

- 2024 -

Fontes do gases

de origem térmica
 vaporização
 difusão
 permeação
 back streaming
 vazamento virtual
 vazamento real

SlidesEVAPORAÇÃO / VAPORIZAÇÃOPressão de vapor

Num sistema fechado, a uma dada temperatura, um certo número de moléculas, num líquido, tem energia cinética suficiente para abandonar a superfície do um líquido (VAPORIZAÇÃO)

VAPORIZAÇÃO

Evaporação (lento)

Ebulição (rápido)

Calefação { gota d'água
 numa panela
 quente ou 1/2 líquido
 no chão.

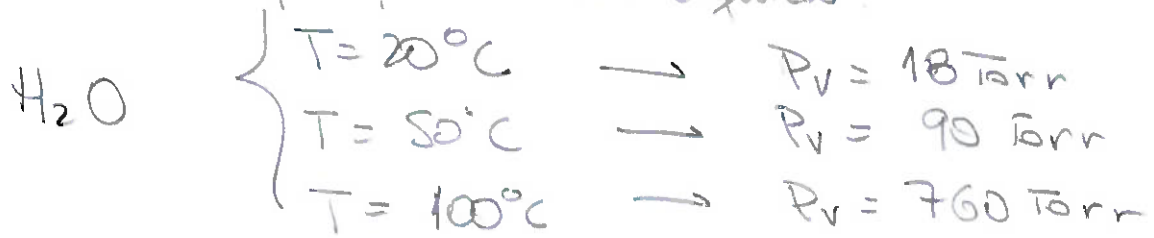
⇒ Assim que as moléculas deixam o líquido, estabelece a fase de vapor!

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 de tendência de evaporação de um líquido.



- Líquido em um sistema "aberto"

Vapor saturado se difunde 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 \equiv CONDENSAÇÃO

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

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

EXEMPLOS :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{H}_2\text{O} & 18 \text{ Torr} \\ \text{Hg} & 10^{-3} \text{ Torr} \end{array} \right.$$

(2)

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

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

H_B é o calor latente de evaporação

u é o volume específico

G - gás } substância
 B - Bulk } sólida ou líquida

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.º de moles

Substituindo

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

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

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

Solução da equação de Clausius-Clapeyron

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

$$H/RT$$

Relembrando as aulas de teoria cinética dos gases

$$\boxed{\gamma = \frac{1}{4} n \bar{c}} \quad \text{número de partículas que atingem uma superfície por unidade de tempo e de área}$$

No equilíbrio entre os estados líquido e gasoso, a taxa de evaporação é igual à taxa de condensação

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

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

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

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

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

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

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



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

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

Evaporação

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

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

$Q' = W \cdot A =$ 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

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

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

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

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

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

$$C = 15D^2$$

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

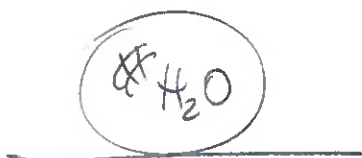
$$D = 1,5 \times 10^{-6} \text{ cm}$$

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

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

Exemplo 2:

Gota de água



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

$$\text{Água } P_0(25^\circ\text{C}) = 18 \text{ Torr}$$

$$19 = 18 \text{ um a.}$$

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

$$Q' = WA = 0,058 P_0 \left(\frac{17}{T} \right)^{1/2} \times A$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Pressões 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

Transformações de unidades,

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

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

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

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 fracas do tipo van der Waals com energias até 40 MJ/kg mol .

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

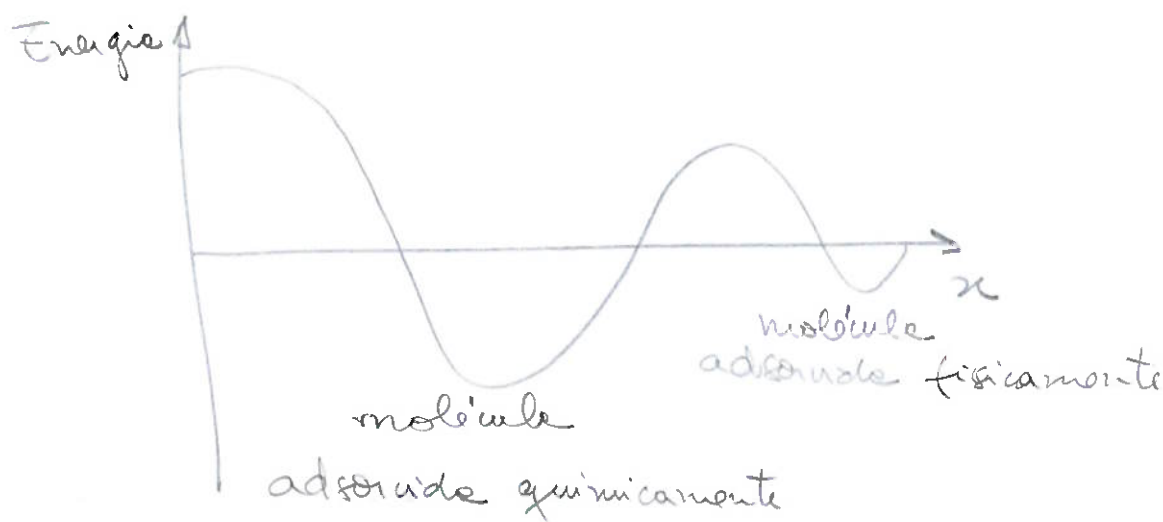
2. **Adsorção química** Semelhante à formação de um composto químico, com transferência de elétrons. As energias de ligação são maiores do que a adsorção física em até 20 vezes!

→ 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. A 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

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

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

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

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

Mostre a tabela 4.2 J.I. O'Hanlon

H₂O/H₂O H₂O/metálico H₂/Mg

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

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

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

para $t = 0$:

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

derivando essa equação, temos:

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

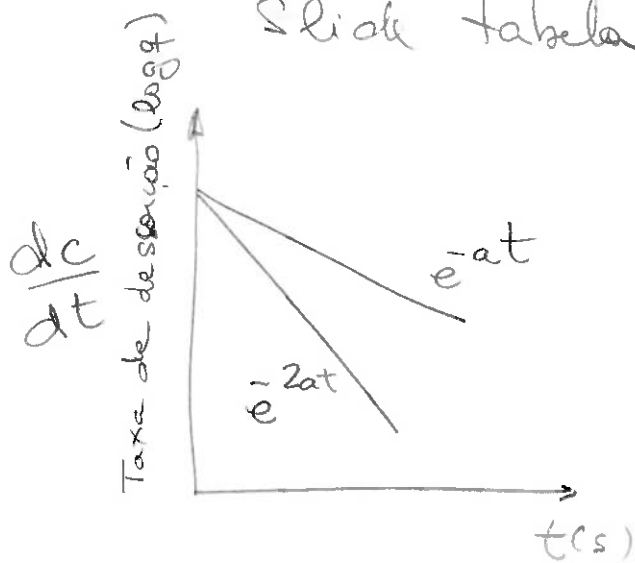
Essa equação prevê uma desordenação térmica rápida

⇒ Decaimento exponencial da taxa de desordenação

Exemplos He } metal
 Ar }

Vapor d'água em vidro

Slide tabela 4.1



2 energias de
ativação diferentes

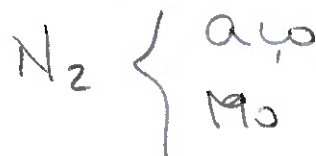
A desordenação térmica de primeira
ordem é rápida !!

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:

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

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

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

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

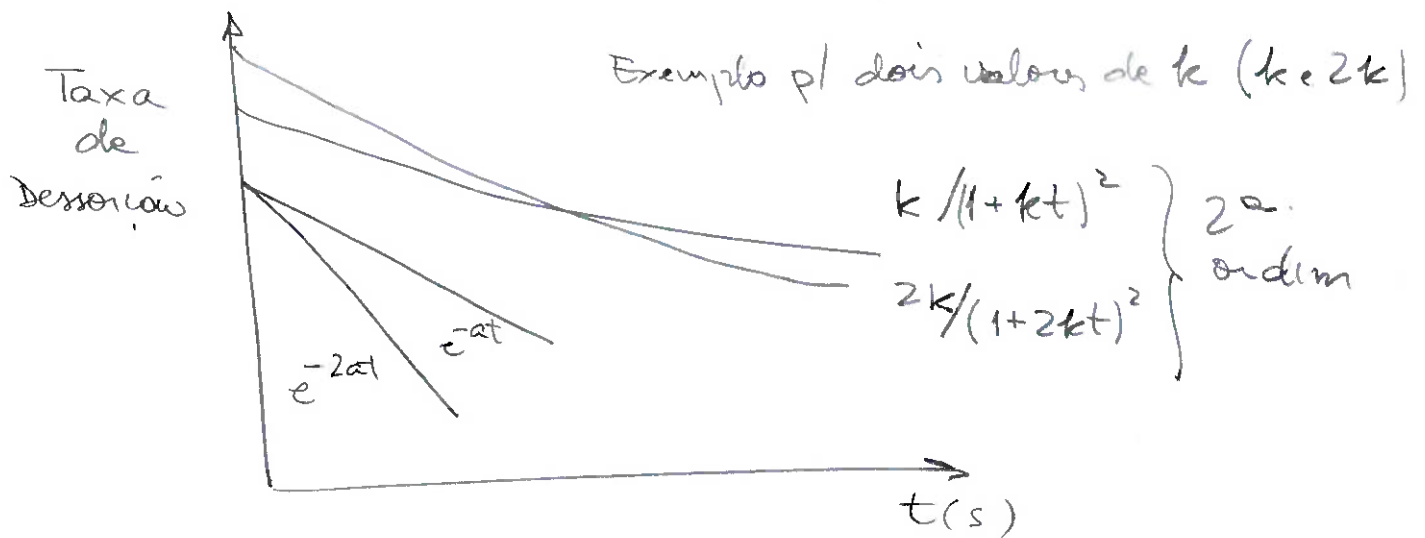
$$\text{então } \frac{dc}{dt} = -k_2 \left(\frac{c_0}{1 + c_0 k_2 t} \right)^2 \Rightarrow \boxed{\frac{dc}{dt} = \frac{-k_2 c_0^2}{(1 + c_0 k_2 t)^2}}$$

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.

Mostar 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 diversas possibilidades de adsorções físicas e químicas.

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

A dessorção 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

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

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

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

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

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

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

Mostrei novamente as fontes de gases e suas equações.

EXEMPLO

GÁS DO Volume

$$\begin{cases} P_0 = 700 \text{ Torr} \\ S = 100 \text{ l/s} \\ V = 100 \text{ l} \end{cases}$$

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

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

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

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

Desgaseificação

Desorção térmica

$$\begin{cases} \text{adsorção física} \equiv \text{van der Waals} \\ \text{adsorção química} \equiv \text{ligações químicas} \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{desorção de primeira ordem} \\ \text{desorção de segunda ordem (gases de dissociando)} \end{cases}$$

Superfícies reais

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