Resumo da aula anterior

Permeação de Gases

- Lei de Henry

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

[C] = concentração de gases ≡ Torr ou 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

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

D é o coef. de difusão
$[D] = cm^2/s$
Q é o fluxo de gás que atravessa uma área transversal unitária.

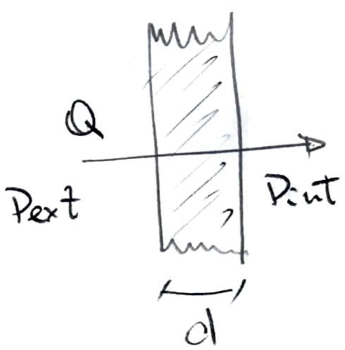
$q = Q' =$ throughput por unidade de área

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

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

E é a energia de ativação por difusão

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



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

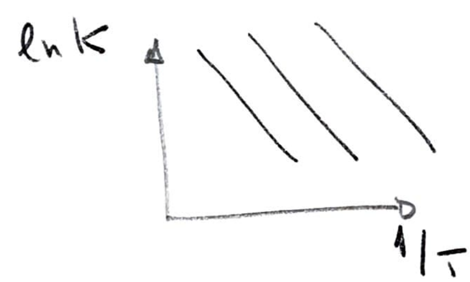
$$D_s = K(T)$$

K = constante de permeação

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.

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

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R}\frac{1}{T} \qquad \boxed{y = a + bx}$$



Exemplos: ① N_2 em neoprene

$P_{res} \sim 10^{-6}$ Torr → Não usar em sistemas de alto vácuo

② N_2 em Fe

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

$P_{res} \sim 10^{-11}$ Torr → Usar metais em sistemas de alto-vácuo

Evitar ferro fundido!

Difusão de gases

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 dissolução e uniformizar a concentração.

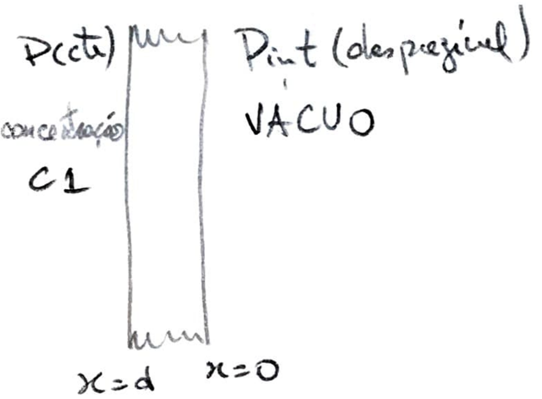
→ Este é um processo IRREVERSÍVEL!

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

(a) Permeação - caso transiente
(b) Parede semi-infinita
(c) Parede finita

CASO TRANSIENTE

Fase inicial da permeação de gases antes de atingir o estado estacionário.



Condições iniciais de contorno

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

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

A solução é dada por:

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

A taxa de desgaseificação instantânea no tempo t é:

(1ª Lei de Fick)

$$Q = D\left(\frac{\partial c}{dx}\right)_{x=0} = \frac{Dc_1}{d} + \frac{2c_1 D}{d} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left\{ -\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 Dt \right\}$$

A quantidade de gás que migra (permeia) para a câmara de vácuo é:

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

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

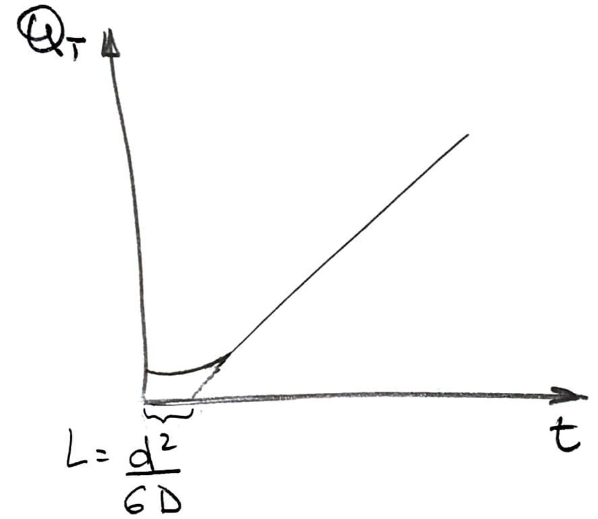
desde que $\displaystyle\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{\pi^2}{12}$

Para tempos muito longos $(t \to \infty)$ o último termo se anula

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

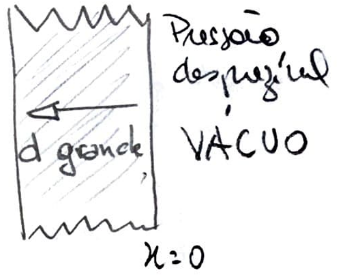
$L = \dfrac{d^2}{6D}$ é um atraso "temporal"

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



Através da medida do termo $\dfrac{d^2}{6D}$ é possível obter o valor de D

Difusão de gases por uma parede semi-infinita



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

Considera-se que a pressão residual seja desprezível.

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

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

$C = C_0$	$x \geq 0$	$t = 0$
$C = 0$	$x = 0$	$t > 0$

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

$$c(x,t) = \frac{2c_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2}\, dy = C_0 \operatorname{erf}\left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right]$$

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

Integral gaussiana:

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

4

A taxa de desgaseificação 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

$$Q = PS, \text{ então}$$

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

Essa é a característica de processos de difusão, ou seja, durante a desgaseificação a pressão varia inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo t.

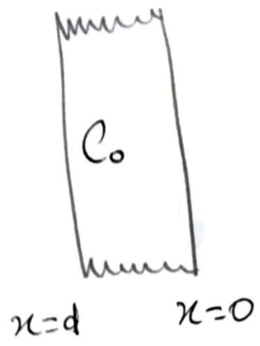
O fluxo total de gás removido da parede será:

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

Comparar com Q_T estimado de uma parede finita (última página).

Difusão de gás em uma parede finita

G. Lewin.



Condições de contorno

$C = C_o \qquad 0 \leq x \leq d \qquad t = 0$

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

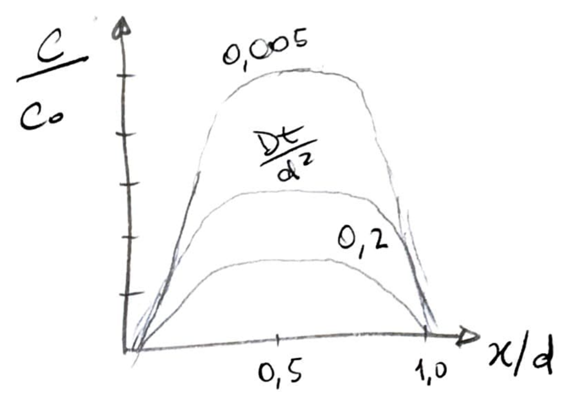
2ª lei de Fick

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

solução:

$$c(x,t) = C_o \frac{4}{\pi} \sum_{0}^{\infty} (2n+1)^{-1} \operatorname{sen} \frac{\pi(2n+1)}{d} x \cdot \exp\left\{-\left[\frac{\pi(2n+1)}{d}\right]^2 D t\right\}$$

MOSTRAR SLIDE



$\frac{Dt}{d^2}$ tempo, sem dimensão

$$\left[\frac{cm^2}{s}\right]\frac{[s]}{cm^2} \equiv \text{sem dimensão}$$

O fluxo instantâneo nas duas faces é:

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

duas faces

O gás total removido de parede é:

$$Q_T = 2D\int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt = C_o d\left\{1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{0}^{\infty}{}'(2n+1)^{-2}\exp\left[-\left(\frac{\pi(2n+1)}{d}\right)^2 Dt\right]\right\}$$

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

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

· CASO REAL – Nylon das correias do acelerador Moby Dick nos LNL em Legnaro, Itália

→ O nylon demora muito tempo para absorver a umidade, mas demora também muito tempo para desgaseificar.

Conclusão:

Inicialmente, a concentração de gás é próxima de Co no interior da parede.

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

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

$\frac{Q_T}{C_0 d}$ 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

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