

Fontes de gases

- apresentar mais uma vez as transparências
- comentar sobre as fontes e as equações.

Desorção térmica

G. Lewin

Desgasificação estimulada pelo aumento da temperatura

O gás adsorvido é desgasificado lentamente

A taxa de desgasificação é uma função de:

1. Energia de ligação
2. Temperatura da superfície
3. Número de camadas de gás na superfície

⇒ A desorção térmica é a principal fonte de gás no sistema em alto vácuo!!

Definição:

A desorção térmica é a liberação, estimulada pelo calor (aquecimento), de gases e vapores previamente adsorvidos nas paredes internas do sistema de vácuo

Existem dois tipos de adsorção:

1. Adsorção física: Moléculas são ligadas à superfície por forças bem fracas do tipo van der Waals com energias até 40 kJ/kg mol .

⇒ Essas moléculas são removidas do sistema de vácuo (paredes) rapidamente.

2. Adsorção Química: semelhante à formação de um composto químico, com transferência de elétrons.

As energias de ligação são maiores do que a adsorção física em até 20 vezes!!

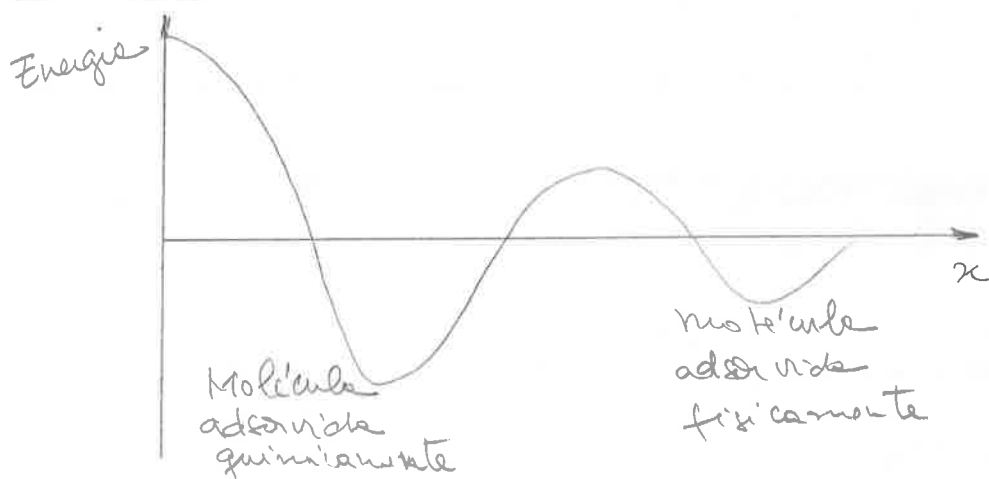
→ Gases diatômicos se dissociam na adsorção.

As partículas adsorvidas quimicamente são liberadas lentamente, a menos que a superfície seja aquecida ou bombardeada por partículas ou fótons.

Essa é o fenômeno mais importante em sistemas de vácuo.

O número de moléculas adsorvidas excede em ordens de grandeza o gás do volume.

Pictoriamente:



A taxa de adsorção depende de:

1. Energia de ligação molecular
2. Temperatura da superfície
3. Número de camadas que cobrem a superfície.

Ref. A user's guide to vacuum technology

John F. O'Hanlon.

Desorção de primeira ordem

(2)

Átomos e moléculas que NÃO se dissociam na adsorção sofrem desorção a uma taxa proporcional à concentração na superfície

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k_1 c(t)$$

$$k_1 (E_d, T)$$

E_d é a energia de desorção
 T é a temperatura

$$\frac{1}{k_1} = \tau_{res}$$

$\tau_{res} \equiv$ tempo de residência da partícula na parede.

$$\tau_{res} = \tau_0 e^{-\frac{E_d}{N_0 k T}}$$

Mostre tabela 4.1 J.F. O'Hanlon

H₂O/H₂O H₂O/Metal H₂/Mo

τ_0 é a frequência vibracional da molécula ou átomo no "site" de adsorção, sendo da ordem de 10^{-12} s.

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 c \implies \frac{dc}{c} = -k_1 dt \quad \text{integrando}$$

$$\ln C - \ln C_0 = -k_1 (t - t_0) \quad \frac{C}{C_0} = e^{-k_1 t} \quad \text{p/ } t_0 = 0 \text{ s}$$

$$\therefore C = C_0 e^{-k_1 t}$$

derivando a equação, temos:

$$\frac{dc}{dt} = -C_0 k_1 e^{-t/\tau_{res}}$$

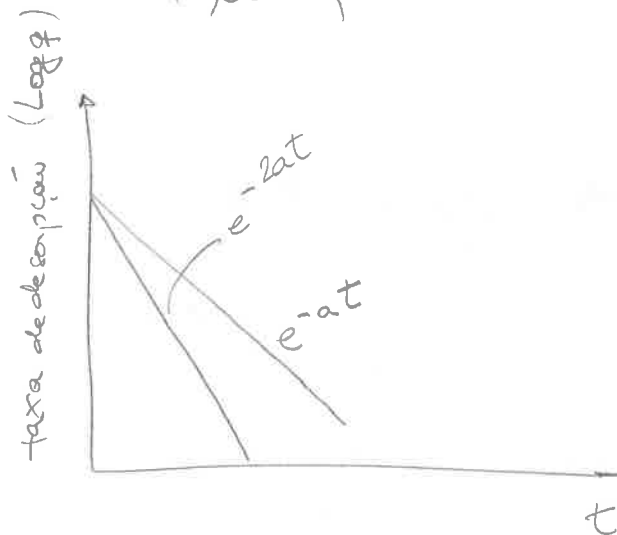
Essa equação prevê uma desorção rápida

⇒ Decaimento exponencial da taxa de desorção

Exemplos: He } metal
Ar }

vapor de água em vidros

transparência tabela 4.1



2 energias de ativação diferentes.

A desorção de primeira ordem é rápida.

Desorção de segunda ordem

(3)

Descreve o caso de gases que se dissociam na adsorção e devem se recombinar antes da desorção.

gases diatômicos em metais



Neste caso, temos:

$$\boxed{\frac{dc}{dt} = -k_2 c^2(t)} \quad (1) \quad k_2 \sim e^{\frac{-E}{N_0 kT}}$$

$$\frac{dc}{c^2} = -k_2 dt, \quad \text{integrando}$$

$$-\frac{1}{c} \Big|_{c_0}^c = -k_2 t \Big|_{t_0}^t$$

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 (t - t_0) \quad \text{considerando } t_0 = 0s, \text{ vem:}$$

$$\frac{1}{c} = \frac{1}{c_0} + k_2 t \quad \rightarrow \quad \frac{1}{c} = \frac{1 + k_2 t}{c_0} \quad \therefore \quad \boxed{c = \frac{c_0}{1 + k_2 c_0 t}}$$

então:

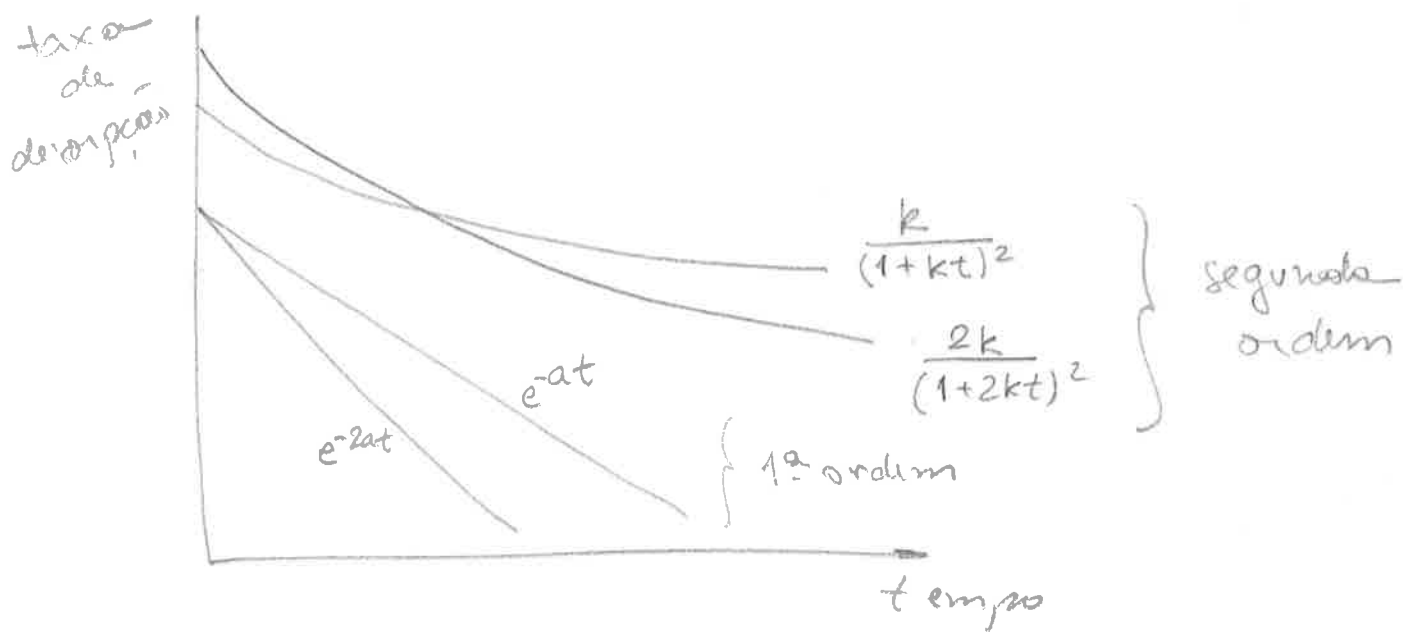
$$\frac{dc}{dt} = -k_2 \left(\frac{c_0}{1 + k_2 c_0 t} \right)^2 \quad \Rightarrow \quad \frac{dc}{dt} = \frac{-k_2 c_0^2}{(1 + k_2 c_0 t)^2}$$

A taxa cai lentamente $\propto \frac{1}{t^2}$

Isso significa que a limpeza de uma superfície demora mais tempo do que a desorção de primeira ordem.

Como k_2 depende da temperatura e da energia de ligação, a desorção de segunda ordem, assim como a desorção de primeira ordem, pode ser muito mais rápida em temperaturas altas e energias de ligação fracas.

Mostre tabelas G. Lewin 3.3, 3.4, 3.5.



2ª ordem é sempre mais lenta

Exemplo p/ dois valores de k : k e $2k$.

Superfícies Reais

(4)

As superfícies reais são muito mais complexas do que as superfícies idealizadas, com dimensões de adsorção físicas e químicas.

Outro ponto importante a considerar é que o número de camadas é muito maior do que uma simples camada.

A descrição térmica depende da fração de superfície coberta.

Na temperatura ambiente, para muitos gases adsorvidos em metais, incluindo vapor d'água, a desgasificação varia com $1/t$ nas primeiras horas.

Podemos assumir, genericamente

$$q_n = \frac{q_1}{t^\alpha} \quad n \text{ é o tempo em horas.}$$

$0,7 \leq \alpha \leq 2$, sendo o mais geral $\alpha = 1$

$$q_n = q t^{-\alpha}$$

$$\frac{\text{Torr} \cdot \text{l}}{\text{S cm}^2} \equiv 1333 \frac{\text{W}}{\text{m}^2}$$

Mostre tabelas

A. 3, C1, C2, C3, C4 e C7. 3.11

$$\frac{\text{W}}{\text{m}^2} \equiv \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}}{\text{s}}$$

$$\frac{\text{Pa} \cdot \text{l}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}} = 0,001 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}}{\text{s}}$$

Exemplo:

Aluminio

$$q_1 = 84 \times 10^{-7} \left(\frac{W}{m^2} \right) t^{-1}$$

$$q_{10} = 8 \times 10^{-7} \left(\frac{W}{m^2} \right) t^{-1}$$

Para transformar as unidades

$$\frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2} = \frac{1}{1333} \frac{W}{m^2}$$

então

$$\left\{ \begin{array}{l} q_1 = 6 \times 10^{-9} \frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2} \\ q_{10} = 6 \times 10^{-10} \frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2} \end{array} \right.$$

Mostrar novamente as fontes de gases e suas equações.

EXEMPLO:

gás do volume

$$P_0 = 700 \text{ Torr}$$

$$S = 100 \text{ l/s}$$

$$V = 100 \text{ l}$$

$$P = P_0 e^{-\frac{S}{V} t} \rightarrow P = 700 e^{-\frac{100}{100} t}$$

$$1 \text{ s} \quad P = 257 \text{ Torr}$$

$$10 \text{ s} \quad P = 32 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

* $100 \text{ s} \quad P = 1,4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$

Desgaseificação

Desorção térmica

- { adsorção física - Van der Waals
- { adsorção química - ligação química

- { Desorção de primeira ordem
- { Desorção de segunda ordem (gases se dissociam)

Superfície real

$$q_n = q t^{-\alpha}$$

