

2018

Fontes de gases

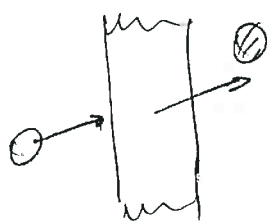
desorção térmica  
 vaporização  
 difusão  
 permeação  
 boieciamento  
 vazamento real e virtual

SLIDES

Materiais em tecnologia do vácuo distribuir.

Resumo das aulas anteriores.

Permeação



Dissolução de gases em sólidos

Lei de Henry (1775 - 1836)

$$C = s P^n \quad \left\{ \begin{array}{l} n=1 \text{ gases em não-metais} \\ n=1/2 \text{ gases diatômicos em metais} \end{array} \right.$$

$C$  = concentração de gás ( $\text{cm}^3 \text{Torr}$ ) dissolvido em  $1 \text{cm}^3$  da substância

$s$  = solubilidade = quantidade de gás em  $\text{cm}^3$  que está dissolvido em  $1 \text{cm}^3$  de material em  $1 \text{atm}$

Lei da difusão (1ª lei de Fick)

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

Solução

$$Q = \frac{D s (P_{\text{ext}}^n - P_{\text{int}}^n)}{l}$$

$$D s = K(T)$$

constante de permeação

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

$E$  = energia de ativação ( $\frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$ )

Atenção com as unidades

# Difusão de Gases

2ª Lei de Fick

Regime de transição

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

difusão em estado não estacionário

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

⇒ Processo irreversível

Foram estudados 3 casos:

- Ⓐ Permeação - caso transitório
- Ⓑ Parede semi-infinita
- Ⓒ Parede finita

## Ⓐ CASO TRANSIENTE



Condições de contorno e iniciais

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

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

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

$c(x,t)$  soluções da 2ª Lei de Fick

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

limite  $t \rightarrow \infty$

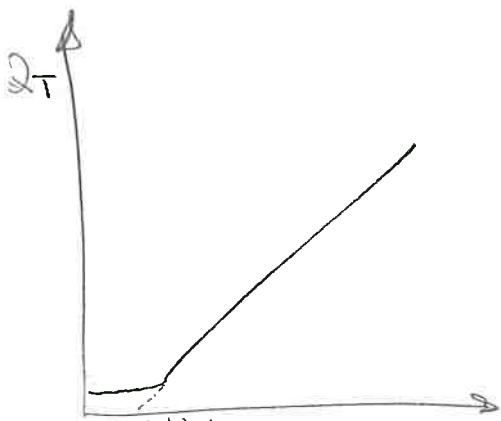
$$Q_T = \frac{Dc_1}{d} \left[ t - \frac{d^2}{6D} \right]$$

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

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

$D$  é o coef. de difusão

$\frac{cm^2}{s}$



ⓑ Difusão de gases por uma parede semi-infinita



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

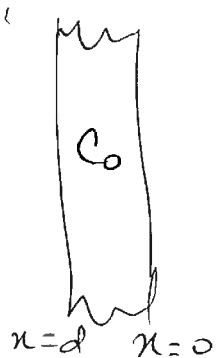
$$Q = D \left( \frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = C_0 D \frac{1}{\sqrt{\pi t}}$$

$Q = PS$  então

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

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

© Difusão de gases por uma parede finita



Condições iniciais e de contorno

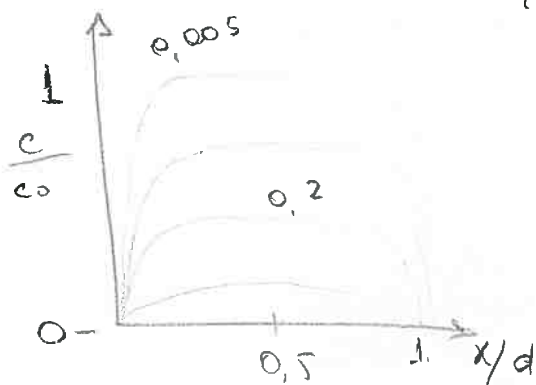
$$c = c_0 \quad 0 \leq x \leq d \quad t = 0$$

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

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

2.ª lei de Fick

$c(x,t)$  mostra a transparência



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

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

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.

# Evaporação/Vaporização

(3)

## 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  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Evaporação (lenta)} \\ \text{Ebulição (rápida)} \\ \text{Calefação} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{gota d'água numa} \\ \text{panela quente,} \\ \text{gota } N_2 \text{ líquido no chão} \end{array} \right.$

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

|        |                   |                          |
|--------|-------------------|--------------------------|
| $H_2O$ | $T = 20^\circ C$  | $P_v = 18 \text{ Torr}$  |
|        | $T = 50^\circ C$  | $P_v = 90 \text{ Torr}$  |
|        | $T = 100^\circ C$ | $P_v = 760 \text{ Torr}$ |

- 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 = CONDENSACÃO**

Em um sistema de 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

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

A Pressão de vapor ( $P_v$ ) de uma substância (4) é calculada termodinamicamente a partir da equação de Clausius-Clapeyron

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{H_B}{T(v_G - v_B)}$$

$H_B$  é o calor latente de evaporação

$v$  é o volume específico

G - gás

B - bulk } substância sólida ou líquida

Volume específico é o inverso da densidade

No vácuo  $v_G \gg v_B$ , e:

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

$$PV = n_m RT$$

$n_m = n^\circ$  de mols

substituindo

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{H_B}{T v_G} \Rightarrow \frac{dP_v}{dT} = \frac{H_B P_v}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{dP_v}{P_v} = \frac{H_B}{RT^2} dT, \text{ integrando}$$

$$\ln P_v = -\frac{H_B}{RT}$$

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 de área.

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

$$W = m \nu$$

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

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

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

$$\therefore \nu = P (2\pi kTm)^{-1/2}$$

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

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

$$\text{Sabendo } P_0 = C e^{-\frac{H_B}{RT}} \text{ e } W \propto T^{-1/2}$$

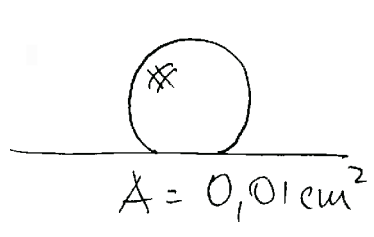
O termo exponencial fornece a dependência da taxa de evaporação com a temperatura,

pois "cresce" mais rapidamente que o

$$\text{termo } \frac{1}{\sqrt{T}}$$



EXEMPLO 1: GOTA DE OLHO



$$\left. \begin{aligned} T &= 25^\circ\text{C} = 298 \text{ K} \\ M &= 426 \text{ uma} \end{aligned} \right\}$$

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

Evaporação

$$W = m\bar{v} = m P_v (2\bar{u} m k T)^{-1/2}$$

$$W = 0,058 P_v \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} \quad \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \quad \left\{ \begin{aligned} M &\text{ em uma} \\ T &\text{ em K} \end{aligned} \right.$$

$Q' = WA =$  fluxo de gás que entra/sai do sistema

$$Q' = 0,058 (5 \times 10^{-7} \text{ Torr}) \sqrt{\frac{426}{298}} \times \underbrace{0,01}_{\text{área}} = 3,5 \times 10^{-10} \text{ g/s}$$

fluxo de gás

$$\begin{aligned} 426 &\text{ — } 6,02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \\ 3,5 \times 10^{-10} &\text{ — } N \end{aligned}$$

$$N = 4,9 \times 10^{14} \text{ moléculas/s}$$

$$Q = kT \frac{\Delta N}{\Delta t} = 10^{-22} \times 298 \times 5 \times 10^{14} \frac{\text{Torr l}}{\text{K}} \leftarrow \frac{\text{moléculas}}{\text{s}}$$

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

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

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

Diâmetro equivalente

exercício em sala de aula

$$Q = C \Delta P$$

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

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

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

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

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

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

## Exemplo 2

## Gota de água

(6)

Deixar os alunos pensarem um pouco

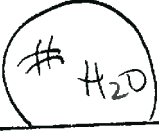
a)

$$R = 0,03 \text{ cm}$$

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

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

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



$$Q' = WA = 0,058 P_v \left(\frac{M}{T}\right)^{1/2} A$$

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

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

$$\begin{array}{r} 18 \text{ g} \text{ --- } 6,02 \times 10^{23} \\ 2,6 \times 10^{-3} \text{ --- } N \end{array}$$

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

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

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

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.

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

$$D = 0,002 \text{ cm}$$

$$D \approx 20 \mu\text{m}$$

## Pressões de vapor

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

## Transformações de unidades

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

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

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

# Desorção Térmica

(7)

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 molecular
2. Temperatura da superfície
3. Número de camadas de gás na superfície

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

Definição:

A desorção térmica é a liberação, estimulada pelo calor (aquecimento) de gases e vapores previamente adsorvidos nas partes 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  $40 \text{ kJ/kmol}$

⇒ 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!!

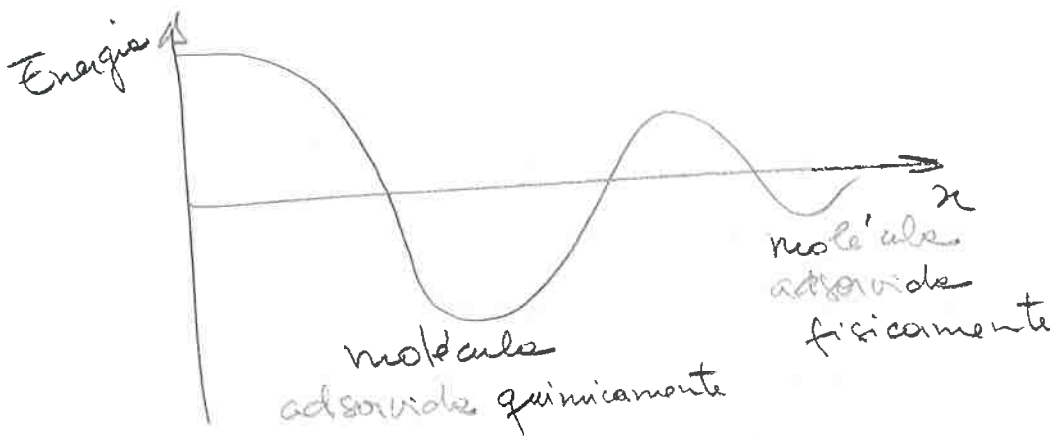
→ Gases diatômicos se dissociam na adsorção.

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

Este é o fenômeno mais importante em sistemas de vácuo!

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

Pictoricamente



Ref. A user's guide to vacuum technology  
John F. O'Hanlon.

### Desorção de primeira ordem

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 de partícula na parede.

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

Mostre tabela 4.1 J.F. O'Hanlon

H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O

H<sub>2</sub>O/metal

H<sub>2</sub>/Mo

$\tau_0$  é a frequência vibracional da molécula ou átomo no "local" de adsorção, sendo da ordem de  $10^{-12}$  s

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 c \Rightarrow \frac{dc}{c} = -k_1 dt \quad ; \quad \text{integrando, vem.}$$

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

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

derivando essa equação, temos:

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

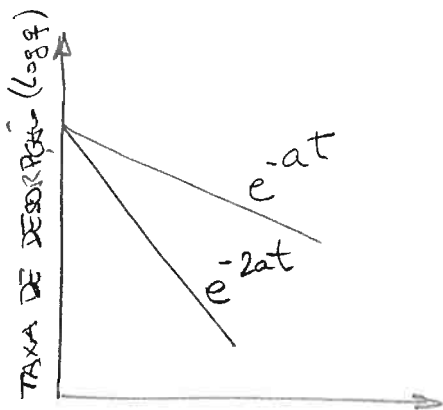
Essa equação prevê uma desorção térmica rápida.

⇒ Decaimento exponencial da taxa de desorção.

Exemplos:  $\left. \begin{array}{l} \text{He} \\ \text{Ar} \end{array} \right\} \text{metal}$

VAPOR D'ÁGUA EM VIDRO

Slide tabela 4.1



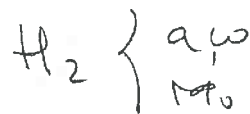
2 energias de ativação diferentes

A desorção térmica de primeira ordem é rápida!!

## Desorção de segunda ordem

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

gases diatômicos em metais



Neste caso, temos:

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

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

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

Considerando  $t=0$ , temos:

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

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

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

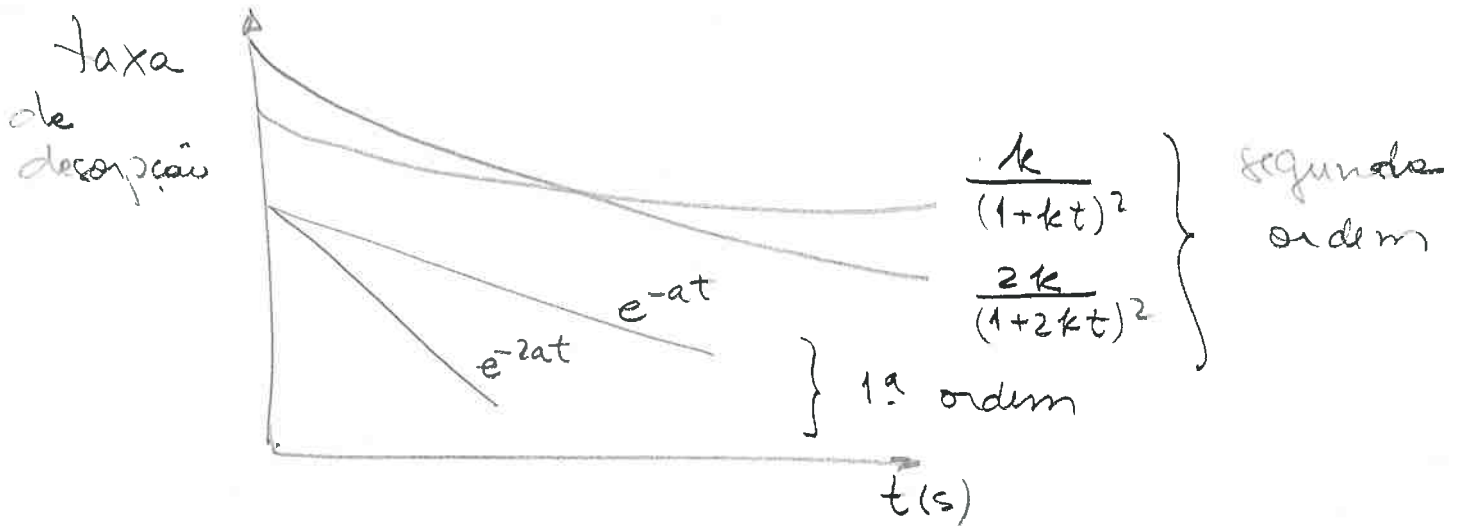
Isso significa que a limpeza de uma superfície demora mais tempo do que a desorção de primeira ordem.

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 energia de ligação fracas.



Mostre tabela, G. Lewin 3.3, 3.4 e 3.5

9



2ª ordem é sempre mais lenta

Exemplo para dois valores de  $k$ :  $k$  e  $2k$ .

### Superfícies Reais

As superfícies reais são muito mais complexas que as superfícies idealizadas, com diversidades de adições físicas e químicas.

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

A desorção térmica depende da fração da 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:

$$q_n = \frac{q_1}{t^n}$$

$n$  é o tempo em horas

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

$$\alpha = 1$$

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

Mostre tabelas

A.3, C1, C2, C3, C4 e C7 e B.11

UNIDADES:

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

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

Exemplo:

Alumínio

$$\left\{ \begin{array}{l} q_1 = 84 \times 10^{-7} \left( \frac{W}{m^2} \right) t^{-1} \\ q_{10} = 8 \times 10^{-7} \left( \frac{W}{m^2} \right) t^{-1} \end{array} \right.$$

Para transformar unidades

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

então:

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

Mostrar novamente as fontes de gases e suas equações

EXEMPLO:

gas do volume

Po = 700 Torr

S = 100 l/s

V = 100 l

P = Po e^(-S/V t) => P = 700 e^-t

|   |      |                      |
|---|------|----------------------|
| } | 1s   | P = 257 Torr         |
|   | 10s  | P = 3,2 x 10^-2 Torr |
|   | 100s | P = 1,4 x 10^-6 Torr |

Desgasificação

Desorção térmica

- { adsorção física - Van der Waals
- { adsorção química - ligações químicas

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

Superfícies reais

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

