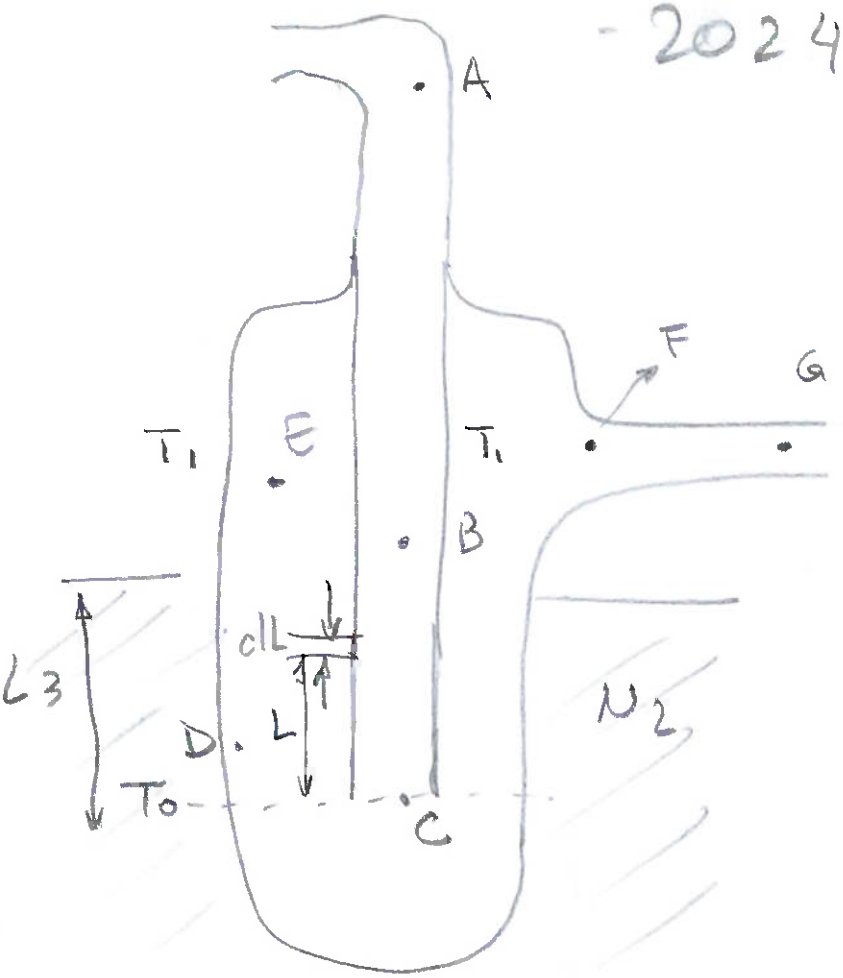
- 2024 -



		temp
A	cotovelo	T_1
B	tubo	$T(L)$
C	diafragma	T_0
D	tubo anular	T_0
E	tubo anular	T_1
F	abertura	T_1
G	tubo de saída	T_1

A temperatura do tubo interno deve diminuir linearmente desde T_1, no nível de N_2 líquido até T_0 na base do tubo interno

$$T = T_0 + (T_1 - T_0)\frac{L}{L_3}$$

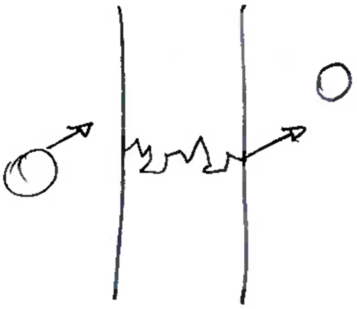
Ciência e Tecnologia do Vácuo

Fontes de gases em 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.

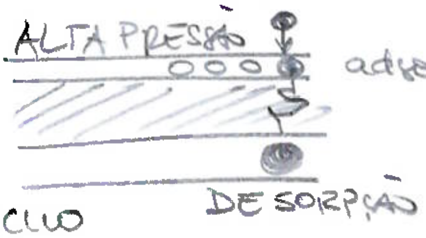
MOSTRAR SLIDES

Permeação de Gases — Roth cap. 4



① Adsorção de 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 baixa pressão e é "desorbido"!!



GASES DIATÔMICOS: A molécula se divide durante a passagem, mas se recombina no volume.

Pequenas concentrações: Os gases usualmente se dissolvem em sólidos de acordo com a lei de Henry

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

Físico/químico William Henry (botânico) 1775-1836

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

$C \equiv$ concentração
$s \equiv$ solubilidade
$P \equiv$ Pressão do gás

$n = 1$ Todos os gases em não metais

$n = 1/2$ gases diatômicos em metais

$[C] \equiv$ Torr ou atm

$[s] \equiv$ solubilidade
$n = 1$ sem dimensão
$n = 1/2$ $\sqrt{atm}$

C é a quantidade de gás em Torr cm^3 ou atm cm^3 em $T = 293K$ 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 $P = 1$ 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.

No regime estacionário

1ª lei de Fick

Adolf Fick (1855)
(1829 - 1901)
Fisiologista alemão

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

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

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

A constante de difusão diminui exponencialmente com a temperatura.

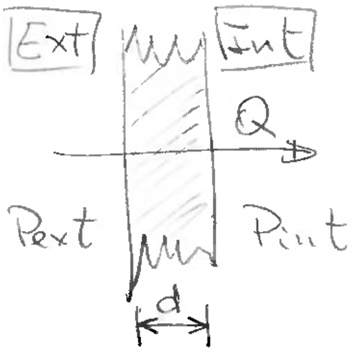
$$\boxed{D = D_0\, e^{-E/RT}}$$

E é a energia de ativação por difusão, sendo expressa usualmente 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 superfícies podem ser descritas por:

$$c_1 = s\,P_1^n \quad e \quad c_2 = s\,P_2^n$$

Lei de Henry

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

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

$$Q = \frac{D}{d}(c_1 - c_2) \xrightarrow[\text{a lei de Fick}]{\text{substituindo}} Q = \frac{Ds\,(P_1^n - P_2^n)}{d}$$

Ds é a constante de permeação K

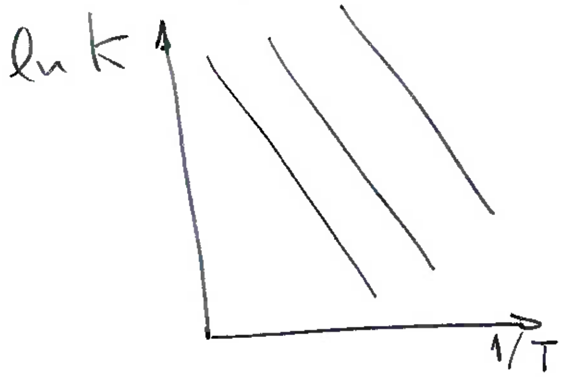
$$\boxed{Ds = K(T)}$$

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 pressão de 1 atm.

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

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{RT}$$ $\boxed{\text{reta} \Rightarrow y = ax + b}$

gráfico de $\ln K$ em função de $1/T$ $\boxed{\text{SLIDE}}$



Para diferentes gases permeando em diferentes materiais

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

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

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

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

Transformação de unidades

cm^3 —— ℓ

atm —— Torr

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

Exemplo 1

N_2 em neoprene

$n = 1$ gás em não metal

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\boxed{Q' = q = 1{,}9 \times 10^{-7}\,\frac{Torr\,\ell}{s\,cm^2}}$$

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

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

$$Q = q\,A = 1{,}9 \times 10^{-7} \times 785 \longrightarrow \boxed{Q = 1{,}5 \times 10^{-4}\,\frac{Torr\,\ell}{s}}$$

Supondo o tubo estar conectado a uma bomba com $S \cong 100\,\frac{\ell}{s}$

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

Conclusão:

Não usar tubos de neoprene em sistemas de alto vácuo!!

(b) Qual o diâmetro do furo equivalente?
(VAZAMENTO)

$$Q = C \Delta P$$

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

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

$$C = \frac{1,5 \times 10^{-4}}{560} \qquad \underline{C \simeq 15 D^2} \quad \left(\begin{matrix}\text{Regime} \\ \text{Viscoso}\end{matrix}\right)$$

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

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

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

O vazamento real de um orifício dessas dimensões é equivalente ao se usar um tubo de neoprene de $\underline{D = 1''}$ e $L = \underline{100\ cm}$

Exemplo 2 N_2 em câmara de Fe

Neste 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.

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

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

80% N_2 $\qquad$ 1 atm — 760 Torr $\qquad \Longrightarrow \boxed{P_{ext} = 0{,}74\,atm}$

$\qquad\qquad\qquad$ x — 560 Torr

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

Mudança de variáveis

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

$$\boxed{Q' = q = 3{,}3 \times 10^{-12}\,\frac{Torr\,\ell}{s\,cm^2}}$$

Supondo uma câmara esférica de D = 20 cm

$A = \pi D^2 = \pi (20)^2 = 1257 \text{ cm}^2$

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

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

Se a velocidade da bomba for $S_b = 100 \text{ l/s}$, então

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

EVITAR
FERRO
FUNDIDO

Conclusão: Em sistemas de alto vácuo, usar sempre metais!

(b) Qual o diâmetro equivalente?

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

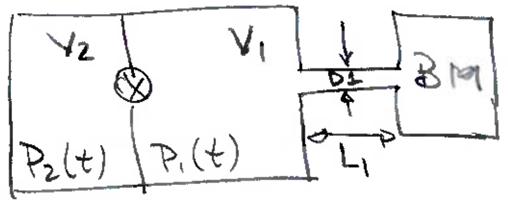
$10^{-9} = 15 D^2 (560)$
ou
$9 D^2$

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

$$\boxed{D \sim 10 \text{ Å}}$$

Exercício: função P(t)

Considere um sistema de vácuo conforme a figura abaixo



dados:

$$\begin{cases} L_1 = 60\,cm \\ D_1 = 5\,cm \\ S_b = 150\,\ell/min \end{cases} \qquad \begin{cases} V_1 = 10\,\ell \\ V_2 = 10\,\ell \end{cases}$$

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

O volume V_1 é bombeado desde a pressão atmosférica pela bomba de 150 ℓ/min. A válvula entre V_1 e V_2, mesmo fechada, se comporta como se houvesse um canal de passagem com $D = 1{,}0$ mm e $L = 40$ mm.

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

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

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

Resolução

(a) $$\frac{1}{C_1} = \frac{1}{C_{o_1}} + \frac{1}{C_{t_1}} \qquad \begin{cases} C_{o_1} = 9D^2 = 9 \times 5^2 = 225\,\ell/s \\ C_{t_1} = \dfrac{12D^3}{L} = \dfrac{12(5)^3}{60} = 25\,\ell/s \end{cases}$$

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

$$\frac{1}{C_2} = \frac{1}{C_{o2}} + \frac{1}{C_{t2}} \qquad \begin{cases} C_{o2} = 9D^2 = 9(0{,}1)^2 = 0{,}09\,\ell/s \\ C_{t2} = \dfrac{12D^3}{L} = \dfrac{12(0{,}1)^3}{4} = 0{,}003\,\ell/s \end{cases}$$

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

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

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

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

Vazamento Virtual

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

$$P_1(t) = P_0\, e^{-\frac{S_{ef1} t}{V_1}} + P_{\text{VAZAMENTO VIRTUAL}}$$

$$P_1(t) = 700\, e^{-\frac{2{,}25 t}{10}} + \frac{C_x P_0}{S_{ef1}}\, e^{-\frac{C_x}{V_2} t}$$

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

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

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

$$\ln \frac{10^{-4}}{0{,}9} = -0{,}00029 t \Rightarrow \boxed{t = 31396\ s = 8{,}7\ \text{horas}}$$

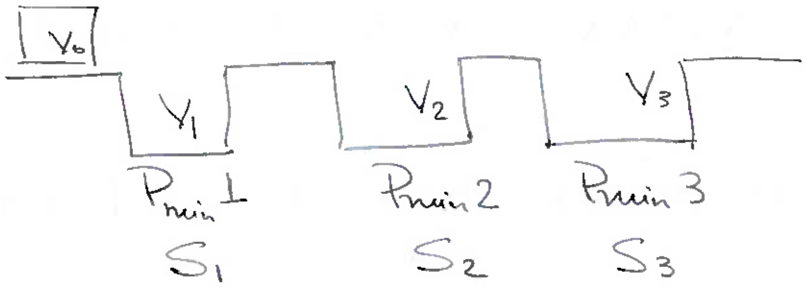
$\boxed{P_2(t) = 700\, e^{-0{,}00029 t}}$ $\qquad P_2(t) = 10^{-4}$ Torr

$$\ln \frac{10^{-4}}{700} = -0{,}00029 t \Rightarrow \boxed{t = 54350\ s = 15\ \text{horas}}$$

Mostrar slides

Depósito de Vácuo

Produção industrial



Esse sistema é usado para atingir pressões baixas em pouco tempo.

Suposição $\quad \frac{6 \text{ recipientes}}{\text{min}} \rightarrow 1 \text{ recipiente}/10\,s$

$V = V_0 + V_1$

Qual o valor equivalente de S_1, S_2, S_3?

Desprezando o tempo de passagem entre as bombas e possíveis vazamentos

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

$$V = V_1 + V_0$$

Ao atingir a posição de V_1, a pressão final será reduzida

Lei de Boyle

$$S_1 = \left(\frac{V_0 + V_1}{10}\right) \ln \frac{P^*}{P_{min}1} \; ; \; (V_0 + V_1)P^* = P_0 V_0 + P_{min}1\, V_1$$

$$S_2 = \left(\frac{V_0 + V_2}{10}\right) \ln \frac{P^{**}}{P_{min}2} \; ; \; (V_0 + V_2)P^{**} = P^* V_0 + P_{min}2\, V_2$$

$$S_3 = \left(\frac{V_0 + V_3}{10}\right) \ln \frac{P^{***}}{P_{min\,3}} \quad ; \quad (V_0 + V_3)\, P^{***} = P^{**} V_0 + P_{min\,3} V_3$$

Exemplo prático $\quad V_0 = 1\,\ell \quad V = 100\,\ell \quad P_{min} = 10^{-3}$ Torr

$$P^* = \frac{P_0 V_0 + P_{min\,1} V_1}{V_0 + V_1} \Longrightarrow P^* = \frac{700 \times 1 + 10^{-3} \times 100}{101} = 7 \text{ Torr}$$

$$S_1 = \frac{(V_0 + V_1)}{10} \ln \frac{P^*}{P_{min\,1}} = \left(\frac{101}{10}\right) \ln \frac{7}{10^{-3}} = 89\,\ell/s$$

$$P^{**} = \frac{7 \times 1 + 10^{-3}\,100}{101} = 0{,}07 \text{ Torr} \quad ; \quad S_2 = \frac{101}{10} \ln \frac{0{,}07}{10^{-3}} = 42\,\ell/s$$

$$P^{***} = \frac{0{,}07 \times 1 + 10^{-3}\,100}{101} = 2 \times 10^{-3} \text{ Torr} \quad ; \quad S_3 = \frac{101}{10} \ln \frac{2 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 7\,\ell/s$$

Comparação

$$\begin{cases} V_0 = 1\,\ell \\ t = 10\,s \end{cases} \quad S = 1\,\ell/s$$

$$\boxed{P = P_0\, e^{-\frac{S}{V}t} + P_{res}} \qquad P = 700\, e^{-\frac{1}{1} 10} + P_{res}$$

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

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

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

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