

- 2022 -

Fontes de gases

- de sorção térmica
- vaporização
- difusão
- permeação
- backstreaming
- vazamento virtual
- vazamento real

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)

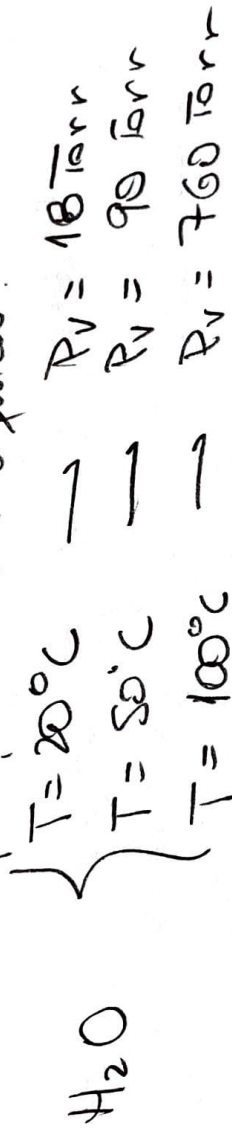
VAPORIZAÇÃO

- Evaporação (lento)
- Ebulição (rápido)
- cofenação { gota d'água
numa panela quente ou N₂ líquido no chão.

⇒ Assim que as moléculas deixam 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.



• Líquido em um sistema "aberto"

Vapor saturado se depende no meio ambiente

• Líquido em um sistema fechado (sistema de vácuo)
A pressão de vapor atinge um valor máximo, dependendo da temperatura e da substância.

Chama-se de VAPOR SATURADO

EVAPORAÇÃO ≡ CONDENSAÇÃO

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

Se um líquido permanece no sistema estático, a pressão mínima a ser atingida é a pressão de vapor do líquido a uma dada temperatura!

EXEMPLOS:

}	H ₂ O	18 Torr
	Hg	10 ⁻³ Torr

A Pressão de Vapor (P_v) de uma substância 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 } substância
 B - Bulk } sólida ou líquida

Volume específico é o inverso da densidade.

No vácuo $v_G \gg v_B$, e:

$$v_G = \frac{RT}{P_v} \quad \boxed{PV = n_m RT} \quad n_m = n^\circ \text{ de moles}$$

substituindo

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

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

$$\ln P_v = -\frac{H_B}{R} \frac{1}{T} \quad \text{logo} \quad \boxed{P_v = C e^{-\frac{H_B}{RT}}}$$

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 de teoria cinética dos gases

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

$$W = m \nu \quad n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT};$$

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

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

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

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

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

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

(3)



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

$$P_0(25^\circ\text{C}) = 5 \times 10^{-7}\text{ Torr}$$

Evaporação

$$W = m v = m P_0 (2 \pi m k T)^{-1/2}$$

$$W = 0,058 P_0 \left(\frac{M}{T} \right)^{1/2} \left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^2 \text{ s}} \right] \quad \left. \begin{array}{l} M \text{ em u.m.a.} \\ T \text{ em K} \end{array} \right\}$$

$Q' = W \cdot A =$ fluxo de gás que entra/sai do sistema.

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

fluxo de gás

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

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

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

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

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

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

Diâmetro equivalente

$$Q = C \Delta P$$

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

$$C = \frac{1,5 \times 10^{-8}}{700} = 2,1 \times 10^{-11}$$

Regime Molecular

$$C = 9D^2$$

Regime Viscoso

$$C = 15D^2$$

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

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

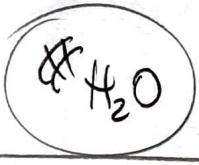
$$D = 1,5 \times 10^{-8} \text{ m}$$

$$D = 1,5 \text{ \AA}$$

Exemplo 2:

Gotas de água

(4)



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

Água $P_v(25^\circ\text{C}) = 18 \text{ Torr}$
 $M = 18 \text{ u.m.a.}$
Área = $4\pi R^2 \sim 0,01 \text{ cm}^2$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

• Diâmetro equivalente

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

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

Pressão de Vapor

H_2O (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 SLIDE

Transformação de unidades

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

$$1 \frac{\text{std cc}}{\text{min}} = 1,6 \times 10^{-2} \frac{\text{atm cc}}{\text{s}}$$

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

Desorção Térmica (G. Lewin)

(5)

Desgaseificação estimulada pelo aumento da temperatura

O gás adsorvido é desgasificado 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 não ligadas à superfície por forças fracas do tipo van der Waals com energias até 40 kJ/kg mol .

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

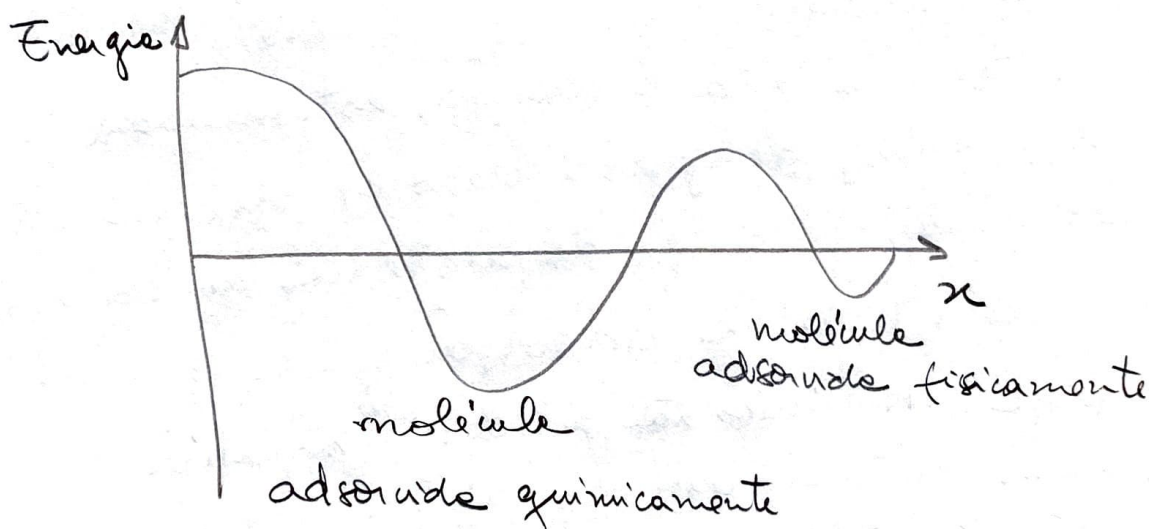
2. **Adsorção química**. Semelhante à formação de um composto químico, com transferência de elétrons. As energias de ligação são maiores do que a adsorção física em até 20 vezes!

→ 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. \$ User's guide to vacuum technology

John F. O'Hanlon

Dessorção de primeira ordem

(6)

Átomos e moléculas que não se dissociam na adsorção sofrem dessorção a uma taxa proporcional à concentração na superfície

$$\frac{dc(t)}{dt} = -k_1 c(t)$$

$$k_1(E_d, T) \quad \begin{cases} E_d \text{ é a energia de dessorção} \\ T \text{ é a temperatura} \end{cases}$$

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

$$\tau_{res} = \tau_0 e^{-E_d / k_B T}$$

Mostre a tabela 4.2 J. I. O'Hanlon

H₂O/H₂O H₂O/metal H₂/M₀

τ_0 é a frequência vibracional da molécula ou átomos no "local" de adsorção, sendo da ordem de 10^{-12} s (ps)

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

$$\ln c - \ln c_0 = -k_1 (t - t_0) \quad \text{ou seja} \quad \frac{c}{c_0} = e^{-k_1 (t - t_0)}$$

para $t = 0$

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

derivando essa equação, temos:

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

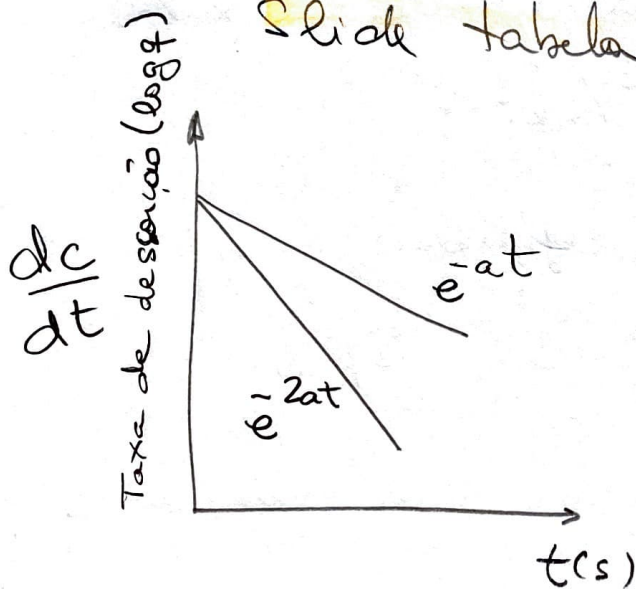
Essa equação prevê uma desorção térmica rápida

⇒ 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 !!

Dessorção térmica de segunda ordem (7)

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

ex. gases diatômicos em metais



Neste caso, temos:

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

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

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

$$P/ t=0: \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k_2 t \Rightarrow \frac{1}{c} = \frac{1 + c_0 k_2 t}{c_0} \therefore \boxed{c = \frac{c_0}{1 + c_0 k_2 t}}$$

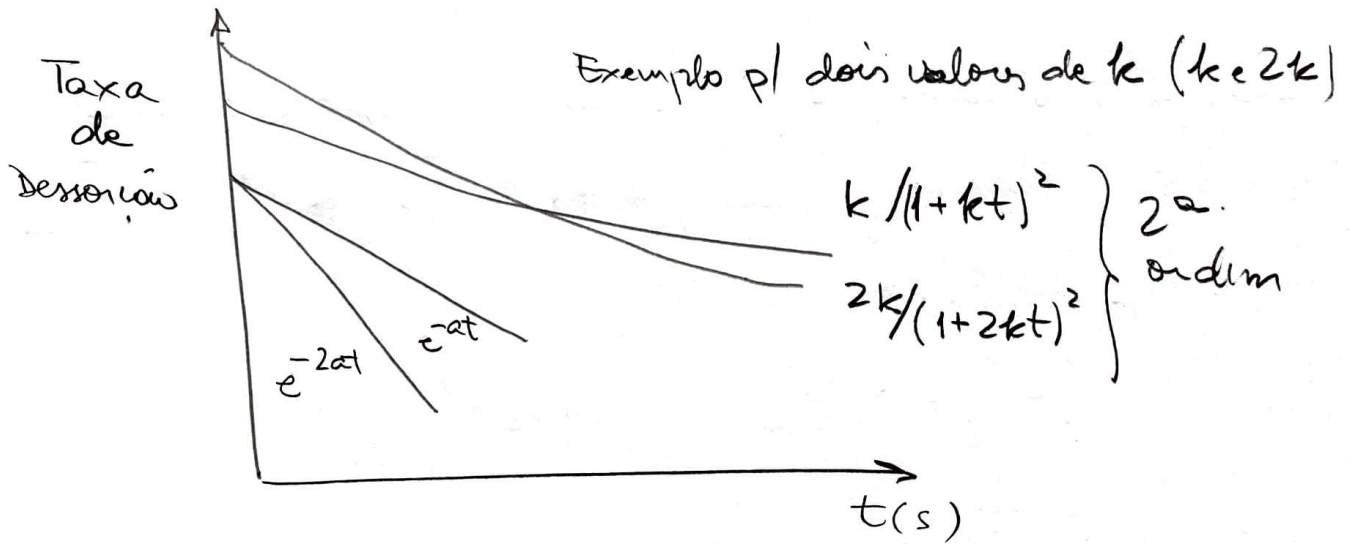
$$\text{então } \frac{dc}{dt} = -k_2 \left(\frac{c_0}{1 + c_0 k_2 t} \right)^2 \Rightarrow \boxed{\frac{dc}{dt} = \frac{-k_2 c_0^2}{(1 + c_0 k_2 t)^2}}$$

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

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

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

Mostrar tabelas G. Lewin 3.3, 3.4 e 3.5



2ª ordem é sempre mais lenta

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 moleculares é muito maior do que uma simples camada.

A desorção depende da fração da 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

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

n é o tempo em horas.

$0,7 \leq \alpha < 2$, sendo o mais geral $\boxed{\alpha = 1}$

8

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

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

unidades

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

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

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

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

Alumínio

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

Mostrar novamente as fontes de gases e suas equações.

EXEMPLO

GÁS DO Volume

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

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

$$1 \text{ s} \Rightarrow P = 257 \text{ Torr}$$

$$10 \text{ s} \Rightarrow P = 3,2 \times 10^{-2} \text{ Torr}$$

$$100 \text{ s} \Rightarrow P = 1,4 \times 10^{-6} \text{ Torr}$$

Desgaseificação

Desorção térmica

$\left\{ \begin{array}{l} \text{adsorção física} \equiv \text{van der Waals} \\ \text{adsorção química} \equiv \text{ligações químicas} \end{array} \right.$

$\left\{ \begin{array}{l} \text{desorção de primeira ordem} \\ \text{desorção de segunda ordem (gases de dissociação)} \end{array} \right.$

Superfícies reais

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