

CTFF – POSMAT / 2019

(aula 03)

- 3.0 Revisão pontos + importantes aula 02
- 3.1 Diagrama de fases: gases vs. vapores
 - 3.1.a Temperatura crítica
 - 3.1.b Pressão de vapor de equilíbrio
 - 3.1.c Supersaturação
- 3.2 Livre Caminho Médio
- 3.3 Número de Knudsen (escoamento)
- 3.4 Resumo dos principais pontos do Cap.2
- 3.5 + Exercícios

74

CTFF – POSMAT / 2019

(aula 03)

- 3.0 Revisão pontos + importantes aula 02
- 3.1 Diagrama de fases: gases vs. vapores
 - 3.1.a Temperatura crítica
 - 3.1.b Pressão de vapor de equilíbrio
 - 3.1.c Supersaturação
- 3.2 Livre Caminho Médio
- 3.3 Número de Knudsen (escoamento)
- 3.4 Resumo dos principais pontos do Cap.2
- 3.5 + Exercícios

75

- Altas pressões e soluções
molécula $\Leftrightarrow$ molécula $\Leftrightarrow$ solvente $\Leftrightarrow$ superfície
 $\Rightarrow$ grande complexidade
- Baixa pressão:
molécula $\Leftrightarrow$ superfície
 $\Rightarrow$ mais simples

76

Distribuição de velocidades de Maxwell-Boltzmann

$$\frac{dN}{N} = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\left(\frac{1}{2} \frac{mv^2}{k_B T} \right)} dv$$

$v(m/s); T(K); m(kg); k_B (1,38 \cdot 10^{-23} J/K)$

$\frac{dN}{N}$ – probabilidade de encontrar
uma partícula com velocidade entre v e $v + dv$

77

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

M – massa molar em kg
 $R = k_B N_A$ – constante universal dos gases (8,31 J/mol.K)
 $k_B = 1,38 \times 10^{-23} J/K$, $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ molec/mol}$

78

massa variável, T fixa

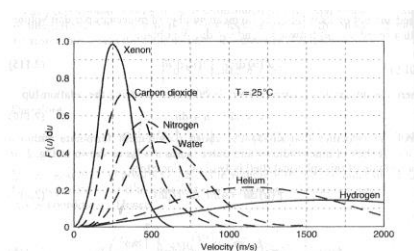


Figure 2.21: $F(u)$ as a function of u for several gases at 25°C.

[Harsha]

79



quantas moléculas atingem
uma superfície / $\text{m}^2 \cdot \text{s}^1$?

80



Fluxo molecular incidente

$$J_i \left(\frac{\text{molec}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{\text{número de moléculas incidentes}}{\text{unid.de área} \cdot \text{intervalo de tempo}}$$

81



Fluxo molecular incidente

$$J_i = \frac{1}{4} n \bar{v} = \frac{1}{4} n \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

J_i - moléculas/($\text{m}^2 \cdot \text{s}$)
 n - moléculas/($\text{m}^3 \cdot \text{s}$)

82



Fluxo molecular incidente / Equação de Knudsen

$$J_i \left(\frac{\text{molec}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} \right) = \frac{N_A \cdot p}{\sqrt{2\pi M R T}} \quad (\text{SI})$$

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$, $R = 8,31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

$$J_i \left(\frac{\text{molec}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 3,51 \times 10^{22} \frac{p(\text{torr})}{\sqrt{M(g)} T(K)}$$

83

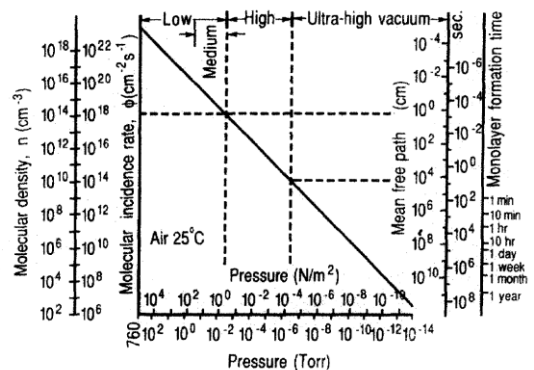
$$J_r = J_i \cdot S_c$$

Fluxo molecular de deposição

Fluxo molecular incidente

Coefficiente de aderência (sticking)

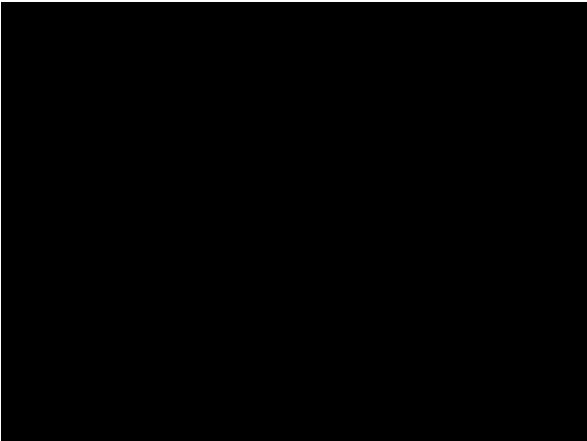
84



Equação de Knudsen / Deposição

$$J_r \left(\frac{\text{moléc}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s}} \right) = 1,67 \times 10^{16} \frac{\frac{dh}{dt} (\mu\text{m/h}) \cdot \rho (\text{g/cm}^3)}{M (\text{g/mol})}$$

86



Cinética dos Gases

3.1 Diagrama de Fases
Gases, Vapores
Líquidos
Sólidos

88

gás x vapor
(qual a diferença?)

[perguntar, aguardar as respostas]

Diagrama p-V-T

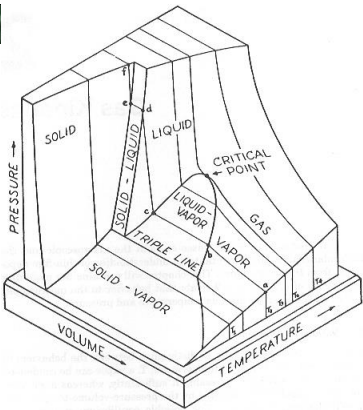
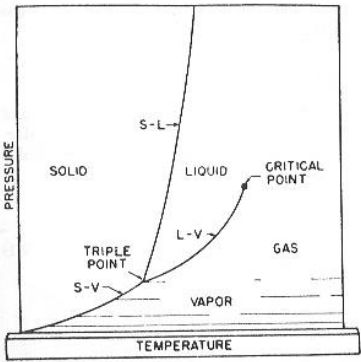


Diagrama p-V-T para uma quantidade fixa (1 mol) de material

Projeção do diagrama p-V-T sobre o plano p-T



91

gás x vapor: (qual a diferença?)

- a certa temperatura determinada substância é um gás se, independentemente da pressão aplicada, ela não sofre condensação.



Conceitos importantes:

- T_c – temperatura crítica

$$\begin{aligned} T > T_c &- \text{gás} \\ T < T_c &- \text{vapor} \end{aligned}$$

acima de T_c não há transição de fase gás-condensado)

93

gás x vapor: (qual a diferença?)

- ... a substância é um gás quando tem energia alta o suficiente para não condensar, independente da pressão a que esteja submetido.
- é um vapor, a determinada temperatura, se está em equilíbrio com a fase condensada, ou se a aplicação de pressão provoca sua condensação.



Conceitos importantes:

$$\text{pressão de vapor de saturação} - p_v$$

ou pressão de vapor de equilíbrio (p_{eq})

- é a pressão na qual existe equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida ou sólida

95



Conceitos importantes:

- T_c – temperatura crítica (acima de T_c não há transição de fase gás-condensado)
- p_v de saturação ou pressão de vapor de equilíbrio (p_{eq}) - é a pressão na qual existe equilíbrio entre a fase vapor e a fase líquida ou sólida

96



Conceitos importantes:

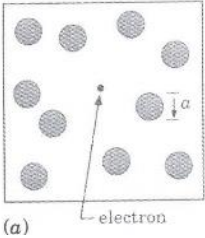
- Supersaturação: $p_v - p_{eq}$
- Razão de supersaturação: p_v / p_{eq}

97

- Livre caminho médio
- Número de Knudsen

3.2 Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas



elétron

99

Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas

elétron

$$\lambda_e = \frac{1}{n(\pi a^2/4)}$$

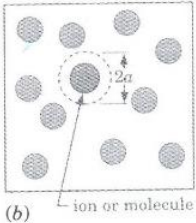
$\bar{v}_e \gg \bar{v}_{molec}$

$\pi a^2/4$ - seção transversal de espalhamento (scattering cross section)

n - densidade de moléculas (molec/cm³)

Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas



íon ou molécula

101

Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas

íon

$$\lambda_i = \frac{1}{n\pi a^2}$$

$\bar{v}_{ion} \gg \bar{v}_{molec}$

πa^2 - seção transversal de espalhamento (scattering cross section)

n - densidade de moléculas (molec/cm³)

Livre caminho médio (λ)

λ - distância média entre duas colisões sucessivas

$$\lambda_{molec} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi a^2}$$

molécula

$\bar{v}\sqrt{2}$ - velocidade de aproximação

πa^2 - seção transversal de espalhamento (scattering cross section)

n - densidade de moléculas (molec/cm³)

103

Exercício/Exemplo:

Qual o livre caminho médio de átomos de argônio (Ar) nas CNTP ?

Dados:

Diâmetro Ar: $0.369 \times 10^{-9} \text{ m}$

$T = 273.16 \text{ K}$ (0°C)

$P = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

104

Solução:

$$\lambda_{atom} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi a^2} \longleftrightarrow n = \frac{p}{k_B T}$$

$$\lambda_{atom} = \frac{k_B T}{\sqrt{2}p\pi a^2} = 58.4 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$\frac{\lambda_{atom}}{d_{atom}} = \frac{\lambda_{atom}}{a} \approx 160 \text{ vezes}$$

Obs: Bem mais rarefeito que a fig. anterior nas CNTP

105

3.3 Número de Knudsen

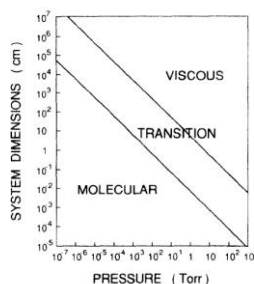
$$K = \frac{\lambda}{L} \quad \frac{\text{livre caminho médio}}{\text{dimensão recipiente}}$$

$$K > 1 \quad (\text{regime de vácuo})$$

$$1 \geq K \geq 0.01 \quad (\text{regime intermediário})$$

$$K < 0.01 \quad (\text{regime de fluido})$$

106



Regimes de fluxo de gás dominantes em função das dimensões do sistema e pressão [Ohring, Fig.2.3].

107

Grandezas importantes / unidades

Pressão –

Pascal (N/m^2) – Sistema internacional

1 mm Hg – Torr

ATM – pressão atmosférica –

* $760 \text{ mm Hg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$

* $1 \text{ mm Hg} = 133 \text{ Pa}$

$750 \text{ mm Hg} = 1.00 \text{ Bar} = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$

1 mBar = 100 Pa

108

Grandezas importantes / unidades

Vazão

SCCM – standard cubic centimeter per minute

= $4.48 \times 10^{17} \text{ moléc/s}$

Fluxo molecular

1 monocamada - $1 \times 10^{15} \text{ moléculas}$ (diâmetro $\sim 0.3 \text{ nm}$)

109

Tópico Cap 2.8 Smith Propriedades de Transporte dos Gases

- Difusão
- Viscosidade
- Condução de calor

=> **Ler (não cai na prova)**

110

3.4 Resumo

Pontos importantes:

- Fluxo molecular incidente (Eq. Knudsen)
- Formação de monocamada – vácuo: interação molécula superfície (isolada).
- Diagrama de fases
- Pressão de vapor de equilíbrio
- Supersaturação
- Livre caminho médio
- Número de Knudsen (escoamento)

111

CTFF – POSMAT / 2019

(aula 03)

- 3.0 Revisando pontos + importantes da aula 02
- 3.1 Diagrama de fases: gases vs. vapores
 - 3.1.a Temperatura crítica
 - 3.1.b Pressão de vapor de equilíbrio
 - 3.1.c Supersaturação
- 3.2 Livre Caminho Médio
- 3.3 Número de Knudsen (escoamento)
- 3.4 Resumo dos principais pontos do Cap.2
- 3.5 + Exercícios

112

Tarefas (final da aula 03):

Para a próxima aula

Termine a leitura do Cap.2, tópicos 2.1 a 2.7
(2.8 Propriedades de Transporte apenas se você tiver interesse).

Faça os exercícios que faltam da Lista

Você encontra o material no site:

<https://silvajhd.wixsite.com/meusite> => CTFF

113

Fim da Aula 03:

Grato pela atenção

114