aula passada

Permeação de gases.

— lei de Henry

$$C = s P^n$$

[C] concentração ≡ Torr ou atm

[s] solubilidade

[P] pressão do gás

$$[s] \begin{cases} n = 1 & \text{para todos os gases em não-metais} \\ n = 1/2 & \text{para gases diatômicos em metais} \end{cases}$$

1ª lei de Fick

$$\boxed{Q = -D \frac{dc}{dx}}$$

D é o coeficiente de difusão $[D] = cm^2/s$

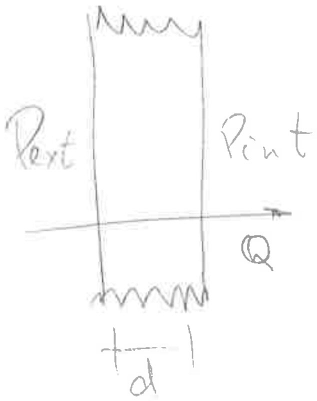
Q é o fluxo de gás que atravessa uma área transversal unitária

$Q' \equiv q \equiv$ throughput por unidade de área $\frac{Torr\ l}{s\ cm^2} = [q]$

$$D = D_0\, e^{-E/RT}$$

E é a energia de ativação por difusão

$$[E] \equiv \frac{kcal}{mol}$$



$$\boxed{Q = \frac{D s \left(P_2^n - P_1^n\right)}{d}}$$

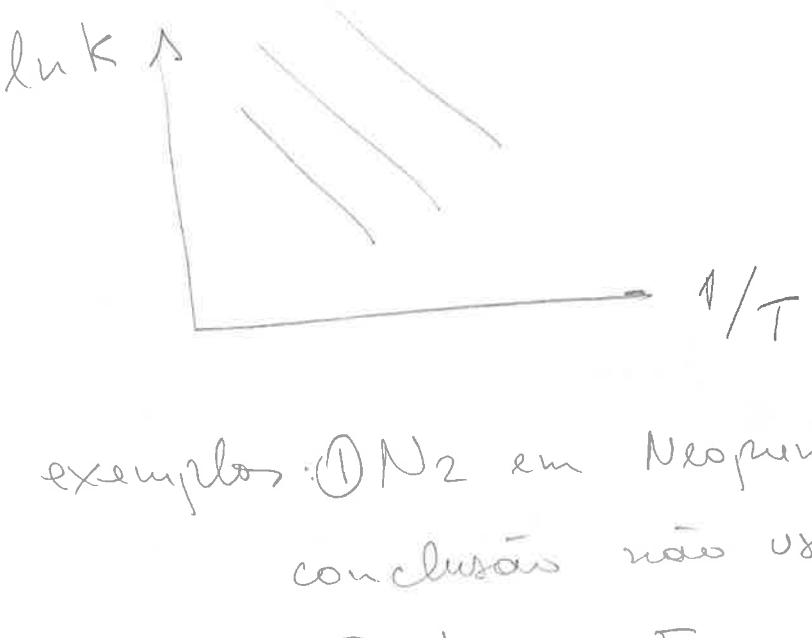
$$D s = k(T)$$

constante de permeação K.

quantidade de gás, em cm^3 nas CNTP, que difunde através de uma área em uma parede de espessura de 1cm para uma diferença de 1 atm.

$$K = k_0 \, e^{-E/RT}$$

$$\ln K = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \qquad y = a + b x$$



exemplos: (1) N_2 em Neoprene

conclusão não usar em sistemas de alto vácuo

(2) N_2 em Fe

$Q \sim 10^{-9} \frac{\text{Torr } \ell}{s}$

$P_{res} \sim 10^{-11}$ Torr

Conclusão:

usar metais

evitar ferro fundido

Difusão de gases

2ª lei de Fick

Adolf Fick (1855)
(1829-1901) fisiologista alem

Em muitos casos, o equilíbrio, ou estado estacionário, só é atingido após um longo tempo, principalmente se o coeficiente de difusão (D) for pequeno.

Por isso, devemos considerar o regime de transição

Equação de difusão (2ª lei de Fick)

$$\boxed{D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}}$$

difusão em um estado não-estacionário.

Gradiente de concentração de uma substância

⟹ É produzido um fluxo de partículas (ou calor) que tende a homogeneizar a distribuição e uniformizar a concentração.

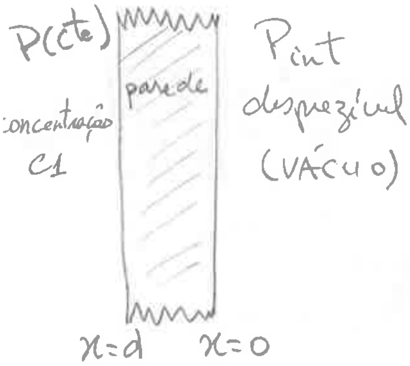
⟹ Este é um processo irreversível.

Serão descritos a seguir alguns casos específicos úteis para a descrição de sistemas de vácuo.

(a) Permeação – caso transiente
(b) Parede semi-infinita
(c) Parede finita.

(A) CASO TRANSIENTE:

Fase inicial da permeação de gases antes de atingir o estado estacionário.



condições iniciais e de contorno

$c=0$	$0 \leq x \leq d$	$t=0$
$c=0$	$x=0$	$t>0$
$c=c_1$	$x=d$	$t>0$

A resolução da 2ª lei de Fick é feita por separação de variáveis

A solução é dada por:

$$c(x,t) = \frac{c_1 x}{d} + \frac{2c_1}{\pi} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \operatorname{sen} \frac{n\pi x}{d} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 Dt\right\}$$

A taxa de desgaseificação instantânea no tempo t é:
(1ª lei de Fick)

$$Q = D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{Dc_1}{d} + \frac{2c_1}{d} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 Dt\right\}$$

A quantidade de gás que migra (permeia) para a câmara de vácuo é:

$$Q_T = \int_0^t Q\, dt = \int_0^t D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt =$$

$$Q_T = \frac{Dc_1 t}{d} - \frac{c_1 d}{6} - \frac{2c_1 d}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left[-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 Dt\right]$$

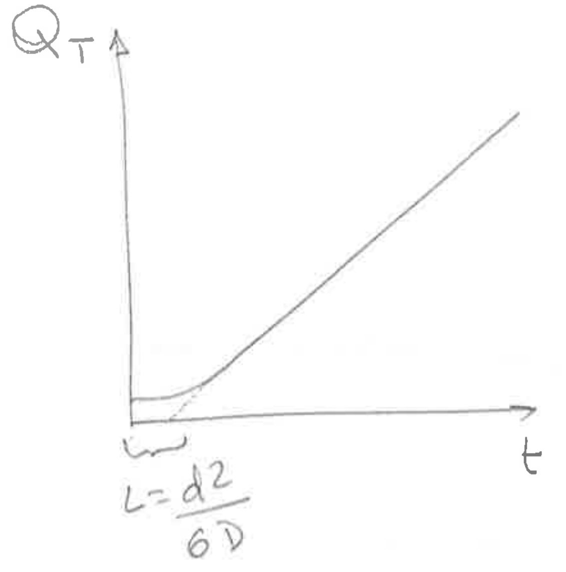
sabendo que $\sum_{1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{\pi^2}{12}$

Para tempos muito longos $(t \to \infty)$

$$Q = \frac{D c_1}{d}\left[t - \frac{d^2}{6D} \right] \qquad [D] = \frac{cm^2}{s} ; \left[\frac{d^2}{6D}\right] = s$$

$L = \frac{d^2}{6D}$ é um atraso "temporal"

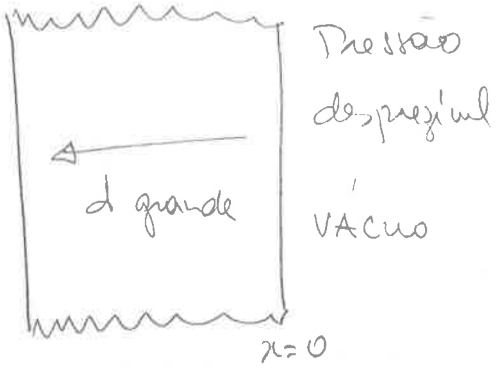
Fazendo o gráfico de Q_T em função de t, temos:



D é o coeficiente de difusão

Através da medida do termo $\frac{d^2}{6D}$ é possível obter o valor de D

(3) Difusão de gases por uma parede semi-infinita



Em $t=0$, uma das faces da parede é exposta ao vácuo

Considera-se que a pressão residual seja desprezível.

Devemos resolver a equação da 2ª lei de Fick com as seguintes condições de contorno e condições iniciais

$$\boxed{D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}}$$

$C = C_0$	$x \geq 0$	$t = 0$
$C = 0$	$x = 0$	$t > 0$

A solução da equação $D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}$ é dada por:

$$c(x,t) = \frac{2C_0}{\sqrt{\pi}}\int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}\,dy = C_0\,\mathrm{erf}\left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right]$$

erf ≡ error function $\qquad \mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z e^{-t^2}\,dt$

Integral gaussiana $\qquad \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bv^2}\,dv = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{b}}$

A taxa de desgaseificação instantânea em t, é dada por (1ª lei de Fick)

$$Q = D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = C_0 D^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \Longrightarrow Q \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$$

Se o volume a ser evacuado estiver conectado a uma bomba de vácuo de velocidade de bombeamento S ($Q = PS$) então

$$\boxed{P = \frac{C_0 D^{1/2}}{\sqrt{\pi t}\, S}}$$

Essa relação é característica de processos de difusão, ou seja, durante a desgaseificação a pressão varia inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo t.

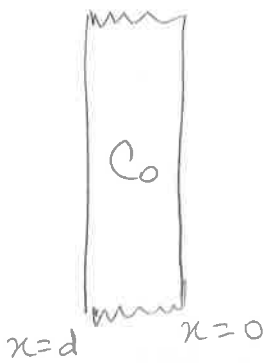
O fluxo total de gás removido da parede será:

$$Q_T = \int_0^t D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt = \frac{2 C_0 D^{1/2} \sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}$$

Comparar com Q_T estimado para parede finita (última pág)

c) Difusão de gás em uma parede finita

G. Lewin



Condições iniciais e de contorno

$C = C_0 \qquad 0 \leq x \leq d \qquad t = 0$

$C = 0 \qquad x=0 \text{ e } x=d \qquad t > 0$

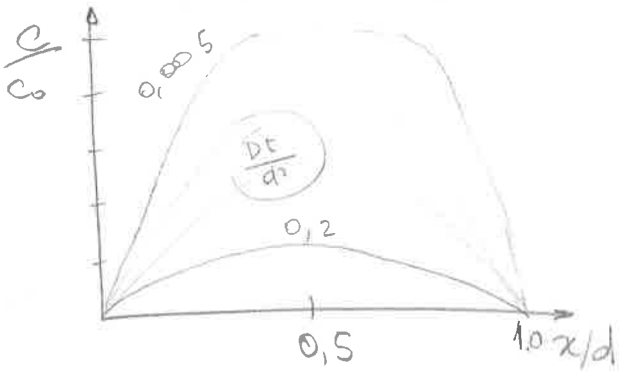
2ª lei de Fick

$$\boxed{D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}}$$

Solução:

$$c(x,t) = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_0^{\infty} (2n+1)^{-1} \sin \frac{\pi(2n+1)x}{d} \exp\left\{-\left[\frac{\pi(2n+1)}{d}\right]^2 Dt\right\}$$

Mostrar transparência



$\frac{Dt}{d^2}$ tempo, sem dimensão

$\frac{cm^2}{s} \frac{s}{cm^2}$ = sem dimensão

O fluxo instantâneo nas 2 faces é:

$$Q = 2D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{8 C_0 D}{d} \sum_0^{\infty} \exp\left\{-\left[\frac{\pi(2n+1)}{d}\right]^2 Dt\right\}$$

2 faces

O gás total removido da parede é:

$$Q_T = 2D\int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt = C_o d\left(1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_0^\infty (2n+1)^{-2} \exp\left\{-\left[\frac{\pi(2n+1)}{d}\right]^2 Dt\right\}\right)$$

$$\sum (2n+1)^{-2} = \frac{\pi^2}{8}$$

Esse resultado também descreve a quantidade de gás absorvida por uma placa "sem gás" em uma pressão que produz uma concentração de equilíbrio C_o.

→ Comentar o caso do nylon nas correias do acelerador Moby Dick em Legnaro

O nylon demora muito tempo para absorver a umidade mas, demora muito para desgaseificar.

Conclusão: Inicialmente, a concentração é próxima de C_o no centro da parede.

A equação deduzida para uma parede semi-infinita é uma aproximação da equação acima $Q_T = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_o (Dt)^{1/2}$

$\frac{Q_T}{C_o d}$ é a fração de gás removido depende do parâmetro $\frac{Dt}{d^2}$

Mostrar $\left(\frac{Q_T}{C_o d}\right)$ tabela 3 2

A <u>DIFUSÃO</u> aumenta rapidamente com a temperatura por causa do termo de Boltzmann

$$\boxed{D = D_o \exp\left[-\frac{E}{RT}\right]}$$