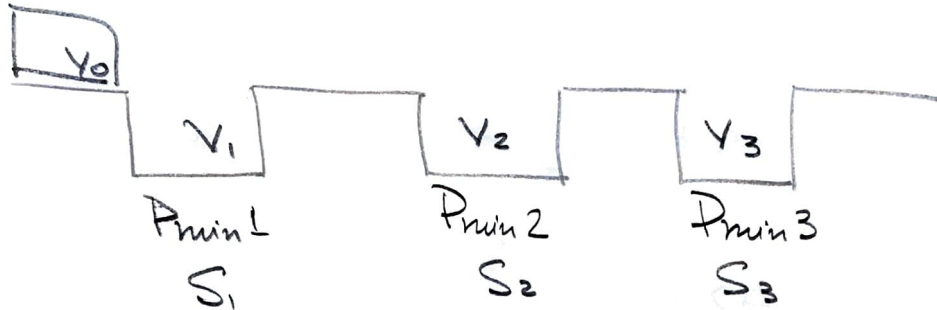


Depósito de Vácuo

Produção Industrial



Esse sistema é usado para atingir pressões baixas em pouco tempo

Suposição $\frac{\text{Capacidade}}{\text{min}} \rightarrow 1 \text{ recipiente} / 10 \text{ s}$

$$V = V_0 + V_1$$

Qual o valor equivalente de S_1 , S_2 e S_3 ?

Desprezando o tempo de passagem entre as bombas e possíveis vazamentos.

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

Ao atingir a posição V_1 , a pressão final será reduzida. (Lei de Boyle)

$$S_1 = \left(\frac{V_0 + V_1}{10} \right) \ln \frac{P^*}{P_{min1}} ; (V_0 + V_1) P^* = P_0 V_0 + P_{min1} V_1$$

$$S_2 = \left(\frac{V_0 + V_2}{10} \right) \ln \frac{P^{**}}{P_{min2}} ; (V_0 + V_2) P^{**} = P^* V_0 + P_{min2} V_2$$

$$S_3 = \left(\frac{V_0 + V_3}{10} \right) \ln \frac{P^{***}}{P_{min3}} ; (V_0 + V_3) P^{***} = P^{**} V_0 + P_{min3} V_3$$

Exemplo: $V_0 = 1 \text{ l}$ $V = 100 \text{ l}$ $P_{\text{min}} = 10^{-3} \text{ Torr}$

$$P^* = \frac{P_0 V_0 + P_{\text{min}} V_1}{V_0 + V_1} \Rightarrow P^* = \frac{700 \cdot 1 + 10^{-3} (100)}{101} = 7 \text{ Torr}$$

$$S_1 = \frac{(V_0 + V_1)}{10} \ln \frac{P^*}{P_{\text{min}}} = \left(\frac{101}{10} \right) \ln \frac{7}{10^{-3}} = 89 \text{ l/s}$$

$$P^{**} = \frac{7 \times 1 + 10^{-3} \times 100}{101} = 0,07 \text{ Torr}$$

$$S_2 = \frac{101}{10} \ln \frac{0,07}{10^{-3}} = 42 \text{ l/s}$$

$$P^{***} = \frac{0,07 \times 1 + 10^{-3} \times 100}{101} = 2 \times 10^{-3} \text{ Torr}$$

$$S_3 = \frac{101}{10} \ln \frac{(2 \times 10^{-3})}{10^{-3}} = 7 \text{ l/s}$$

Comparações

$V_0 = 1 \text{ l}$ $S = 1 \text{ l/s}$
 $t = 10 \text{ s}$

$$P = P_0 e^{-\frac{S}{V} t} + P_{\text{res}}$$

$$P = 700 \times e^{-\frac{1}{1} \times 10} + P_{\text{res}}$$

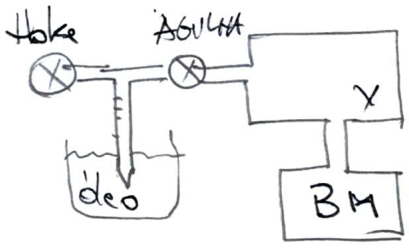
$$P = 3 \times 10^{-2} \text{ Torr} + P_{\text{res}}$$

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{S}{V} t}$$

$$t = \frac{V}{S} \ln \frac{P_0}{P}$$

$$t = \frac{1}{1} \ln \frac{700}{10^{-3}} \Rightarrow t = 13,5 \text{ s}$$

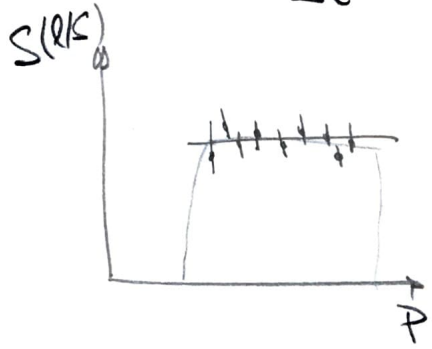
Método da Pipeta



crônometro
 leitura usual do fluxo do óleo

$$Q = PS = P_{atm} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$\Rightarrow S = \frac{P_{atm} \Delta V}{P_s \Delta t}$$



$$P_{res} = \frac{Q_{deg}}{S}$$

$$Q_{deg} = S P_{res}$$

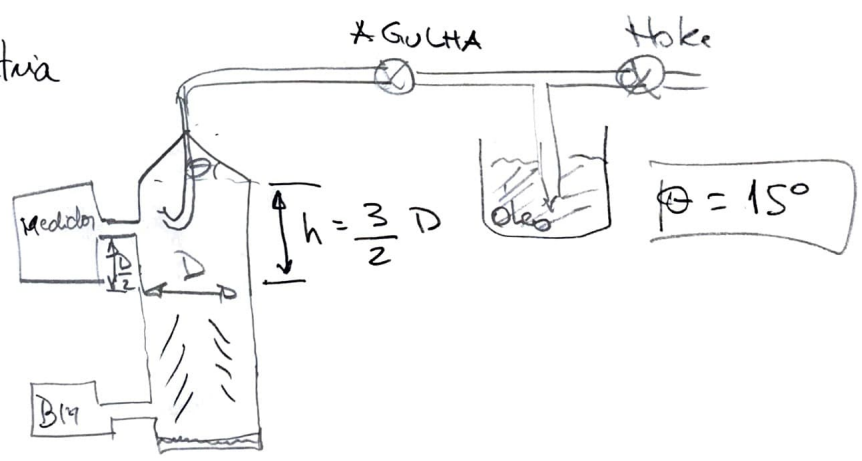
$$S P_s = P_{atm} \frac{\Delta V}{\Delta t} + S P_{res}$$

$$S(P_s - P_{res}) = P_{atm} \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$\therefore S = \frac{P_{atm} \Delta V}{P_s - P_{res} \Delta t}$$

Medir Pres com
 todas as
 células fechadas
 antes e depois das
 medições.

Geometria



Exercício 13 - Lista 3

Avalie o erro cometido se houver vazamentos de 10^{-4} cm além do throughput injetado no método da pipete. O método permite saber quanto se está injetando no sistema.

Dados $D = 1 \mu\text{m} = 10^{-3} \text{ mm} = 10^{-4} \text{ cm}$

$$P_s = 3 \times 10^{-4} \text{ Torr}$$

$$S = 45 \text{ l/s}$$

Sem vazamentos

$$Q = PS = P_0 \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

(i) única fonte de gás

com vazamentos

$$PS = P_0 \frac{\Delta V}{\Delta t} + Q_{\text{VAZAMENTO}}$$

$$PS_v = P_0 \frac{\Delta V}{\Delta t} + C(P_{\text{atm}} - P_s) \rightarrow \text{pequeno}$$

$$PS_v = P_0 \frac{\Delta V}{\Delta t} + C P_{\text{atm}} \quad (ii)$$

subtraindo (ii - i)

$$P(S_v - S) = P_0 \frac{\Delta V}{\Delta t} + C P_{\text{atm}} - P_0 \frac{\Delta V}{\Delta t}$$

$$P(S_v - S) = C P_{\text{atm}} \Rightarrow S_v - S = \frac{C P_{\text{atm}}}{P}$$

$$\frac{S_v - S}{S} = \frac{C P_{\text{atm}}}{PS}$$

$$\frac{S_v - S}{S} \times 100 = \frac{C P_{\text{atm}}}{PS} \times 100$$

(a) Para um vazamento de 10^{-4} cm

$$C = 9D^2 \quad (\text{regime molecular})$$

Para o regime viscoso $P_2 < 0,1 P_1$

$$C = 20A = \frac{20 \pi D^2}{4} \sim \underline{\underline{15D^2}}$$

então

$$100 \frac{(S_v - S)}{S} = \frac{9 (10^{-4})^2 \times 700 \times 100}{3 \times 10^{-4} \times 45} \sim 0,5\%$$

(b) Para uma pressão $P_s = 10^{-5}$ Torr, temos:

$$100 \frac{(S_v - S)}{S} = \frac{C P_{atm}}{P_s} \times 100$$

$$100 \frac{(S_v - S)}{S} = \frac{9 (10^{-4})^2 \times 700 \times 100}{10^{-5} \times 45} = 0,14$$

\therefore diferença de 14%

Fontes de Gases

(4)

Gras do volume $\boxed{P = P_0 e^{-\frac{S}{V}t}}$ $\tau = V/S$

Regime Viscoso

$$Q = -V \frac{dP}{dt}$$

$$Q = C \Delta P$$

$$C = \frac{\pi}{128\eta} \frac{D^4 \bar{P}}{L} = E \bar{P}$$

$$S_{ef} = \frac{S_b C}{S_b + C}$$

$$Q = \bar{P} S_{ef} = \frac{\bar{P} S_b E \bar{P}}{S_b + E \bar{P}}$$

$$\bar{P} = \frac{P_1 + P_2}{2}$$

APÓS UM BREVE DESENVOLVIMENTO

$$\boxed{-\frac{V^2 E}{S_b^2} \left(\frac{dP}{dt}\right)^2 + \frac{2V}{E} \left(\frac{dP}{dt}\right) + P^2 = 0}$$

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{E} \left[\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} \right] + \frac{1}{S_b} \left[\frac{((S_b/E)^2 + P^2)^{1/2}}{P} - \frac{((S_b/E)^2 + P_0^2)^{1/2}}{P_0} \right] + \frac{1}{S_b} \left(\ln \frac{P_0 + ((S_b/E)^2 + P_0^2)^{1/2}}{P + ((S_b/E)^2 + P^2)^{1/2}} \right)$$

Mostre GRÁFICO $[S_b \times t/V]$

Parâmetros geométricos $\frac{D^4}{L} = \frac{128\eta E}{\pi}$

para $L \rightarrow 0$ cm $E \rightarrow \infty$, então:

$$\frac{t}{V} = \frac{1}{S_b} \ln \frac{P_0 + P_0}{P + P} \Rightarrow \boxed{\frac{t}{V} = \frac{1}{S_b} \ln \frac{P_0}{P}}$$

$$\boxed{P = P_0 e^{-\frac{S}{V}t}}$$

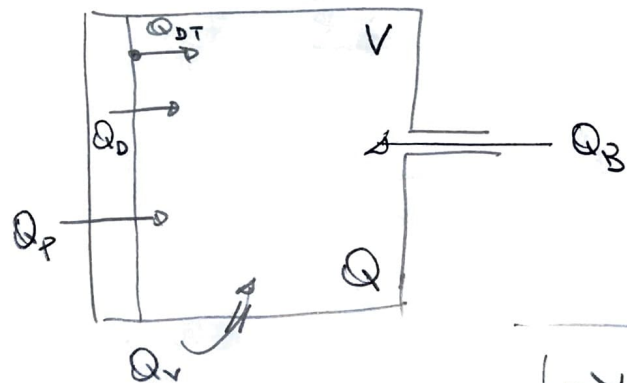
Regime molecular

$$DP \leq 10^{-2} \text{ Torr cm}$$

fontes de gases

$$Q_G = Q_v + Q_{PV} + Q_B + Q_D + Q_P + Q_{DT}$$

$$Q_G = \sum_i Q_i$$



Equação Geral

$$\left| -V \frac{dP}{dt} = PS - \sum_i Q_i \right|$$

Após um longo tempo $\frac{dP}{dt} \approx 0$ então $PS = \sum_i Q_i$

Logo $\left| P_{res} = \frac{\sum_i Q_i}{S} \right|$

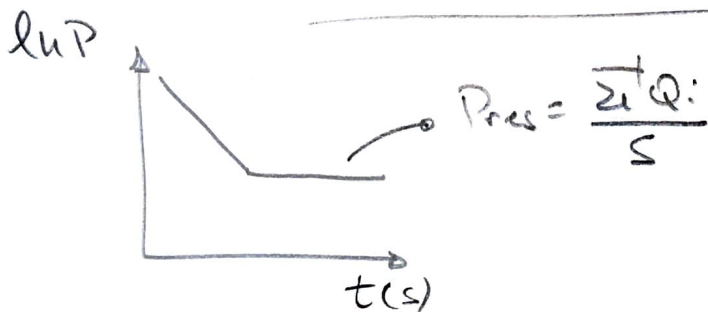
fontes de gases

x

Velocidade de bombeamento

Soluções de equações diferencial

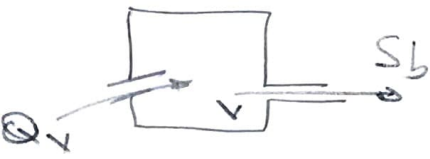
$$\left| P = P_0 e^{-\frac{S}{V}t} + P_{res} \right|$$



constante de bombeamento

$$\left| \tau = V/S \right|$$

Vazamento Real



$$Q = C \Delta P = C (P_{ext} - P_{int})$$

↑ pequeno

$$P_{res} = \frac{\sum Q_i}{S} = \frac{Q_v}{S} = \frac{C P_{ext}}{S}$$

$$P_{res} = \frac{C_v P_{atm}}{S}$$

Vazamento VIRTUAL

CAVIDADE + ORIFÍCIO PEQUENO



$$-V \frac{dP}{dt} = PS - \sum Q_i$$

$$-V \frac{dP_c}{dt} = Q_{vv}$$

$$Q_{vv} = C_{vv} (P_c - P_{int}) \quad \text{mas } P_c \gg P_{int}, \text{ logo}$$

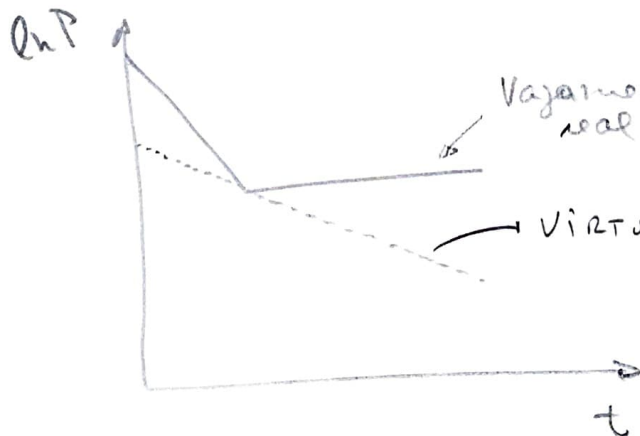
$$Q_{vv} = C_{vv} P_c$$

$$-V \frac{dP_c}{dt} = C_{vv} P_c \implies \text{solução}$$

$$P_c = P_0' e^{-\frac{C_{vv}}{V_c} t}$$

A pressão residual será $P_{res} = Q_{vv}/S$, então:

$$P_{res} = \frac{C_{vv} P_c}{S} \implies P_{res} = \frac{C_{vv}}{S} P_0' e^{-\frac{C_{vv}}{V_c} t}$$



$$P_r = \frac{C_v P_{atm}}{S}$$

$$P_{res} = \frac{C_{vv}}{S} P_0' e^{-\frac{C_{vv}}{V_c} t}$$

$\left. \begin{array}{l} P_0' = P_{atm} \\ \frac{C_{vv}}{S} \text{ e' cte} \end{array} \right\}$

exercício

Suponha $V_c = 10^{-5} \text{ l}$ conectado a um capilar de diâmetro $D = 10^{-4} \text{ cm}$ e comprimento $L = 2 \text{ cm}$

Qual o tempo necessário para a pressão cair um fator 10?

Regime molecular

$$P = P_0 e^{-\frac{C_{vv}}{V_c} t} \Rightarrow t = \frac{V_c}{C_{vv}} \ln \frac{P_0}{P}$$

$$C_{vv} = \frac{12 D^3}{L} = 6 \times 10^{-12} \text{ l/s}$$

$$C_0 = 9 D^2 = 9 \times 10^{-8} \text{ l/s}$$

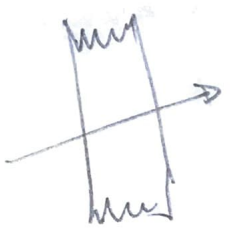
$$V_c = 10^{-5} \text{ l} \quad \text{então} \quad t = \frac{10^{-5}}{6 \times 10^{-12}} \ln 10 \Rightarrow \boxed{t = 44 \text{ dias}}$$

Fuentes de GASES

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

SLIDES

Permeação



Dissolução de gases em sólidos

Lei de Henry (1776 - 1836)

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

C = concentração de gás (cm³Torr) dissolvido em 1cm³ de substância

Δ = solubilidade = quantidade de gás em cm³ que está dissolvido em 1cm³ de material em 1atm

Lei de 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 $Q = \frac{D \Delta (P_{\text{ext}}^n - P_{\text{int}}^n)}{d}$

$$D \Delta = K(T)$$

constante de permeação

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

E = energia de ativação

$$\left(\frac{\text{kcal}}{\text{mol}} \right)$$

Atenção com as unidades

Difusão de Gases

2ª lei de Fick

Regime de transição

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

difusão em estado
não estacionário

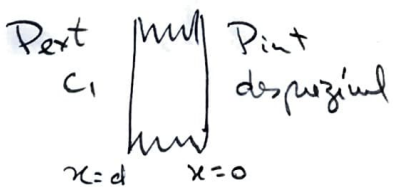
O gradiente de concentrações de uma substância produz um fluxo de partículas (ou calor) que tende a homogeneizar a dissolução e uniformizar a concentração

⇒ Processo irreversível

Foram estudados 3 casos:

- Ⓐ Permeação - caso transiente
- Ⓑ Parede semi-infinita
- Ⓒ Parede finita.

Ⓐ CASO TRANSIENTE



Condições de contorno e iniciais

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

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

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

$C(x,t)$ solução da 2ª lei de Fick

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

A taxa de desgasificação instantânea é'

1ª lei de Fick

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

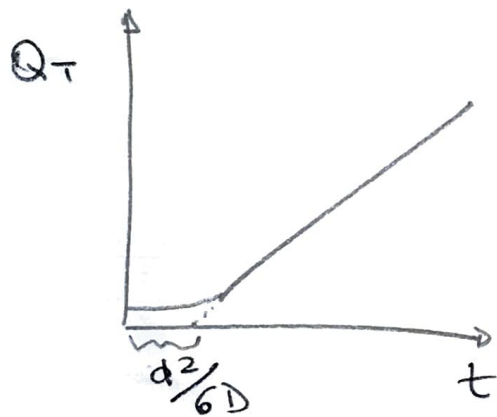
Para tempos muito longos

$$Q = D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad [D] = \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$$

limite $t \rightarrow \infty$

$$Q = \frac{Dc_0}{d} \left[t - \frac{d^2}{6D} \right] \quad \left[\frac{d^2}{6D} \right] = \text{seg}$$

$L = \frac{d^2}{6D}$ e' um atraso temporal.

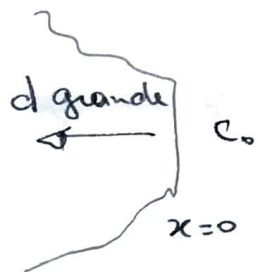


B Difusão de gases por uma parede semi-infinita

condições iniciais e de contorno

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

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



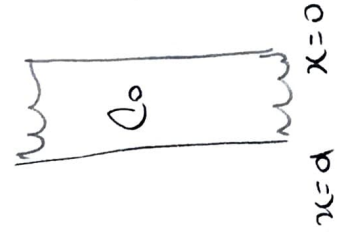
$$\left[D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t} \right] \Rightarrow c(x,t) \text{ e' a solu\c{c}o\~{e} da eq diferencial.}$$

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

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

$$Q_T = \int_0^t D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} dt = \frac{2 c_0 D^{1/2} \sqrt{t}}{\sqrt{\pi}}$$

① Difusão de gases por uma parede finita.

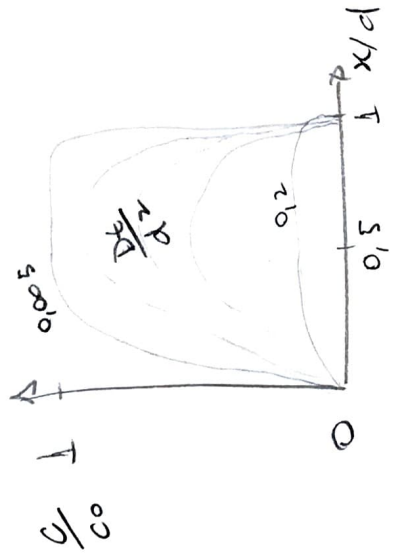


Condições iniciais e de contorno

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

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

$$\boxed{D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial c}{\partial t}} \quad \text{2ª Lei de Fick}$$



Solução $C(x,t)$

Mostrar slide

Dt/d^2 é um tempo, sem dimensão

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

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

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

$$Q_T = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_0 (Dt)^{1/2}$$

$\frac{Q_T}{c_0 d}$ é a fração de gás absorvida

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

Mostrar tabela 3.2 $\frac{Q_T}{c_0 d}$

EVAPORAÇÃO

8

Pressão de vapor

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

H_B calor latente de evaporação
 v é o volume específico

G - gás
B - bulk (subst. sólida)

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

evaporação de uma substância é similar à desorção térmica, mesma dependência H/RT .

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

nº 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 condensação

$$W = m \gamma$$

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

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

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

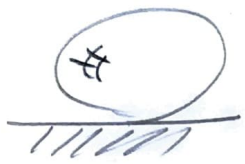
$$P_v = C e^{-\frac{H_B}{RT}}$$

$$W \propto T^{-1/2}$$

O termo exponencial fornece a dependência de taxa de evaporação com a temperatura, pois "cresce" mais rapidamente que o termo

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

exemplo: Gota de óleo



$$A = 0,01 \text{ cm}$$

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

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

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

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

$$Q' = 0,058 (5 \times 10^{-7} \text{ Torr}) \sqrt{\frac{426}{298}} \times 0,01 \frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} = 3,5 \times 10^{-10} \text{ g/s}$$

fluxo de gás

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

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

$$Q = kT \frac{\Delta N}{\Delta t} = 10^{-22} \times 298 \times 5 \times 10^{11} \frac{\text{Torr} \cdot \text{l}}{\text{K}} \cdot \frac{\text{moléculas}}{\text{s}}$$

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

Se $S = 100 \text{ l/s}$ $Q = P \cdot S$

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

Desorção Térmica

9

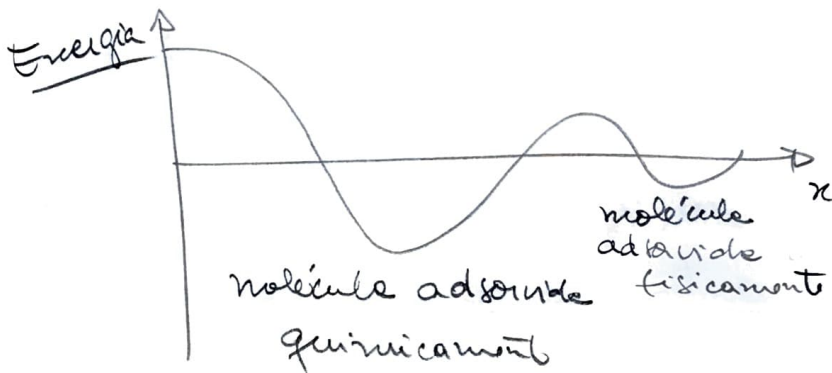
desgasificação estimulada pelo aumento de temperatura

A taxa de desgasificação é uma função de:

- Energia de ligação
- Temperatura
- número de camadas na superfície.

1. Adsorção física

2. Adsorção química



Desorção de primeira ordem

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k c_1(t)$$

$k_1(E_d, T)$

E_d é a energia de desorção
 T é a temperatura

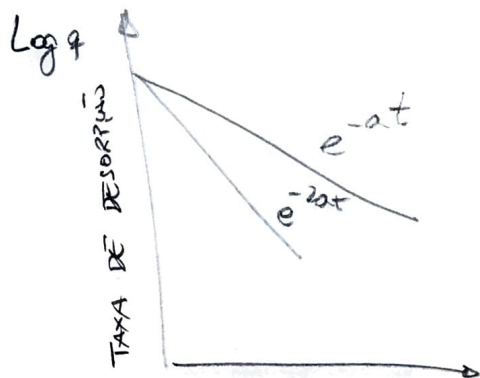
τ_{res} é o tempo de residência de partícula na parede

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

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

$$\frac{dc}{dt} = -c_0 k_1 e^{-t/\tau_{\text{des}}}$$

desorção térmica rápida.

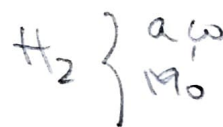


2 energias de ativação

Desorção de segunda ordem

descreve o caso de gases que se dissociam na adsorção e se recombinam antes da desorção.

ex. gases diatômicos em metais



$$\frac{dc(t)}{dt} = -k_2 c^2(t)$$

$$k_2 \approx e^{-\frac{E}{N_0 kT}}$$

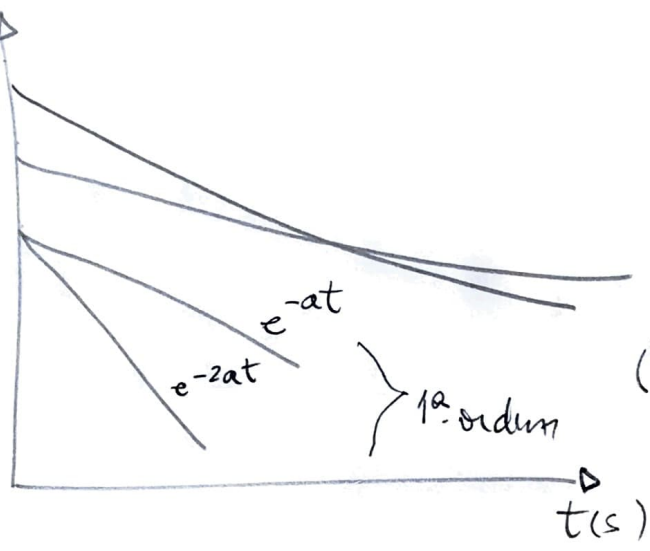
resolvendo essa equação

$$c = \frac{c_0}{1 + c_0 k_2 t}$$

$$\Rightarrow \frac{dc}{dt} = -\frac{k_2 c_0^2}{(1 + k_2 c_0 t)^2}$$

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

taxa de desorção



$$\frac{k}{(1+kt)^2}$$

$$\frac{2k}{(1+2kt)^2}$$

segunda ordem

2ª ordem é sempre mais lenta

Superfícies Reais

- mais complexas que as superfícies idealizadas, com diversidades de adsorções físicas e químicas.
- O número de camadas é muito maior do que uma única camada.

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

n é o tempo em horas.

$0,7 \leq \alpha \leq 2$ sendo o mais geral $\alpha = 1$

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