

AULA 18

2018

passar lista de presença  
 Apoio: sobre INPE  
 Relatório: Leandro, Luana e Granderson

Resumos da aula passada

## Permeação de gases

Lei de Henry

$$C = s P^n$$

[C] concentração de gases = Torr/atm  
 [s] solubilidade  
 [P] pressão do sistema.

[s] n = 1 para todos os gases em não-metais  
 n = 1/2 para gases diatômicos em metais.

1ª lei de Fick

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

D é o coef. de difusão  
 [D] = cm<sup>2</sup>/s

Q é o fluxo de gas que atravessa uma área transversal unitária.

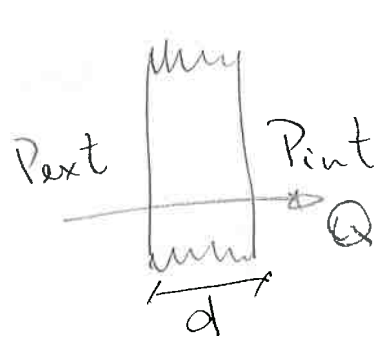
Q̇ = q ≡ throughput por unidade de área

$$\frac{\text{Torr l}}{\text{s cm}^2} = [q]$$

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

E é a energia de ativação por difusão

$$[E] = \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$



$$Q = \frac{D_s (P_2^n - P_1^n)}{d}$$

$$D_s = K(T)$$

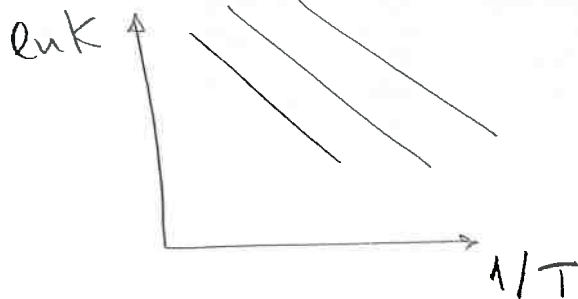
$K \equiv$  constante de permeação

Quantidade de gás, em  $\text{cm}^3$  nos CNTP, que difunde através de uma área em uma parede de espessura de 1 cm para uma diferença de 1 atm.

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

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT}$$

$$y = a + bx$$



Exemplos: ①  $\text{N}_2$  em neo pure  
conclusão: não usar em sistemas de alto vácuo

②  $\text{N}_2$  em Fe

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

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

conclusão: Usar metais em sistemas de alto vácuo. Exat. ferro fundido

## Difusão de Gases

(2)

2ª lei de Fick

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

Em muitos casos, o equilíbrio, ou estado estacionário, só é atingido após um longo tempo, principalmente se o coeficiente de difusão 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 processo é irreversível

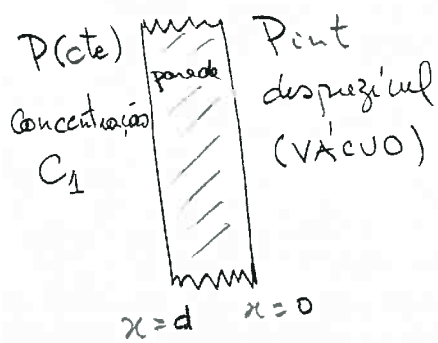
Serão descritos a seguir alguns casos específicos úteis para a descrição de sistemas de vácuo:

- (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

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

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

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

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

A solução é dada por:

$$C(x,t) = \frac{c_1 x}{d} + \frac{2c_1}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \sin \frac{n\pi x}{d} \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 Dt\right\}$$

A taxa de desgasificação 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:

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

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

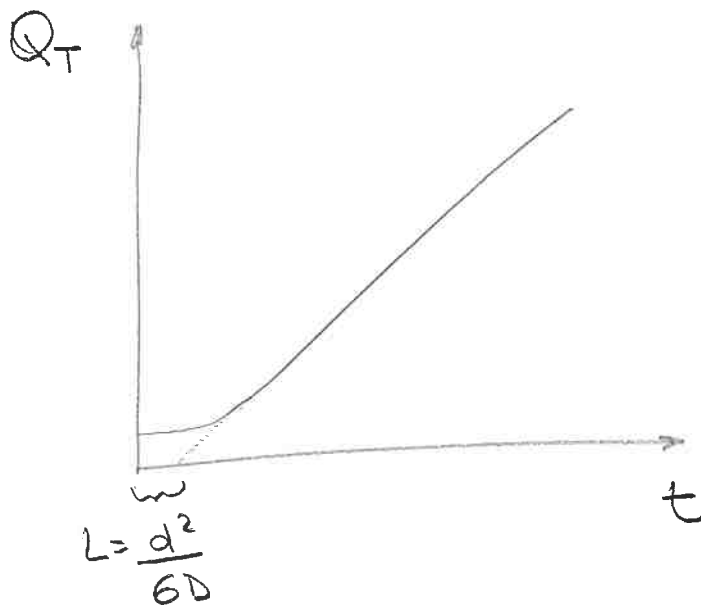
Sabendo que  $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{\pi^2}{12}$

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

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

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

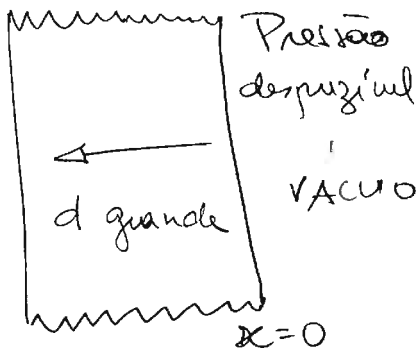
Fazendo o gráfico de  $Q_T$  em função de  $t$ , temos:



$D$  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 ④



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

Considere-se que a pressão residual seja desprezível.

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

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

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

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

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

$$c(x,t) = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy = c_0 \operatorname{erf} \left[ \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right]$$

$\operatorname{erf} \equiv$  error function

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

Integral gaussiana  $\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bu^2} du = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{b}}$

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

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

Se o volume a ser evacuado estiver conectado a uma bomba de vácuo de velocidade de bombeamento  $S$

$Q = SP$ , então

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

Essa relação é característica de processos de difusão, ou seja, durante a desgasificação 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 de uma parede finita

(última página)



© Difusão de gás em uma parede finita

(15)

Gr. Lewin

Condições iniciais e de contorno

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

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

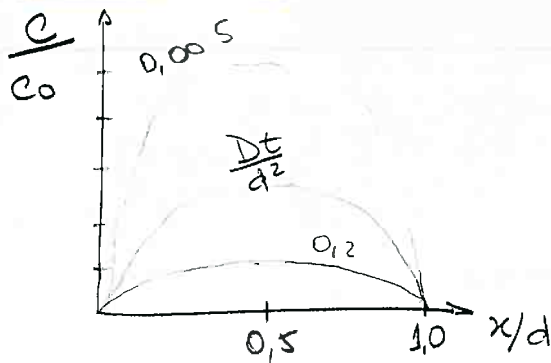
2ª lei de Fick

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

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 SLIDE



$\frac{Dt}{d^2}$  tempo, sem dimensão

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

O fluxo instantâneo nas duas faces é:

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

O gás total removido da parede é:

$$Q_T = 2 D \int_0^t \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} dt = C_0 d \left( 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_0^{\infty} (2n+1)^{-2} \exp \left\{ - \left[ \frac{\pi(2n+1)}{d} \right]^2 Dt \right\} \right)$$

$$\sum_0^{\infty} (2n+1)^{-2} = \frac{\pi^2}{8}$$

duas faces

Esse resultado também descreve a quantidade de gás absorvida por uma placa "sem gás" em uma pressão que produz uma concentração de equilíbrio  $C_0$ .

⇒ Comentar o caso do nylon nas correias do acelerador Moby Dick em Legnaro  
O nylon demora muito tempo para absorver a unidade mas, demora muito para desgasificar

Conclusões: Inicialmente, a concentração de gás é próxima de  $C_0$  no interior da parede.

A equação deduzida para uma parede semi-infinita é uma aproximação da equação acima

$$Q_T = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_0 (Dt)^{1/2}$$

$\frac{Q_T}{C_0 d}$  é a fração de gás removido e depende do parâmetro  $\frac{Dt}{d^2}$

Mostrar  $\left(\frac{Q_T}{C_0 d}\right)$  tabela 3.2

A DIFUSÃO aumenta rapidamente com a temperatura por causa do termo de Boltzmann

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