

Fontes de gases

- desorção térmica
- evaporação
- difusão
- permeação
- back streaming
- vazamento real
- vazamento virtual

② Transpirância 1 e 2

Comonta as fontes

① → materiais em tecnologia do vácuo

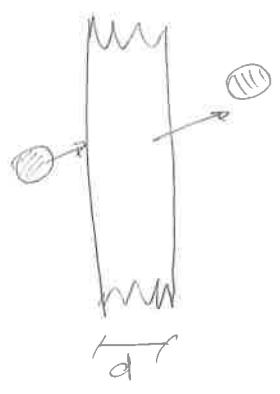
Resumo das aulas anteriores

Permeação

Dissolução de gases em sólidos

Lei de Henry (1775 - 1836)

$$c = \Delta P^n \left\{ \begin{array}{l} n = 1 \text{ gases em não-metais} \\ n = 1/2 \text{ gases de átomos em metais} \end{array} \right.$$



c = concentração do gás (cm<sup>3</sup> Torr) dissolvido em 1 cm<sup>3</sup> na substância

s = solubilidade = quantidade de gás em cm<sup>3</sup> que está dissolvido em 1 cm<sup>3</sup> de material uniaxial de 1at

Lei de Difusão (1ª lei de Fick)

$$Q = -D \frac{dc}{dx} \quad Q = \left[ \frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2} \right]$$

Solução 
$$Q = \frac{Ds}{d} (P_{ext}^n - P_{int}^n)$$

Ds = K(T) constante de permeação

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

E = energia de ativação (kcal/mol)

Atenção com as unidades

# Difusão de gases

2ª Lei de Fick

Regime de transição

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

difusão em estado não estacionário

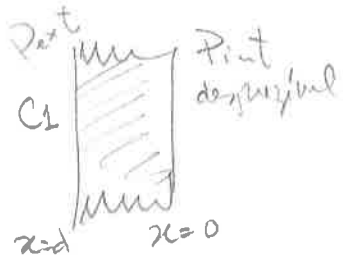
O gradiente da concentração de uma substância produz um fluxo de partículas (ou calor) que tende a homogeneizar a dissolução e uniformizar a concentração.

⇒ Processo Irreversível

Foram estudados 3 casos:

- (A) Permeação - caso transiente.
- (B) Parede semi-infinita.
- (C) Parede finita.

## (\*) CASO TRANSIENTE



Condições iniciais e de contorno

$$\begin{array}{lll} t=0 & c=0 & 0 \leq x \leq d \\ t>0 & c=0 & x=0 \\ t>0 & c=c_1 & x=d \end{array}$$

$c(x,t)$  solução da 2ª lei de Fick

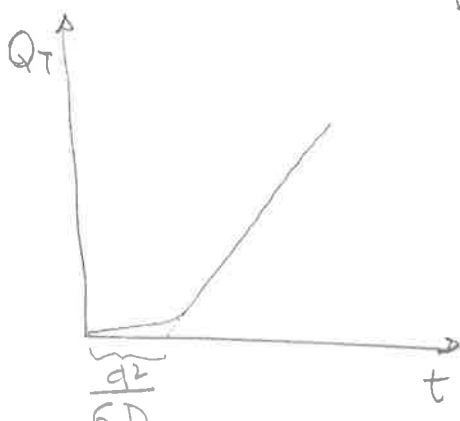
$$Q = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)$$

limite  $t \rightarrow \infty$

$$Q_T = \frac{D c_1}{d} \left[ t - \frac{d^2}{6D} \right]$$

$$[D] = \frac{cm^2}{s}$$

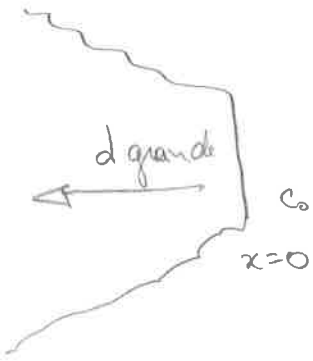
$$\left[ \frac{d^2}{6D} \right] \equiv \text{seg.}$$



$D$  é o coeficiente de difusão  
 $\frac{d^2}{6D}$  é um atraso temporal.

ⓑ Difusão de gases por uma parede semi-infinita

2



Condições iniciais e de contorno

$$t=0 \quad c=c_0 \quad x \geq 0$$

$$t>0 \quad c=0 \quad x=0$$

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

$c(x,t)$  é a solução da eq. diferencial acima

$$\boxed{Q = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = c_0 D^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi t}}}$$

$Q = P S$  então

$$\boxed{P = \frac{c_0 D^{1/2}}{\sqrt{\pi t}} S}$$

$$Q_T = \int_0^t D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt = \frac{2 c_0 D^{1/2} \sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}$$

(C) Difusão de gases por uma parede finita



Condições iniciais e de contorno

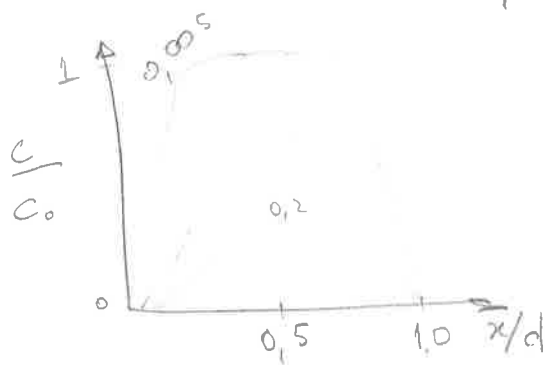
$$c = c_0 \quad 0 \leq x \leq d \quad t = 0$$

$$c = 0 \quad x = 0; x = d \quad t > 0$$

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

2ª lei de Fick

$C(x,t)$  mostra a transparência



$\frac{Dt}{d^2}$  tempo adimensional

$$Q = 2D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

$$Q_T = \int 2D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt$$

O resultado também descreve a absorção de gases por uma placa

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

A difusão aumenta rapidamente com a temperatura

Pressão de vapor.

Num sistema fechado, a uma dada temperatura, um certo número de moléculas, num líquido, tem energia cinética suficiente para abandonar a superfície de um líquido (vaporização)

Vaporização } Evaporação (lento)  
 Fbulição (rápido)  
 Coefusão (gota d'agua numa panela, gota de N<sub>2</sub> líquido no chão)

Assim que as moléculas abandonam o líquido, estabelece a fase de vapor.

PRESSÃO DE VAPOR é a pressão exercida pelo vapor de uma substância líquida, em equilíbrio com a fase líquida, a uma dada temperatura.

i.e.

Pressão de vapor é a pressão exercida por um vapor quando está em equilíbrio dinâmico com o líquido que lhe deu origem.

→ A quantidade de líquido que evapora é a mesma que se condensa.

Pode-se dizer que a pressão de vapor é a medida da tendência de evaporação de um líquido.

H <sub>2</sub> O	{	T = 20°C	P <sub>v</sub> = 18 Torr
		T = 50°C	P <sub>v</sub> = 90 Torr
		T = 100°C	P <sub>v</sub> = 760 Torr

- Líquido em sistema "aberto"

Vapor saturado se difunde no meio ambiente

- Líquido em sistema fechado (sistema de vácuo)

A pressão de vapor atinge um valor máximo, dependendo da temperatura e da substância.

chama-se Pressão de vapor saturado

EVAPORAÇÃO  $\equiv$  CONDENSACÃO

Em um sistema em vácuo, qualquer substância líquida é uma fonte de vapor.

Se o líquido permanecer no sistema então, a pressão mínima a ser atingida é a pressão de vapor do líquido a uma dada temperatura

Exemplo:  $\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O} & 18 \text{ Torr} \\ \text{Hg} & 10^{-3} \text{ Torr} \end{array} \right.$

A Pressão de vapor ( $P_v$ ) de uma substância é calculada termodinamicamente a partir da equação de Clausius-Clapeyron.

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{H_B}{T(\nu_G - \nu_B)}$$

$H_B$  é o calor latente de evaporação

$\nu$  é o volume específico

G - gás

B - bulk { substância sólida ou líquida

Volume específico é o inverso da densidade

No vácuo  $\nu_G \gg \nu_B$  e:

$$\nu_G = \frac{RT}{P_v}$$

$$PV = n_m RT$$

$n_m = n$  de moles

substituindo

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{H}{T \nu_G} \implies \frac{dP_v}{dT} = \frac{H_B P_v}{T R T}$$

$$\implies \frac{dP_v}{dT} = \frac{H_B P_v}{R T^2}$$

$$\frac{dP_v}{P_v} = \frac{H_B}{R T^2} dT \quad \text{integrando}$$

$$\ln P - \ln P_0 = -\frac{H_B}{RT} \quad \text{então}$$

$$P_v = C e^{-\frac{H_B}{RT}}$$

Solução da eq. de Clausius-Clapeyron

Evaporação de uma substância é similar à desorção térmica, com a mesma dependência  $H/RT$

Relembrando as aulas sobre Teoria Cinética dos gases

$$\nu = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

n.º de partículas que atingem uma superfície por unidade de tempo e por unidade de área

No equilíbrio entre os estados líquido e gasoso, a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação:

$$W = m \nu$$

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

$$\nu = \frac{P}{kT} \frac{1}{4} \bar{v}$$

$$\nu = \frac{1}{4} \frac{P}{kT} \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = P \sqrt{\frac{1}{2kT\pi m}} =$$

$$\nu = P (2kT\pi m)^{-1/2}$$

$$\therefore W = m P_0 (2\pi m kT)^{-1/2}$$

$$W = P_0 (0,058) \left( \frac{M}{T} \right)^{1/2} \left[ \frac{g}{cm^2 s} \right]$$

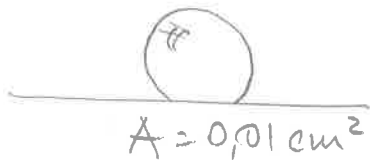
$$\text{Como } P_0 = C e^{-\frac{H_B}{RT}} \quad \text{e } W \sim T^{-1/2}$$

O termo exponencial fornece a dependência da taxa de evaporação com a temperatura, pois "cresce" mais rapidamente do que o termo  $\frac{1}{\sqrt{T}}$ .



EXEMPLO 1: Gotas de óleo

(5)



$$T = 298 \text{ K } (25^\circ\text{C})$$

$$M = 426 \text{ u.m.a.}$$

$$P_0(25^\circ\text{C}) = 5 \times 10^{-7} \text{ Torr}$$

Evaporação

$$W = m \nu = m P_0 (2\pi m kT)^{-1/2}$$

$$W = 0,058 P_0 \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad \left\{ \begin{array}{l} M \text{ em u.m.a.} \\ T \text{ em K} \end{array} \right.$$

$Q = WA =$  fluxo de gás que entra/sai no sistema

$$Q = 0,058 (5 \times 10^{-7} \text{ Torr}) \sqrt{\frac{426}{298}} \times \overbrace{0,01}^{\text{area}} = 3,5 \times 10^{-10} \frac{\text{g}}{\text{s}}$$

fluxo de gás

$$426 \text{ — } 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

$$3,5 \times 10^{-10} \text{ — } N$$

$$N = 4,9 \times 10^{11} \text{ moléculas/s}$$

$$Q = kT \frac{\Delta N}{\Delta T} = 10^{-22} \times 298 \times 5 \times 10^{11} \frac{\text{Torr l}}{\text{K}} \cdot \frac{\text{moléculas}}{\text{s}}$$

$$Q = 1,5 \times 10^{-8} \frac{\text{Torr l}}{\text{s}}$$

Considere um sistema sendo bombeado por uma bomba de 100 l/s

$$Q = PS \quad \therefore P = \frac{1,5 \times 10^{-8}}{100} = 1,5 \times 10^{-10} \text{ Torr}$$

Diâmetro equivalente

$$Q = CAP$$

$$1,5 \times 10^{-8} = C (P_{\text{ext}} - P_{\text{int}})$$

$$C = \frac{1,5 \times 10^{-8}}{700}$$

$$C = 9D^2 \quad \text{ou} \quad 15D^2$$

$$C = 9D^2 = 2,1 \times 10^{-11}$$

$$D = 1,5 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

$$D \sim 150 \text{ \AA}$$

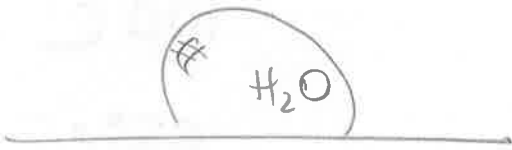
Exemplo 2

## Gota de água

(6)

a) Deixar os alunos pensarem um pouco.

$$R = 0,04 \text{ cm}$$



Água  $P_v(25^\circ\text{C}) = 18 \text{ Torr}$

$$\text{H}_2\text{O} \quad M = 18 \text{ uma}$$

$$\text{Area} = 4\pi R^2 = 0,01 \text{ cm}^2$$

$$Q = WA = 0,058 P_v \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} A$$

$$Q = 0,058 \cdot 18 \left(\frac{18}{298}\right)^{1/2} \times 0,01$$

$$Q = 2,6 \times 10^{-3} \text{ g/s}$$

$$18 \text{ g} \text{ --- } 6,02 \times 10^{23}$$

$$2,6 \times 10^{-3} \text{ --- } N$$

$$N = 8,6 \times 10^{19} \text{ moléculas}$$

$$Q = \frac{\Delta N}{\Delta t} kT = 8,6 \times 10^{19} \cdot 10^{-22} \cdot 298 \left[ \frac{\text{moléculas}}{\text{s}} \frac{\text{Torr l}}{\text{s}} \text{ K} \right]$$

$$Q = 2,6 \text{ Torr l/s}$$

Considerando uma bomba de vácuo de  $S = 100 \text{ l/s}$ , então:

$$Q = PS \quad P_{\text{res}} = \frac{Q}{S} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ Torr}$$

b) diâmetro equivalente

$$Q = C\Delta P \quad 2,6 \frac{\text{Torr l}}{\text{s}} = 9D^2(700)$$

$$D = 0,002 \text{ cm} \rightarrow 20 \mu\text{m}$$

## Pressões de Vapor

H <sub>2</sub> O (Torr)	Hg (Torr)	T (°C)
760	0,27	100°C
18	$1,2 \times 10^{-3}$	25°C
$5,6 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-9}$	-78°C gelo líq
$10^{-22}$	$10^{-32}$	-190°C

## Transformação de Unidades

$$1 \frac{\text{std cc}}{\text{min}} = 1,27 \times 10^{-2} \frac{\text{Torr l}}{\text{s}}$$

$$1 \frac{\text{std cc}}{\text{min}} = 1,67 \times 10^{-2} \frac{\text{atm cc}}{\text{s}}$$

$$1 \frac{\text{Torr l}}{\text{s}} = 1,3 \frac{\text{atm cc}}{\text{s}}$$