AULA 16

Ciência e Tecnologia do Vácuo

2024

Recuerdos da aula anterior.

Permeação de gases

Lei de Henry

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

[C] concentração de gases ≡ Torr ou atm
[s] solubilidade
[P] Pressão do sistema

[s] $n = 1$ para todos os gases em não metais
$n = 1/2$ para gases diatômicos em metais

1ª lei de Fick

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

D é o coeficiente de difusão

$$[D] = \frac{cm^2}{s}$$

Q é o fluxo de gás que atravessa uma área transversal unitária.

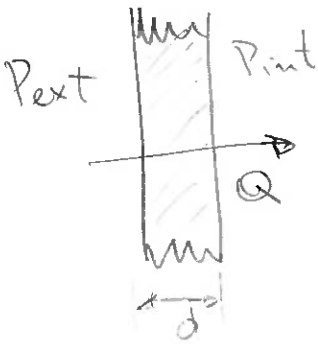
$Q \equiv q =$ throughput por unidade de área

$$[q] = \frac{Torr\ \ell}{s\ cm^2}$$

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

E é a energia de ativação por difusão

$$[E] = \frac{kcal}{mol}$$



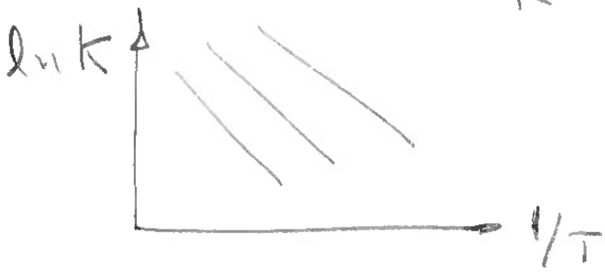
$$\boxed{Q = \frac{D_s\,(P_2^n - P_1^n)}{d}}$$

$D_s = K(T)$ K é a cte de permeação

Quantidade de gás, em cm^3 nas CNTP, que difunde através de uma área em uma parede de espessura de 1 cm para uma diferença de 1 atm.

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

$$\ln K = \ln K_0 - \frac{E}{R}\frac{1}{T} \qquad y = a + bx$$



Exemplos ① N_2 em neoprene

→ Não usar em sistemas de alto vácuo

② N_2 em Fe

$$Q \sim 10^{-9}\ \frac{\text{Torr}\,\ell}{s}$$

$$\boxed{P_{res} \sim 10^{-11}\ \text{Torr}}$$

Conclusão: usar metais em sistemas de alto e ultra alto vácuo

Evitar ferro fundido

Difusão de Gases

2ª Lei de Fick ..... Adolf Fick (1855)

(1829-1901) fisiologista alemão

Em muitos casos, o equilíbrio ou estado estacionário só é atingido após um longo tempo, principalmente se o coeficiente de difusão for pequeno.

Por isso, devemos considerar o regime de transição

Equação de difusão (2ª lei de Fick)

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

Difusão em um estado NÃO-ESTACIONÁRIO

Gradiente de concentração de uma substância

$\Longrightarrow$ É produzido um fluxo de partículas (ou calor) que tende a homogeneizar a dissolução e uniformizar a concentração.

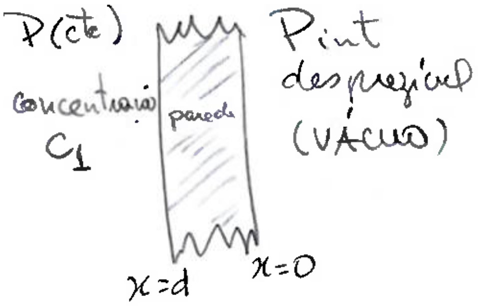
$\Longrightarrow$ Esse processo é IRREVERSÍVEL

Serão descritos a seguir alguns casos específicos úteis para a descrição de sistemas de vácuo.

- (a) Permeação - caso transiente
- (b) Parede semi-infinita
- (c) Parede finita

Caso Transiente

Fase inicial de permeação de gases antes de atingir o estado estacionário.



Condições iniciais e de contorno

$c=0$	$0 \leq x \leq d$	$t=0\,s$
$c=0$	$x=0$	$t>0\,s$
$c=c_1$	$x=d$	$t>0\,s$

A resolução da 2ª lei de Fick é feita por separação de variáveis

A solução é dada por:

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

A taxa de desgaseificação instantânea no tempo t é dada por 1ª Lei de Fick

$$Q = D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{Dc_1}{d} + \frac{2c_1}{d}\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^n \exp\left\{-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 D t\right\}$$

A quantidade de gás que migra (permeia) para dentro da câmara de vácuo é:

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

$$Q_T = \frac{Dc_1 t}{d} - \frac{c_1 d}{6} - \frac{2c_1 d}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\exp\left[-\left(\frac{n\pi}{d}\right)^2 D t\right]$$

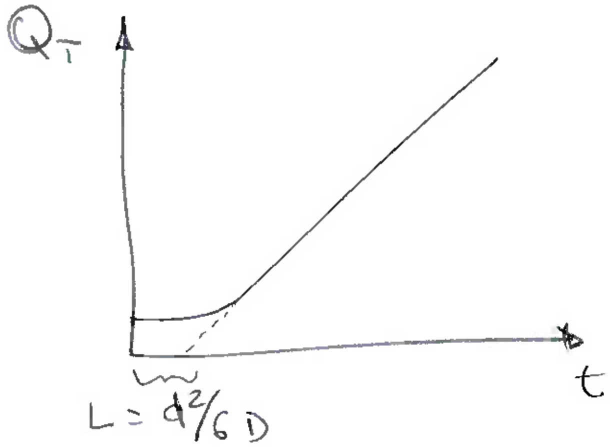
desde que: $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} = \frac{\pi^2}{12}$

Para tempos muito longos $(t \to \infty)$

$$Q = \frac{D c_1}{d}\left[t - \frac{d^2}{6D}\right] \qquad [D] = \frac{cm^2}{s} ; \left[\frac{d^2}{6D}\right] = s$$

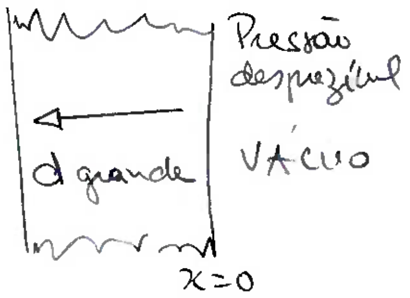
$L = \frac{d^2}{6D}$ é um atraso "temporal"

Fazendo o gráfico de Q_T em função do tempo, temos.



Através da medida do termo $\frac{d^2}{6D}$ é possível determinar o valor de D!!

Difusão de gases por uma parede semi-infinita



Em $t=0\,s$, uma das faces da parede é exposta ao "vácuo"

Considera-se que a pressão residual seja desprezível.

Devemos resolver a equação da 2ª lei de Fick com as seguintes condições iniciais e de contorno:

$$C = C_0 \qquad x \geq 0 \qquad t = 0\,s$$

$$C = 0 \qquad x = 0 \qquad t > 0$$

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

A solução dessa equação é dada por:

$$C(x,t) = \frac{2 C_0}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-y^2} dy = C_0 \, \mathrm{erf}\left[\frac{x}{2(Dt)^{1/2}}\right]$$

erf = error function
$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt$$

Integral gaussiana
$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-bv^2} dv = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{b}}$$

A taxa de desgaseificação instantânea em t, é dada por (1ª lei de Fick)

$$Q = D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = C_0 D^{1/2} \frac{1}{\sqrt{\pi t}} \Longrightarrow Q \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$$

Se o volume a ser evacuado estiver conectado a uma bomba de vácuo de velocidade de bombeamento S $\boxed{Q = PS}$, então

$$\boxed{P = \frac{C_0 D^{1/2}}{S\sqrt{\pi t}}}$$

Essa relação é característica de processos de difusão, ou seja, durante a desgaseificação a pressão varia inversamente proporcional à raiz quadrada do tempo t.

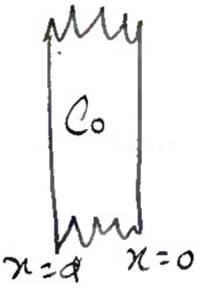
O fluxo total de gás removido da parede será:

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

Comparar com Q_T estimado de uma parede finita

Difusão de gás em uma parede finita

G. Lewin



Condições iniciais e de contorno

$$c = C_0 \qquad 0 \leq x \leq d \qquad t = 0\,s$$

$$c = 0 \qquad x = 0 \quad x = d \qquad t > 0\,s$$

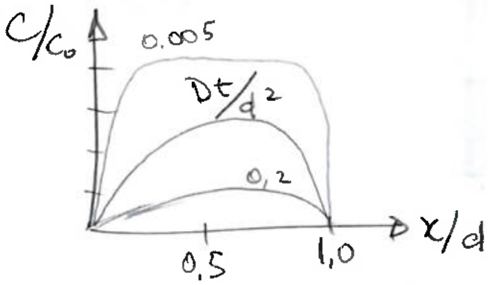
2ª Lei de Fick

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

Solução

$$c(x,t) = C_0 \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-1} \operatorname{sen} \frac{\pi(2n+1)}{d} x \exp\left\{ -\left[\frac{\pi(2n+1)}{d}\right]^2 D t \right\}$$

MOSTRAR SLIDE



$\frac{Dt}{d^2}$ tempo, sem dimensão

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

duas faces

O fluxo instantâneo nas duas faces é:

$$Q = 2 D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{8 C_0 D}{d} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left\{ -\left[\frac{\pi(2n+1)}{d}\right]^2 D t \right\}$$

O gás total removido da parede é:

$$Q_T = 2D \int_0^t \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} dt = C_0\, d \left(1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1)^{-2} \exp\left\{ -\left[\frac{\pi(2n+1)}{d}\right]^2 D t \right\} \right)$$

$$\sum (2n+1)^{-2} = \frac{\pi^2}{8}$$

Esse resultado também descreve a quantidade de gás absorvida por uma placa "sem gás" em uma pressão que produz uma concentração de equilíbrio C_o.

⟹ Comentar o caso do nylon nas conexões do acelerador Moby Dick em Legnaro, Itália. O nylon demora muito tempo para absorver a umidade mas, demora muito para desgaseificar

Conclusão: Inicialmente, a concentração de gás é próxima de C_o no interior da parede.

A equação deduzida para uma parede semi-infinita é uma aproximação da equação acima.

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

$\frac{Q_T}{C_o d}$ é a fração de gás removido e depende do parâmetro $\frac{Dt}{d^2}$

Mostrar tabela 3.2 $\left(\frac{Q_T}{C_o d}\right)$

A difusão aumenta rapidamente com a temperatura por causa do termo de Boltzman

$$\boxed{D = D_o e^{-\frac{E}{RT}}}$$