

Fontes de gases

- dessecção térmica
- vaporização
- difusão
- permeação
- backstreaming
- vazamento real
- vazamento VIRTUAL

SLIDES

EVAPORAÇÃO / VAPORIZAÇÃO

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

Evaporação (lenta)

Ebulição (rápida)

calorificação

} gota d'água numa
 } panela quente ou
 } gota de H₂ líquido no
 } chão.

⇒ 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**

Podemos dizer que a pressão de vapor é a medida da tendência de evaporação de um líquido.

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

• 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 \equiv CONDENSAÇÃO

Em um sistema de vácuo qualquer substância líquida é uma FONTE DE VAPOR.

Se o líquido permanece no sistema então, a pressão mínima a ser atingida é a pressão de vapor do líquido a uma dada temperatura.

EXEMPLOS: $\left\{ \begin{array}{l} H_2O \quad 10 \text{ Torr} \\ Hg \quad 10^{-3} \text{ Torr} \end{array} \right.$

A Pressão de vapor (P_v) de uma substância é calculada termodinamicamente a partir da equação de Clausius-Clapeyron. ②

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{H_B}{T(u_G - u_B)}$$

H_B é o calor latente de evaporação
 u é o volume específico

G - gás } substância
B - bulk } sólido ou líquido

Volume específico é o inverso da densidade

No vácuo $u_G \gg u_B$, e:

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

$$PV = n_m RT$$

$n_m = n^\circ$ de moles

substituindo

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

$$\frac{dP_v}{P_v} = \frac{H_B dT}{RT^2}; \text{ integrando, } \int \frac{dP_v}{P_v} = \int \frac{H_B}{R} \frac{dT}{T^2}, \text{ então}$$

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

$$\text{logo } P_v = C e^{-\frac{H_B}{RT}}$$

Solução da equação de Clausius-Clapeyron

Evaporação de uma substância é similar à desorção térmica, com a mesma dependência:

$$\frac{H}{RT}$$

Relembrando as aulas sobre Teoria Cinética dos gases

$$\boxed{v = \frac{1}{4} n \bar{v}}$$

número 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 à taxa de condensação

$$W = m v \quad n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT} ; \quad \boxed{v = \frac{P}{kT} \frac{\bar{v}}{4}}$$

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

$$\therefore v = P (2kT\pi m)^{-1/2}$$

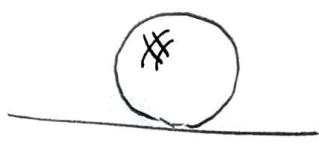
$$\text{logo } W = m P_0 (2\pi m kT)^{-1/2}$$

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

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

O termo exponencial fornece a dependência da taxa de evaporação com a temperatura, pois "cresce" mais rapidamente que o termo $\frac{1}{\sqrt{T}}$

Exemplo: Gota de óleo



$$\begin{cases} T = 25^\circ\text{C} = 298\text{ K} \\ M = 426\text{ u.m.a.} \\ A = 0,01\text{ cm}^2 \end{cases}$$

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

EVAPORAÇÃO

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

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

$Q' = WA \equiv$ 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

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

$$N = 4,9 \times 10^{11} \text{ moléculas/s}$$

$$Q = kT \frac{\Delta N}{\Delta t} = 10^{-22} \times 298 \times 4,9 \times 10^{11} \frac{\text{Torr l}}{\text{K}} \text{ K } \frac{\text{moléculas}}{\text{s}}$$

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

Considerando um sistema de vácuo sendo bombeado por uma bomba de $S = 100 \text{ l/s}$

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

Diâmetro Equivalente

$$Q = C \Delta P$$

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

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

$$(\text{Molecular}) \quad C = 9D^2 \quad \text{ou} \quad C = 15D^2 \quad (\text{viscoso})$$

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

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

$$D \sim 150 \mu\text{m}$$

EXEMPLO 2:

GOTA DE ÁGUA

(4)



$R = 0,03 \text{ cm}$
ou
 $300 \mu\text{m}$

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

$M = 18 \text{ uma}$

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

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

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

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

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

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

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

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

Considerando uma bomba de vácuo de $S = 100 \text{ l/s}$, temos

$Q = P S \Rightarrow P_{\text{res}} = \frac{Q}{S} = 2,6 \times 10^{-2} \text{ Torr}$

• Diâmetro equivalente

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

$D = 0,002 \text{ cm}$ ou $D \sim 20 \mu\text{m}$

Pressões de Vapor

H ₂ 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	

MOSTRAR SCIDE

Transformação 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 (G. Lewin)

5

Desgaseificação estimulada pelo aumento da temperatura
O gás adsorvido é desgaseificado lentamente.

A taxa de desgaseificação é uma função de:

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

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

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 MJ/kgmol .

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

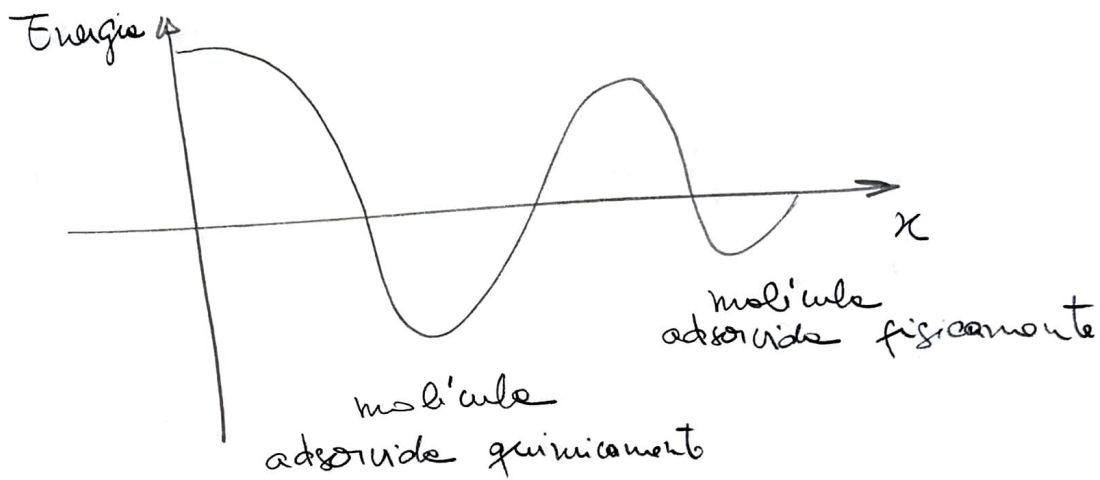
2. Adsorção química. Semelhante à formação de um composto químico, com transferência de elétrons.

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.

Dicoticamente:



Ref. A user's guide to vacuum technology

John F. O'Hanlon.

Desorção de primeira ordem

(6)

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

$\frac{1}{k_1} = \tau_{res} \Rightarrow \tau_{res}$ é o tempo de residência da partícula na parede.

$$\tau_{res} = \tau_0 e^{-\frac{E_d}{H_0 k T}}$$

Mostrar tabela 4.2 J. F. O'Hanlon

H_2O/H_2O $H_2O/metal$ H_2/Mg

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

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

$$\ln c - \ln c_0 = -k_1 (t - t_0) \quad \frac{c}{c_0} = e^{-k_1 t} \quad \text{para } t = 0_s$$

$$\therefore c = c_0 e^{-k_1 t}$$

derivando esse equação, temos:

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

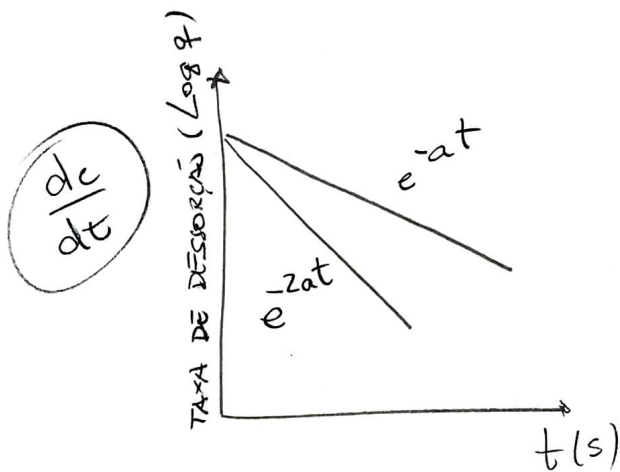
Essa equação prevê uma desorção térmica rápida

⇒ Decaimento exponencial da taxa de desorção.

Exemplos: He } metal
Ar }

vapor d'água em vidro

Slide tabela 4.1



2 energias de
ativação diferentes

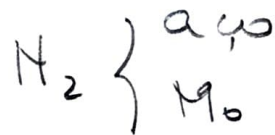
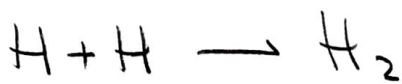
A desorção térmica de primeira
ordem é rápida !!

Dissociação de segunda ordem

(7)

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

ex. gases diatômicos em metais



Neste caso, temos:

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

$$\frac{dc}{c^2} = -k_2 dt, \text{ integrando } \int_{c_0}^c \frac{dc}{c^2} = \int_{t_0}^t (-k_2) dt$$

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

Considerando $t_0 = 0s$, vem:

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

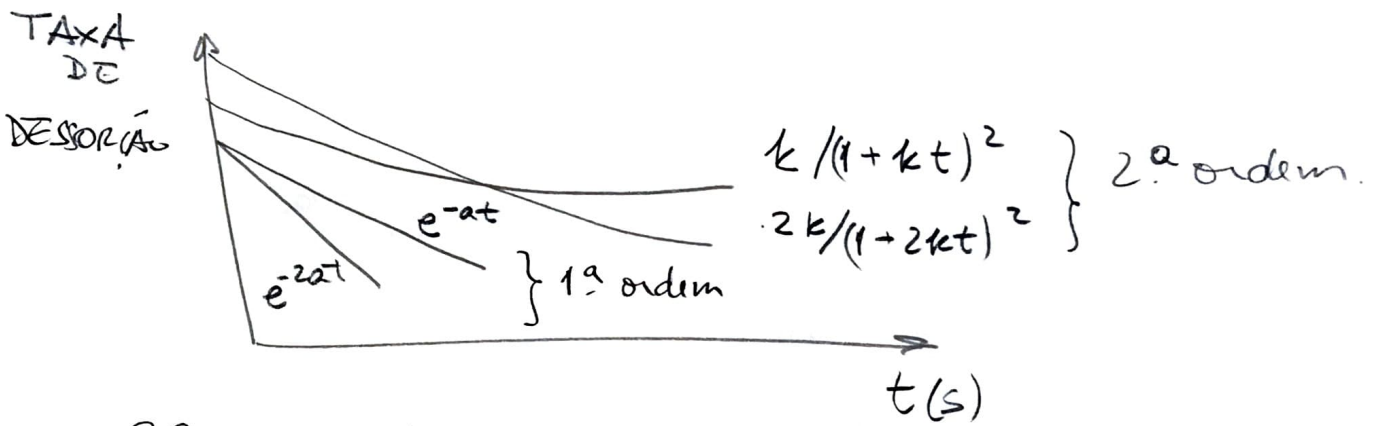
$$\text{então: } \frac{dc}{dt} = -k_2 \left(\frac{c_0}{1 + c_0 k_2 t} \right)^2 \Rightarrow \boxed{\frac{dc}{dt} = \frac{-k_2 c_0^2}{(1 + c_0 k_2 t)^2}}$$

A taxa cai lentamente $\propto 1/t^2$

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

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

Mostrar tabelas G. Lewin 3.3, 3.4 e 3.5



2ª ordem é sempre mais lenta.

Exemplo para dois valores de k : $K < 2k$.

Superfícies Reais

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

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

A desorção depende da fração de superfície coberta.

Na temperatura ambiente, para muitos gases adsorvidos em metais, incluindo vapor d'água, a desgasificação varia com um fator $\frac{1}{t}$ nas primeiras horas.

Podemos assumir, genericamente

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

n é o tempo em horas.

$0,7 < \alpha < 2$, sendo o mais geral $\alpha = 1$ (8)

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

Mostrar tabelas A3, C1, C2, C3, C4, C7 e 3.11

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

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

Para transformar as unidades

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

então:

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

Mostrar novamente as fontes de gases e suas equações

EXEMPLO: GÁS DO VOLUME

$$\left\{ \begin{array}{l} P_0 = 700 \text{ Torr} \\ S = 100 \text{ l/s} \\ V = 100 \text{ l} \end{array} \right.$$

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

$$\left\{ \begin{array}{ll} 1 \text{ s} & P = 257 \text{ Torr} \\ 10 \text{ s} & P = 3,2 \times 10^{-2} \text{ Torr} \\ 100 \text{ s} & P = 1,4 \times 10^{-6} \text{ Torr} \end{array} \right.$$

Desgaseificação

Desorção térmica

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

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

Superfícies reais

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