0 \quad I_0 = \frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-1/2}$$

$$\text{- para } n = 1 \quad I_1 = \frac{1}{2} a^{-1}$$

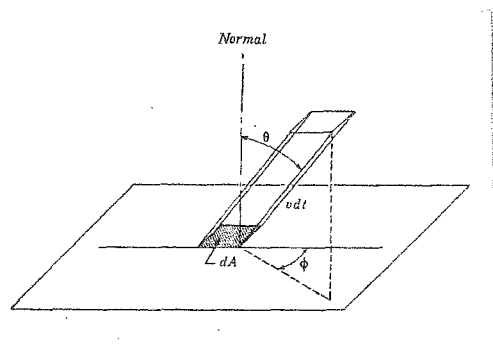
$$\text{- para } n > 1 \quad I_n = \left(\frac{n-1}{2a}\right) I_{n-2}$$

Por exemplo,

$$I_2 = \frac{I_0}{2a} = \frac{\sqrt{\pi}}{4} a^{-3/2}$$

#### 8) Densidade de Impactos Moleculares

As paredes de um recipiente que contém um gás estão sujeitos ao bombardeamento constante das moléculas do gás. Essas moléculas incidem segundo uma certa frequência. Chamemos de densidade de impactos moleculares,  $\nu$ , o número de colisões por unidade de área por unidade de tempo. Para deduzir uma expressão para  $\nu$  consideremos a colisão de uma molécula com o elemento de área  $dA$  conforme o desenho abaixo.



Imaginemos que a molécula incida segundo a direção  $\theta$ - $\phi$  e tenha velocidade  $v$ . Chamaremos de colisão  $\theta$ - $\phi$ - $v$  a todas as colisões com  $dA$  cujos  $\theta$ ,  $\phi$  e  $v$  estejam dentro dos respectivos intervalos compreendidos entre  $\theta$  e  $\theta + d\theta$ ,  $\phi$  e  $\phi + d\phi$ ,  $v$  e  $v + dv$ .

Qual é o número de colisões  $\theta$ - $\phi$ - $v$  com  $dA$  no intervalo de tempo  $dt$ ? Para responder a essa pergunta vamos considerar um prisma cuja base seja o elemento  $dA$ , cujos lados sejam paralelos a direção  $\theta$ - $\phi$  e tenham comprimento  $vdt$ . Portanto, o número de colisões  $\theta$ - $\phi$ - $v$  em  $dt$  é igual ao número de moléculas dentro do prisma, com velocidade entre  $\vec{v}$  e  $\vec{v} + d\vec{v}$  (isto equivale dizer: módulo de  $v$  entre  $v$  e  $v + dv$  ao longo da direção  $\theta$ - $\phi$ ). Então, matematicamente esse número é

$$(dA \, vdt \, \cos\theta) (f(\vec{v}) d^3\vec{v})$$

Dividindo por  $dA$  e  $dt$  e integrando sobre as velocidades teremos o número total de moléculas incidentes por unidade de área e por unidade de tempo:

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

Para fazer essa integração lembremos inicialmente que

$$d^3\vec{v} \equiv dv_x dv_y dv_z = v^2 \sin\theta d\theta d\phi dv$$

$$F(v) dv = 4\pi f(\vec{v}) v^2 dv$$

Portanto



$$\bar{v} = \frac{1}{4\pi} \int_0^{\infty} F(v) v dv \int_0^{\pi/2} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\phi$$

Mas como  $\int_0^{\infty} F(v) v dv = n\bar{v}$ , teremos

$$\bar{v} = \frac{1}{4} n\bar{v} \quad (12)$$

Substituindo as equações (9) e (11) em (12) teremos

$$\bar{v} = (\sqrt{2}/2) (P/\sqrt{kT\pi m}) \quad (13)$$

Lembrando que  $m = M/N_0$ , onde  $N_0$  é o número de Avogadro e substituindo-se os valores de  $K$  (em torr litro/ K) e de  $N_0$  em (13) teremos uma forma muito prática para a expressão da densidade de impactos

$$\bar{v} = \frac{3,5 \times 10^{22} P}{\sqrt{MT}} \quad (\text{colisões/cm}^2\text{s}) \quad (14)$$

onde  $P$  é dado em torr,  $M$  é o peso molecular em gramas e  $T$  é a temperatura absoluta.

Como uma aplicação vamos calcular a densidade de impactos de  $N_2$  à pressão de  $1 \times 10^{-6}$  torr e à temperatura de 300 K. Como  $M = 28$  para esse gás, teremos

$$\bar{v} = 3,8 \times 10^{14} \text{ colisões/cm}^2\text{s}$$

## 9) Livre Caminho Médio

Durante o movimento, as moléculas colidem entre si. A distância média percorrida por uma molécula entre colisões sucessivas é chamada de livre caminho médio.

Uma molécula tendo um diâmetro  $d$  e uma velocidade  $v$ , percorre a distância  $v\delta t$  no tempo  $\delta t$ . Vamos imaginar um círculo de diâmetro  $2d$ , associado a molécula e perpendicular a direção do movimento. O volume varrido pelo círculo no intervalo  $\delta t$  é então  $\delta V = \pi d^2 v \delta t$ . Ora a condição para haver uma colisão com outra molécula é que o centro dessa última se encontre em algum lugar dentro desse volume. Se esse for o caso, então a densidade  $n$  do gás será dada por

$$n = \frac{1}{\pi d^2 v \delta t}$$

e o livre caminho médio será dado por

$$\lambda = v \delta t = \frac{1}{\pi d^2 n} \quad (15)$$

Substituindo (11) em (15) teremos

$$\lambda = \frac{kT}{\pi d^2 P}$$

Se nós considerarmos um modelo mais aproximado, em que não apenas a molécula que gera o volume  $\delta V$  mas também as

outras estiverem em movimento, então a expressão para  $\lambda$  será

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi d^2 P} \quad (16)$$

Para o nitrogênio  $d = 3,7 \times 10^{-8}$  cm. Portanto

$$\lambda = \frac{5 \times 10^{-3}}{P} \quad (17)$$

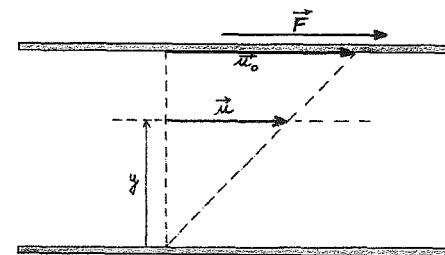
com  $\lambda$  dado em centímetros e  $P$  em torr. Como exemplos podemos calcular os valores de  $\lambda$  para o  $N_2$  à pressão atmosférica e à pressão de um bom vácuo ( $1 \times 10^{-6}$  torr por exemplo). Encontramos

$$\lambda = 6,3 \times 10^{-6} \text{ cm à pressão atmosférica}$$

$$\lambda = 4,8 \times 10^3 \text{ cm à } 1 \times 10^{-6} \text{ torr}$$

#### 10) Viscosidade de um Gás

Consideremos uma experiência em que um gás esteja confinado entre duas placas, uma estacionária e a outra se movendo com velocidade  $u_0$ , conforme mostra a figura abaixo. Imaginemos que o gás possa ser dividido em camadas muito finas, paralelas às placas. Iremos verificar que a camada do gás em contato com a placa de baixo tem velocidade zero enquanto a camada adjacente a placa superior tem velocidade  $u_0$ .



Cada camada de gás exerce uma força tangencial nas camadas adjacentes, tendendo a retardar o movimento da mais rápida e aumentar a velocidade da mais lenta. Essa propriedade do gás é chamada de viscosidade e as forças devidas a viscosidade chamam-se de forças viscosas. Fisicamente podemos entender o conceito de viscosidade como uma interação entre camadas que se processa por meio das colisões entre as moléculas do gás.

Se as duas placas forem suficientemente extensas, a velocidade  $\vec{u}$  do gás dependerá somente de  $y$ :

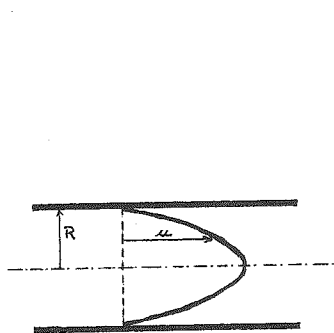
$$\vec{u} = \vec{u}(y)$$

Verifica-se experimentalmente que a força viscosa  $F$  em qualquer ponto do fluido é dada pela seguinte relação:

$$F = \eta A \frac{du}{dy}$$

onde  $A$  é a área da camada (igual a área das placas),  $du/dy$  é a derivada de  $u$  com relação a  $y$  e o coeficiente  $\eta$  representa a viscosidade do gás.

Num tubo longo de seção reta circular no qual se estabelece um fluxo de gás (figura abaixo) as camadas de fluxo têm a forma de cascas cilíndricas cujo eixo comum é o eixo do tubo. A velocidade do gás é máxima no eixo e se anula nas pare



des. O perfil de velocidades é uma parábola.

O valor de  $\eta$  para um determinado gás tanto pode ser

medido experimentalmente como pode ser calculado em função da temperatura absoluta, do diâmetro  $d$  e da massa  $m$  das moléculas:

$$\eta = \frac{1}{3} n m \bar{v} \lambda = \frac{2}{3d^2} \left( \frac{mkT}{\pi} \right)^{1/2} \quad (18)$$

Essa última igualdade foi obtida pela substituição de  $n$ ,  $\bar{v}$  e  $\lambda$  pelas respectivas equações (11), (9) e (16). É interessante observar que, ao contrário dos líquidos, a viscosidade de um gás aumenta com a temperatura.

A expressão (18) é válida para um intervalo de pressão e é deduzida de acordo com um modelo que a) não prevê forças de atração entre as moléculas do gás, e b) supõe valores de  $\lambda$  pequenos em comparação com as distâncias entre as paredes da tubulação. Se a pressão for muito alta, as forças de atração não podem ser desprezadas. Se a pressão for muito baixa, poderemos ter  $\lambda \gtrsim$  (distâncias entre paredes). Em ambos os casos a equação acima deixa de ser uma boa aproximação para o valor da viscosidade.

Nos sistemas CGS e MKS as unidades de viscosidade são respectivamente

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

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