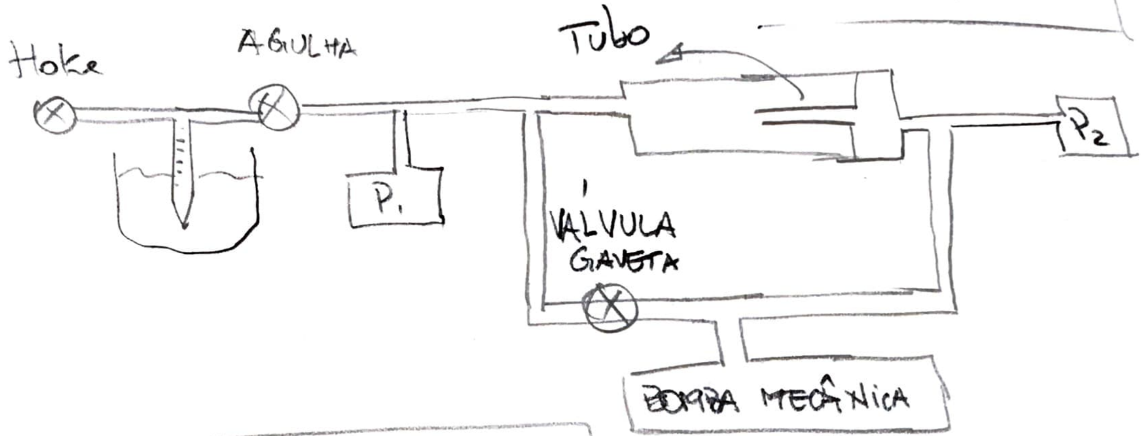
Método da Pipeta

$$C_{AB} = \frac{1}{Z_{AB}} = \frac{Q}{P_A - P_B}$$

$$\boxed{C_{exp} = \frac{PS}{P_A - P_B}}$$



$$\boxed{C_{exp} = P_{atm} \frac{\Delta V}{\Delta t} \frac{1}{P_1 - P_2}}$$

$P_1 \neq P_2$

ⓐ O que significa condutância

$$Q = C \Delta P = C\,(P_{atm} - P_{sistema}) = P_x \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$Q = C\, P_{atm} = P_x \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$C = \frac{P_x}{P_{atm}} \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad \text{mas } P_x \sim P_{atm}$$

então $C \sim \dfrac{\Delta V}{\Delta t}$

⑥ Por que o método da Pipeta funciona?

$$Q = PS = \underbrace{10^{-5}}_{\text{Pressão Típica}} \times \underbrace{100\, \ell/s}_{\text{velocidade de bombeamento}} = \frac{\Delta X}{\Delta t} P_{atm}$$

Q é constante, então:

$$\Rightarrow \frac{\Delta X}{\Delta t} = \frac{10^{-3}\ \text{Torr}\ \ell/s}{700\ \text{Torr}} \sim 10^{-6}\ \ell/s$$

Mas $10^{-6}\ \ell/s = 10^{-3}\ m\ell/s$ ou $10^{-3}\ m\ell \times \frac{60}{min}$

então $\boxed{\frac{\Delta X}{\Delta t} \sim 0,1\ m\ell/min}$ Mensurável!

A válvula agulha estrangula o sistema!

Condutâncias:

Regime viscoso $C_{N_2} = \frac{180\, D^4 \bar{P}}{L}$

Regime molecular $C_{N_2} = \frac{12 D^3}{L}$

Intermediário

$C_{int} = C_x + \alpha C_m$ $\quad C_{int} = C_m \left(\frac{0{,}074 D}{\bar{\lambda}} + 1 \right)$

$$\alpha = \frac{1 + \frac{1{,}25 D}{\bar{\lambda}}}{1 + \frac{1{,}55 D}{\bar{\lambda}}}$$

onde $\boxed{\bar{\lambda} = \frac{5 \times 10^{3}\ (cm)}{\bar{P}\ (Torr)}}$

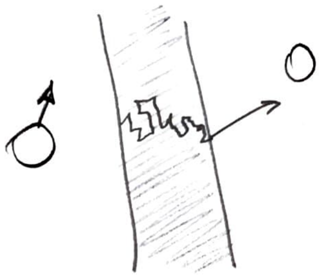
Fontes de gases de um sistema de vácuo

Ref
- J. O'Hanlon - A user's guide to vacuum technology
- G. Lewin - Fundamentals of vacuum technology
- A. Roth - Vacuum technology.

SLIDES

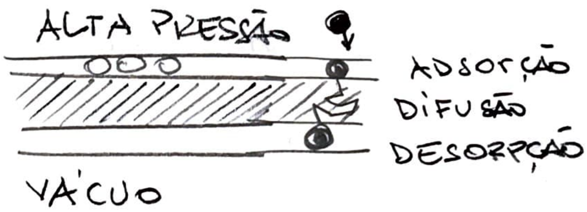
Permeação de Gases

A Roth. CAP 4



(1) Adsorção do gás pela superfície onde a pressão é alta.

Depois de ser absorvido o gás se dirige para o gradiente de concentração e difunde para o lado da superfície onde tem vácuo e é "desorbido"!!



GASES DIATÔMICOS: A molécula se divide durante a passagem, mas se recombina quando sai do material e vai para o volume.

Pequenas concentrações: Os gases usualmente se dissolvem de acordo com a lei de Henry $\boxed{c = s P^n}$

William Henry (botânico, físico/químico)
1775 - 1836

$$\boxed{C = s P^n}$$

$C \equiv$ concentração
$s =$ solubilidade
$P =$ pressão do gás

$\begin{cases} n = 1 & \text{Todos os gases em não metais} \\ n = 1/2 & \text{gases diatômicos em metais} \end{cases}$

$[C] \equiv$ Torr ou atm

$[s] \equiv$ solubilidade $\begin{cases} n = 1 & \text{sem dimensão} \\ n = 1/2 & \sqrt{atm} \end{cases}$

C é a quantidade de gás em Torr cm^3 ou atmcm^3 em $T = 293\,K$ que é dissolvido em $1\,cm^3$ da substância.

s é a quantidade de gás em cm^3 nas CNTP que está dissolvido em $1\,cm^3$ do material em uma pressão de $P = 1\,atm$.

Se existir uma diferença de pressão, o gás difunde no estado estacionário de acordo com a lei de difusão, dada pela 1ª lei de Fick.

Adolf Fick - Fisiologista alemão (1829-1901)

1ª lei de Fick.

No regime estacionário $\boxed{Q = -D \frac{dc}{dx}}$

Q é o fluxo de gás através de uma área transversal unitária.

O sinal negativo é devido ao fato do fluxo ser oposto ao gradiente de concentração.

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

D é o coeficiente de difusão $[D] = \frac{cm^2}{s}$

O coeficiente de difusão (D) diminui exponencialmente com a temperatura.

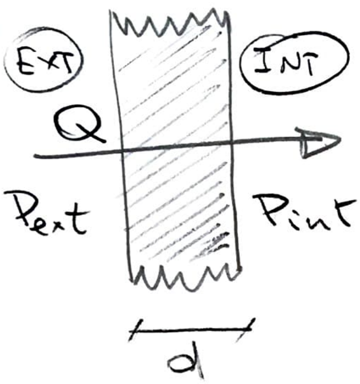
$$\boxed{D = D_0 e^{-E/RT}}$$

E é a energia de ativação por difusão e é usualmente expressa em $\frac{kcal}{mol}$

R é a constante universal dos gases

D_0 é uma constante de proporcionalidade.

Considerando uma seção reta de área unitária, dentro de uma parede muito extensa, com espessura d e pressões P_1 e P_2 em suas faces.



As concentrações nas duas superfícies podem ser descritas por:

$$C_1 = s_1 P_1^n \quad \text{e} \quad C_2 = s_2 P_2^n$$

Lei de Henry

Como $Q = -D\dfrac{dc}{dx}$, então [1ª Lei de Fick]

$$\int_0^d Q\,dx = -D\int_{c_1}^{c_2} dc \Longrightarrow Q\,d = -D(c_2 - c_1)$$

$$Q = \frac{D}{d}(c_1 - c_2) \xrightarrow[\text{Lei de Henry}]{\text{substituindo}} \boxed{Q = \frac{Ds}{d}\left(P_1^n - P_2^n\right)}$$

Ds é o coeficiente de permeação K

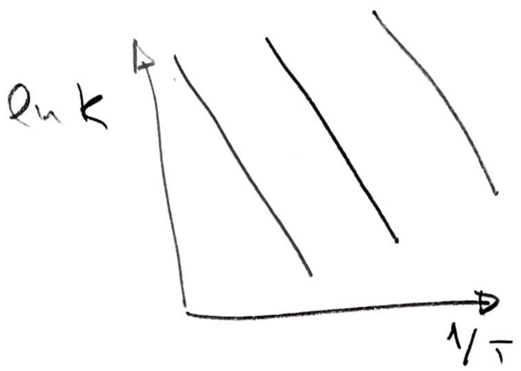
$$\boxed{Ds = K(T)}$$

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

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

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT} \qquad \boxed{\text{reta } y = a - bx}$$

SLIDE Gráfico de ln K em função de 1/T



Para diferentes gases permeando em diferentes materiais.

Para $n = 1$ Todos os gases em não metais

$K\left(\frac{cm^2}{s}\right)$; $Q\left(\frac{cm^3\,atm}{s\,cm^2}\right)$

para $n = 1/2$ Gases diatômicos em metais

$K\left(\frac{cm^2\sqrt{atm}}{s}\right)$; $Q\left(\frac{cm^3\,atm}{s\,cm^2}\right)$

Transformação de unidades

cm^3 — ℓ

atm — Torr

$Q\left(\frac{Torr\,\ell}{s\,cm^2}\right)$ [9]

EXEMPLO 1 $\quad N_2$ em neoprene

$n = 1$ qualquer gás em não metais

$$Q = \frac{K\,(P_{ext} - P_{int})}{d}$$

dados $T = 330K$ $\quad P_{ext} = 700\,Torr$

$d = 0{,}3\,cm$ $\quad P_{ext\,N_2} = 80\%\,P_{ext}$

Pelo gráfico da curva 18 pag 27 do G. Lewin, temos:

$$\frac{10^3}{T} \sim \frac{1000}{330} \qquad K = 10^{-7}\,\frac{cm^2}{s} \;; \qquad n = 1$$

$$P_{ext} = 80\%\,(700)\,Torr \qquad \boxed{P_{ext\,N_2} = 560\,Torr}$$

$$Q = \frac{10^{-7}(560)}{0{,}3}\;\frac{cm^2}{s}\,\frac{Torr}{cm}$$

$$Q = 1{,}9\times10^{-4}\;\frac{Torr}{s}\,\frac{cm^3}{cm^2} \Longrightarrow Q = 1{,}9\times10^{-4}\;\frac{Torr}{s}\,\frac{10^{-3}\,\ell}{cm^2}$$

$$\boxed{Q' = q = 1{,}9\times10^{-7}\;\frac{Torr\,\ell}{s\,cm^2}}$$

Supondo um tubo de neoprene de $D = 1''$ e $L = 1m$

$$\text{Área} = \pi D L = \pi\,(2{,}5)\,100 = 785\,cm^2$$

$$Q = qA = 1{,}9\times10^{-7}\times785 \Longrightarrow \boxed{Q = 1{,}5\times10^{-4}\;\frac{Torr\,\ell}{s}}$$

Supondo o tubo estar conectado a uma bomba de $S = 100\,\ell/s$

$$P_{res} = \frac{Q}{S} = \frac{1{,}5\times10^{-4}}{100} = 10^{-6}\,Torr$$

Conclusão:

NÃO usar tubos de neoprene em sistemas de alto vácuo!

(b) Qual o diâmetro do furo equivalente?

(VAZAMENTO REAL)

$$Q = C \Delta P$$

$$1{,}5 \times 10^{-4} = C\,(P_{ext} - \cancel{P_{int}}) \xrightarrow{} 0$$

$$1{,}5 \times 10^{-4} = C\,P_{ext}$$

$$C = \frac{1{,}5 \times 10^{-4}}{560}$$

$C \cong 15\,D^2$ p/ o regime viscoso

$$15\,D^2 = \frac{1{,}5 \times 10^{-4}}{560}$$

$$\boxed{D \sim 1{,}3 \times 10^{-4}\,\text{cm}}$$

$$D \sim 1{,}3\,\mu m$$

O vazamento de um orifício dessas dimensões é equivalente ao se usar um tubo de neoprene de $D = 1''$ e $L = 100$ cm.

EXEMPLO 2 N_2 em câmara de Fe

Nesse caso $n = 1/2$ (gás diatômico em metal)

Espessura da câmara de Fe $\boxed{d \sim 0{,}2\,cm}$

Para estimar o valor de K ($K = Ds$) devemos extrapolar a curva 4 do gráfico 3-3 pag 28 do livro de G. Lewin.

$$K = 10^{-12} \frac{cm^2\, atm^{1/2}}{s} \qquad \frac{10^3}{T} \sim \frac{1000}{330} \sim 3$$

$$Q = K\left(P_{ext}^{1/2} - \cancel{P_{int}^{1/2}}\right) \xrightarrow{} 0 \qquad = \frac{10^{-12}\, P_{ext}^{1/2}}{d} \; \frac{cm^2\, atm^{1/2}}{s} \; \frac{atm^{1/2}}{cm}$$

80% N_2 1 atm — 760 Torr
x — 560 Torr

$\boxed{P_{ext} = 0{,}74\, atm}$

$$Q' = q = \frac{10^{-12}(0{,}74)^{1/2}}{0{,}2} \Longrightarrow q = 4{,}3\times10^{-12} \frac{cm^3\, atm}{s\, cm^2}$$

MULTIPLICAR POR $\frac{CM}{CM}$

Mudança de variáveis.

$$q = 4{,}3\times10^{-12} \frac{cm^3\, atm}{s\, cm^2} = 4{,}3\times10^{-12} \frac{(10^{-3}\ell)\, 760\, Torr}{s\, cm^2}$$

$$\boxed{q = 3{,}3\times10^{-12} \frac{Torr\, \ell}{s\, cm^2}}$$

Supondo uma câmara esférica de $D = 20\,cm$

$$A = \pi D^2 = \pi (20)^2 = 1257\,cm^2$$

$$P_{res} = \frac{\sum_i Q_i}{S} = \frac{q A}{S} = \frac{3{,}3 \times 10^{-12}}{S}\ \frac{Torr\,\ell}{s\,cm^2} \times 1257\,cm^2$$

$$P_{res} = \frac{4{,}1 \times 10^{-9}}{S}\ \frac{Torr\,\ell}{s}$$

Se a bomba for de $S_b = 100\,\ell/s$, então:

$$\boxed{P_{res} = 4{,}1 \times 10^{-11}\,Torr}$$

EVITAR
FERRO
FUNDIDO

Conclusão: Em alto vácuo, usar sempre metais!

(b) Diâmetro do furo equivalente

$$Q = C \Delta P \qquad Q = 10^{-9}\ \frac{Torr\,\ell}{s}$$

$$10^{-9} = 15 D^2 (560)$$

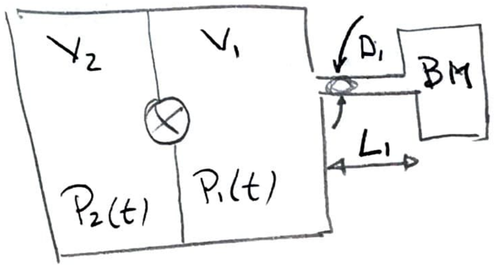
$\Downarrow$ ou $9D^2$ (regime molecular)

$$D \sim 10^{-7}\,cm$$

$$\boxed{D \sim 10\,\text{Å}}$$

Exercício P(t)

Considere um sistema de vácuo:



dados

$L_1 = 60\,cm$

$D_1 = 5\,cm$

$S_b = 150\,\ell/min$

$\begin{cases} V_1 = 10\,\ell \\ V_2 = 10\,\ell \end{cases}$

VÁLVULA $\begin{cases} D = 1\,mm \\ L = 40\,mm \end{cases}$

O volume V_1 é bombeado desde a pressão atmosférica pela bomba de $S = 150\,\ell/min$. A válvula entre V_1 e V_2, mesmo fechada, se comporta como se houvesse um canal de passagem com $D = 1\,mm$ e $L = 40\,mm$.

A menor pressão do sistema (P_{res}) é da ordem de 10^{-4} Torr. Considere gás N_2 à temperatura ambiente.

ⓐ Faça o gráfico de $P_1(t)$ e $P_2(t)$ em função do tempo a partir de $P_0 = 1\,atm$

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_{o_1}} + \frac{1}{C_{t_1}}$$

$$\begin{cases} C_{o_1} = 9D^2 = 9 \times 5^2 = 225\,\ell/s \\ C_{t_1} = \dfrac{12D^3}{L} = \dfrac{12 \times 5^3}{60} = 25\,\ell/s \end{cases}$$

$$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{225} + \frac{1}{25} \Rightarrow \boxed{C_1 = 22{,}5\,\ell/s}$$

$$\frac{1}{C_2} = \frac{1}{C_{o_2}} + \frac{1}{C_{t_2}}$$

$$\begin{cases} C_{o_2} = 9D^2 = 9(0{,}1)^3 = 0{,}09\,\ell/s \\ C_{t_2} = \dfrac{12D^3}{L} = \dfrac{12(0{,}1)^3}{4} = 0{,}003\,\ell/s \end{cases}$$

$$\frac{1}{C_2} = \frac{1}{0{,}09} + \frac{1}{0{,}003} \Rightarrow \boxed{C_2 = 0{,}003\,\ell/s}$$

Bomba de vácuo $S_b = 150\ \ell/min \Rightarrow \boxed{S_b = 2{,}5\ \ell/s}$ (7)

$$S_{ef_1} = \frac{S_b C_1}{C_1 + S_b} = \frac{2{,}5 \times 22{,}5}{2{,}5 + 22{,}5} = 2{,}25\ \ell/s$$

$$S_{ef_2} = \frac{S_b C_2}{C_2 + S_b} = \frac{2{,}5 \times 0{,}0029}{0{,}0029 + 2{,}5} = 0{,}0029\ \ell/s$$

Considerando um vazamento VIRTUAL !!

$$P_2(t) = P_0\, e^{-\frac{S_{ef2}}{V_2} t} + P_{res} = 700\, e^{-\frac{0{,}0029}{10}} + P_{res}$$

$$P_1(t) = P_0\, e^{-\frac{S_{ef_1}}{V_1} t} + P_{\text{VAZAMENTO VIRTUAL}}$$

$$P_1(t) = 700\, e^{-\frac{2{,}25t}{10}} + \frac{C_v P_0}{S_{ef_1}}\, e^{-\frac{C_v t}{V_2}}$$

$$P_1(t) = 700\, e^{-0{,}225t} + \frac{2{,}9 \times 10^{-3} \times 700}{2{,}25}\, e^{-\frac{0{,}0029t}{10}}$$

$$\boxed{P_1(t) = 700\, e^{-0{,}225t} + 0{,}9\, e^{-0{,}00029t}}$$

(b) Qual o tempo necessário para V_1 e V_2 atingirem a pressão residual $P_{res} = 10^{-4}$ Torr ?

$$\boxed{P_1(t) = 0{,}9\, e^{-0{,}00029t}} \qquad P_1(t) = 10^{-4}\ \text{Torr}$$

$$10^{-4} = 0{,}9\, e^{-0{,}00029t} \qquad \ln \frac{10^{-4}}{0{,}9} = -0{,}00029t \quad \therefore \quad t = 31396\ s$$

$$\boxed{t = 8{,}7\ \text{horas}}$$

$$\boxed{P_2(t) = 700\, e^{-0{,}00029t}} \qquad P_2(t) = 10^{-4}\ \text{Torr}$$

$$\ln \frac{10^{-4}}{700} = 0{,}00029t \quad \therefore \quad \boxed{t = 54350\ s}$$

$$\boxed{t \cong 15\ \text{horas}}$$

Mostrar slides