

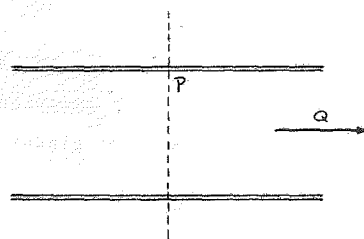
### Capítulo III

#### ESCOAMENTO DE GASES

Como em tecnologia de vácuo tratamos com gases em movimento, é fundamental que possamos fazer previsões qualitativas e quantitativas sobre o escoamento de gases. Este escoamento é descrito matematicamente em termos de algumas grandezas fundamentais que definiremos a seguir.

##### 1) Definições e Grandezas Fundamentais

Consideremos um pedaço de uma tubulação de vácuo, conforme mostra a figura abaixo, em que a direção do escoamento se processa segundo a indicação da seta. Seja  $P$  a pressão numa seção transversal da tubulação. Por essa seção escoou um



certo volume  $\Delta V$  do gás no intervalo de tempo  $\Delta t$ . Chamaremos de

velocidade de bombeamento  $S$  a relação

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (1)$$

na seção considerada.

Ao produto

$$Q = PS \quad (2)$$

daremos o nome de vazão de massa do gás. Portanto

$$Q = P \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3)$$

Comumente  $S$  é medido em litro/segundo e  $Q$  em torr.litro/segundo, admitindo que a temperatura seja constante:

$Q$  pode ser equacionado em função do número de moléculas  $\Delta N$  que atravessam a seção do tubo no intervalo  $\Delta t$ . Para isto vamos derivar a equação de estado de um gás ideal em relação ao tempo:

$$P \frac{dV}{dt} + V \frac{dP}{dt} = kT \frac{dN}{dt}$$

Se o escoamento se processar em regime estacionário, isto é,  $P$  independente do tempo, teremos  $dP/dt = 0$ . Então

$$P \frac{dV}{dt} = Q = kT \frac{dN}{dt} \quad (4)$$

onde  $\frac{dN}{dt}$  é a corrente molecular.

Se num tubo existe um fluxo de gás é porque há uma diferença de pressão entre dois planos quaisquer A e B transversais ao tubo. A direção do fluxo é a do plano de pressão maior para o de menor. Fazendo uma analogia com o fluxo de corrente elétrica num condutor, teremos a definição da condutância do tubo limitado pelos dois planos A e B:

$$C_{AB} = \frac{Q}{P_A - P_B} \quad (5)$$

com a diferença de pressão  $\Delta P \equiv P_A - P_B$  análoga a diferença de potencial elétrico. Como em eletricidade, ao inverso da condutância dá-se o nome de impedância:

$$Z_{AB} = (C_{AB})^{-1} = \frac{P_A - P_B}{Q} \quad (6)$$

A condutância é geralmente medida em litro/segundo e a impedância em segundo/litro.

Fisicamente, o conceito de impedância está associado com a dificuldade (resistência) oferecida pelo tubo a passagem do gás. É fácil imaginar, por exemplo, que quanto mais fino for um tubo maior será a dificuldade de passagem do gás e portanto maior a sua impedância. Um outro conceito importante está relacionado com a conservação da vazão de massa:

- a vazão de massa Q tem o mesmo valor em qualquer seção de uma tubulação.

Essa afirmação é verdadeira mesmo que a seção reta do tubo não seja uniforme. É fácil entender a conservação da vazão se lembrarmos que uma variação da mesma ao longo do tubo implicaria num acúmulo (ou diminuição) do gás em certas regiões, o que causaria variações de P com o tempo, contrariando a hipótese de escoamento estacionário.

Para finalizar esta seção, devemos lembrar que enquanto Q é constante, os valores de S e de P variam de ponto para ponto ao longo do comprimento de uma tubulação.

## 2) Condutâncias em Série e em Paralelo

As condutâncias totais de associações em série e em paralelo serão agora calculadas.

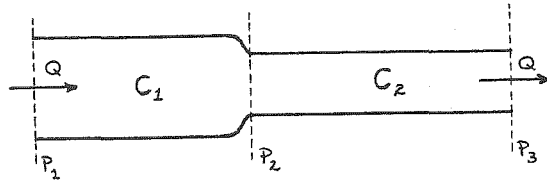
### a) Condutâncias em série

Sejam dois tubos conectados em série, conforme mostra o desenho abaixo.  $C_1$  e  $C_2$  são as condutâncias dos dois tubos e  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$  são as pressões nos planos das seções retas 1, 2 e 3.

Aplicando a equação (5) a cada tubo teremos:

$$P_1 - P_2 = \frac{Q}{C_1}$$

$$P_2 - P_3 = \frac{Q}{C_2}$$



Somando as duas últimas equações:

$$P_1 - P_3 = Q \left( \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \quad (7)$$

Aplicando novamente a equação (5) ao sistema de tubos como um todo:

$$P_1 - P_3 = \frac{Q}{C_{tot}} \quad (8)$$

onde  $C_{tot}$  é a condutância total da associação.

Comparando as equações (7) e (8) obtemos

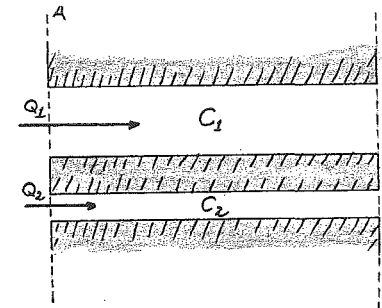
$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$

Generalizando para n tubos associados em série:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} \quad (9)$$

### b) Condutâncias em paralelo

A figura abaixo mostra a associação em paralelo de dois tubos de condutâncias  $C_1$  e  $C_2$ .  $P_A$  e  $P_B$  são as pressões nos planos A e B.



Tomando cada tubo em separado teremos

$$C_1 = \frac{Q_1}{P_A - P_B}$$

$$C_2 = \frac{Q_2}{P_A - P_B}$$

Portanto

$$C_1 + C_2 = \frac{Q_1 + Q_2}{P_A - P_B} \quad (10)$$

Consideremos a associação como um todo. A condutância total da associação será

$$C_{tot} = \frac{Q_{tot}}{P_A - P_B} \quad (11)$$

onde  $Q_{tot}$  é a corrente molecular total ( $Q_1 + Q_2$ ).

Comparando as equações (10) e (11) concluímos que

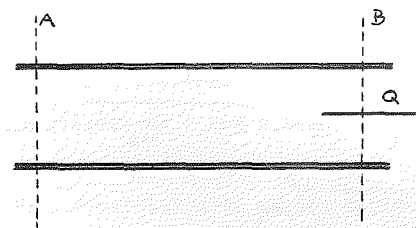
$$C_{tot} = C_1 + C_2$$

Finalmente, generalizando para n tubos associados em paralelo:

$$C_{tot} = C_1 + C_2 + \dots + C_n \quad (12)$$

### 3) Variação da Velocidade de Bombeamento ao Longo da Tubulação

A velocidade de bombeamento S em um plano qualquer de uma tubulação pode ser determinada em função da velocidade de bombeamento noutro plano e da condutância entre os dois planos. Consideremos então o tubo conforme o desenho abaixo. A e B são dois planos perpendiculares ao eixo do tubo e  $P_A$  e  $P_B$  são as pressões nos planos. No plano A a velocidade de bombeamento é



mento é

$$S_A = \frac{Q}{P_A} \therefore \frac{1}{S_A} = \frac{P_A}{Q}$$

No plano B a velocidade de bombeamento é

$$S_B = \frac{Q}{P_B} \therefore \frac{1}{S_B} = \frac{P_B}{Q}$$

A subtração das duas últimas equações resulta em

$$\frac{1}{S_A} - \frac{1}{S_B} = \frac{P_A - P_B}{Q} = \frac{1}{C_{AB}}$$

Portanto

$$S_A = \frac{S_B C_{AB}}{S_B + C_{AB}} \quad (13)$$

Como  $C_{AB} / (S_B + C_{AB}) \leq 1$ , isto implica em  $S_A \leq S_B$ , ou seja, a velocidade de bombeamento na região de mais alta pressão é sempre menor que a velocidade de bombeamento na região de mais baixa pressão.

#### 4) Regimes de Escoamento

Podemos classificar o escoamento dos gases em três regimes distintos: viscoso, molecular e intermediário. Cada um desses regimes irá ocorrer, para uma dada tubulação, num certo intervalo de pressões. Como uma consequência das diferenças de comportamento do gás de um regime para outro, as relações com as quais calculamos condutâncias e fluxos moleculares são diferentes nos três regimes.

O escoamento viscoso, como o próprio nome indica, é aquele em que o efeito de viscosidade está presente, isto é, o escoamento em que as forças viscosas são significativas. Isso ocorre quando a frequência de colisões entre as moléculas do gás é muito grande em comparação com a frequência de colisões das moléculas com as paredes. Portanto o escoamento é viscoso se  $\lambda \ll D$ , onde  $\lambda$  é o livre caminho médio das moléculas e  $D$  o diâmetro da tubulação. Se, no regime viscoso, a velocidade do gás exceder a certos valores, as camadas de fluxo não serão mais paralelas, havendo a formação de bolsões de baixa pressão entre as camadas. Nesse caso o escoamento é denominado de viscoso turbulento. Quando a velocidade de escoamento for menor e

as camadas de fluxo forem paralelas, o escoamento é chamado de viscoso laminar.

O escoamento é molecular se  $\lambda \gg D$ , o que equivale dizer que as colisões das moléculas são quase que exclusivamente com as paredes do tubo e não entre si. Os movimentos das moléculas são independentes, ao contrário do caso anterior, quando havia movimento coletivo.

A pressões tais que  $\lambda \approx D$  o escoamento é chamado de intermediário. A frequência de colisões molécula-molécula são da mesma ordem que a frequência de colisões com as paredes do tubo.

O critério matemático para se determinar se o escoamento é turbulento ou laminar é definido pelo número de Reynolds  $R_e$  dado por

$$R_e = \frac{4m}{\pi k T \eta} \frac{Q}{D} \quad (14)$$

$$= \frac{\rho D v}{\eta}$$

onde  $v$  é a velocidade de escoamento e  $\rho$  é a densidade do gás

$m$  é a massa de uma molécula do gás (gramas)

$k = 1,03 \times 10^{-22}$  torr.litro/ $^{\circ}$ K (constante de Boltzmann)

$T$  é a temperatura absoluta

$\eta$  é a viscosidade do gás (Poise)

$Q$  é a corrente molecular (torr litro/s)

$D$  é o diâmetro do tubo (cm)

Para o ar a 20 C,  $\eta = 1,83 \times 10^{-4}$  poise e a expressão acima se reduz a:

$$R_e = 11 \frac{Q}{D}$$

Verificou-se que

$R_e > 2100$  escoamento inteiramente turbulento

$R_e < 1100$  escoamento inteiramente laminar

O limite entre o escoamento turbulento e o escoamento laminar é um número entre 1100 e 2100 que depende entre outros fatores, da rugosidade interna do tubo.

A distinção entre escoamento viscoso, intermediário e molecular é feita através do número de Knudsen  $N_k$ :

$$N_k = \frac{D}{\lambda} \tag{15}$$

Verifica-se que, para

$D/\lambda > 110$  escoamento viscoso

$1 < D/\lambda < 110$  escoamento intermediário

$D/\lambda < 1$  escoamento molecular

Usando a expressão para o livre caminho médio do ar à temperatura ambiente ( $\lambda = 5 \times 10^{-3}/P$ ) as condições acima fi

cam

$D\bar{P} > 5 \times 10^{-1}$  torr.cm para o escoamento viscoso

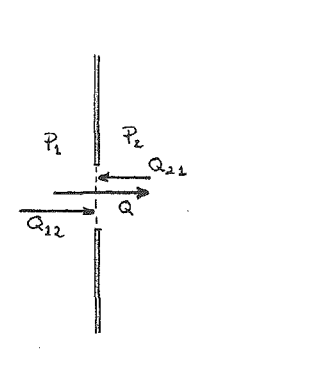
$D\bar{P} < 5 \times 10^{-3}$  torr.cm para o escoamento molecular

$5 \times 10^{-3} < D\bar{P} < 5 \times 10^{-1}$  torr.cm para o escoamento intermediário

onde  $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$  é a pressão média do gás.

### 5) Condutância de um Orifício (Regime Molecular)

Consideremos o escoamento de gás através de um orifício de área A. O fluxo de escoamento é estabelecido porque existe uma diferença de pressão  $P_1 - P_2$  entre os dois lados do orifício, conforme mostra a figura. Vamos supor  $P_1$  e  $P_2$  cons-



tantes, de modo que o fluxo seja estacionário. A vazão de massa líquida Q através do orifício é dada por

$$Q = Q_{12} - Q_{21}$$

onde  $Q_{12}$  é a vazão de massa do lado esquerdo para o direito e  $Q_{21}$  é a vazão no sentido oposto. De acordo com a definição (equação (4))

$$Q_{12} = kT \frac{dN_{12}}{dt}$$

$$Q_{21} = kT \frac{dN_{21}}{dt}$$

Portanto

$$Q = kT \left( \frac{dN_{12}}{dt} - \frac{dN_{21}}{dt} \right) \quad (16)$$

Porém

$$\frac{dN_{12}}{dt} = v_{12} A \quad (17)$$

$$\frac{dN_{21}}{dt} = v_{21} A \quad (18)$$

onde  $v_{12}$  e  $v_{21}$  são as densidades de impacto (ver seção 8 do capítulo de Gases Rarefeitos) de moléculas que "colidem" com o plano do orifício de área  $A$ .  $v_{12}$  corresponde às moléculas que vem da esquerda para a direita;  $v_{21}$  corresponde às moléculas que vem da direção contrária. As equações correspondentes são

$$v_{12} = \frac{1}{4} n_1 \bar{v} \quad (19)$$

$$v_{21} = \frac{1}{4} n_2 \bar{v} \quad (20)$$

onde  $\bar{v}$  é a velocidade média e  $n_1$  e  $n_2$  são as densidade do gás às pressões  $P_1$  e  $P_2$ , respectivamente.

Substituindo as equações (19) e (20) em (17) e (18), e os resultados em (16) tem-se

$$Q = \frac{1}{4} kT A \bar{v} (n_1 - n_2)$$

Pela equação de estado dos gases ideais,  $n_1 = P_1/kT$  e  $n_2 = P_2/kT$ . Portanto

$$Q = \frac{1}{4} \bar{v} A (P_1 - P_2)$$

A condutância do orifício será então

$$C = \frac{Q}{P_1 - P_2} = \frac{1}{4} \bar{v} A \quad (21)$$

A expressão da velocidade média (deduzida no capítulo anterior) é  $\bar{v} = (8kT/\pi m)^{1/2}$ . De modo que a equação (21) resulta em

$$C = \left( \frac{kT}{2\pi m} \right)^{1/2} A \quad (22)$$

Quando se substitui nessa equação  $k = 1,03 \times 10^{-22}$  torr litro/ $^{\circ}K$  e  $m = M/N_0$ , onde  $M$  é a massa molecular em gramas e  $N_0$  o número de Avogadro, obtêm-se uma expressão muito prática para  $C$ :

$$C = 3,64 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} A \quad \text{litro/segundo} \quad (23)$$

ou

$$C_{ar} = 11,8A \quad \text{litro/segundo (ar a } 20^{\circ}C)$$

onde  $A$  é expressado em  $cm^2$ .

#### 6) Condutância de um Tubo (Regime Molecular)

A equação que dá a condutância de um tubo longo é obtida por considerações de transferência de momentum do gás para as paredes do tubo e por forças que agem no gás devido a diferenças de pressão. Não iremos nos ocupar aqui dessa dedução cujo resultado é

$$C_m = \frac{1}{6} \left(\frac{2\pi kT}{m}\right)^{1/2} \frac{D^3}{L} \quad (24)$$

onde  $D$  é o diâmetro e  $L$  o comprimento do tubo;  $m$  é a massa de uma molécula do gás,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta.

Analogamente ao que foi feito na seção anterior quando se passou da equação (22) para a (23), obteremos

$$C_m = 3,8 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} \frac{D^3}{L} \quad \text{litros/segundo} \quad (25)$$

$$C_{m \text{ ar}} = \frac{12,3D^3}{L} \quad \text{L/s (ar a } 20^{\circ}C, D \text{ e } L \text{ em cm.)}$$

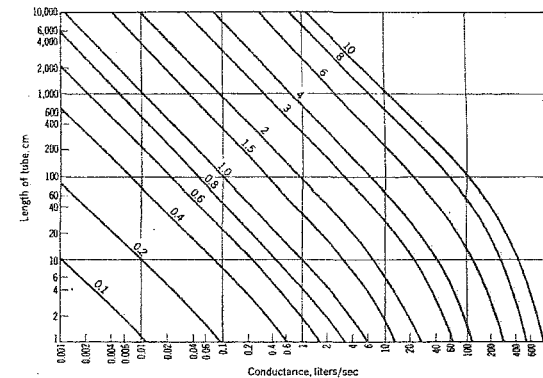
com  $D$  e  $L$  dados em centímetros.

Enquanto essa última equação é válida apenas para tubos longos, a equação para tubos curtos é

$$C = C_m \left(1 + \frac{4}{3} \frac{D}{L}\right)^{-1} \quad (26)$$

Se  $(4/3)(D/L) \ll 1$  então  $C \sim C_m$ . Temos portanto um critério para determinar se um tubo é longo ou curto, ou seja, se a equação (25) ou (26) se aplica.

A figura abaixo mostra vários gráficos da condutância de tubos para o ar a  $20^{\circ}C$ , calculados pela equação (26). O diâmetro dos tubos, em centímetros, são dados como parâmetros.



The conductance, in liters per second, for air in the case of cylindrical tubes. (Parameter is diameter of tube in centimeters.) Calculated from Eq. (2-14). (From S. Dushman-J. M. Lafferty, "Scientific Foundations of Vacuum Technique," chap. 2, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.)



7) Condutância de um Orifício (Regime Viscoso)

Vamos supor dois volumes conectados entre si por um orifício de área A. Sejam P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> as pressões nos volumes e P<sub>2</sub> < P<sub>1</sub>. Se a pressão P<sub>1</sub> é tal que o livre caminho médio é pequeno em comparação com o diâmetro do orifício então o escoamento é viscoso. A vazão de massa Q do gás fluindo através do orifício é dada pela equação

$$Q = \left[ \frac{2\gamma RT}{M(\gamma-1)} \right]^{1/2} r^{1/2} \left[ 1 - r^{(\gamma-1)/\gamma} \right]^{1/2} P_1 A \quad (27)$$

onde r = P<sub>2</sub>/P<sub>1</sub> e γ = C<sub>p</sub>/C<sub>v</sub> é a razão entre os calores específicos do gás a pressão e volume constante. Se A for dada em cm<sup>2</sup>, P<sub>1</sub> em torr e a massa molecular M em gramas, Q será expressado em torr.litro/segundo.

Como C = Q/(P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>) a condutância do orifício de área A será dada por

$$C = \frac{9,13A}{1-r} r^{1/\gamma} \left\{ \frac{2\gamma}{\gamma-1} \left( \frac{T}{M} \right) \left[ 1 - r^{(\gamma-1)/\gamma} \right] \right\}^{1/2} \quad (28)$$

onde se substitui a constante universal R por seu valor (62,36 Torr.litro/<sup>o</sup>K). Para o ar a 20<sup>o</sup>C, γ = 1,4 e M = 29, a equação (28) fica

$$C = \frac{76,6A}{1-r} r^{0,712} \left[ 1 - r^{0,288} \right]^{1/2} \quad (\text{litro/s}) \quad (29)$$

Quando r ≤ 0,1 a equação (29) pode ser escrita como

$$C \approx 20A \quad (\text{litro/s}) \quad (30)$$

É interessante observar que a condutância de um orifício no regime viscoso é em geral uma função das pressões. Somente quando (P<sub>2</sub>/P<sub>1</sub>) ≤ 0,1, C é independente de P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub>.

8) Condutância de um Tubo (Regime Viscoso)

A equação de Poiseuille estabelece que a corrente molecular Q, no escoamento viscoso laminar, num tubo longo unidimensional de seção reta circular é dada por

$$Q = \frac{\pi D^4}{128\eta L} \bar{P}(P_1 - P_2) \quad (31)$$

*Handwritten note:  $\bar{P} = \frac{P_1 + P_2}{2}$*

onde D é o diâmetro do tubo, L o seu comprimento, a viscosidade do gás, P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> as pressões nas duas extremidades do tubo e  $\bar{P} = (P_1 + P_2)/2$  é a pressão média. Todas as grandezas da equação (31) devem ser expressadas em unidades do sistema CGS. Assim D e L são dados em cm, η em poise,  $\bar{P}$ , P<sub>1</sub> e P<sub>2</sub> em dina/cm<sup>2</sup> e Q em dina.cm/s.

Uma forma prática da equação (31) é

$$Q = 3,27 \times 10^{-2} \frac{D^4}{\eta L} \bar{P}(P_1 - P_2) \quad (32)$$

onde as unidades são  $\bar{P}$ ,  $P_1$  e  $P_2$  (torr),  $D$  e  $L$  (cm),  $\eta$  (poise) e  $Q$  (torr.litro/s).

Dividindo a equação (32) por  $(P_1 - P_2)$  teremos a expressão da condutância para tubos longos no regime viscoso laminar:

$$C = 3,27 \times 10^{-2} \frac{D^4}{\eta L} \bar{P} \quad (\text{litro/s}) \quad (33)$$

A condutância de um tubo curto é dada por

$$C = 3,27 \times 10^{-2} \frac{D^4}{\eta L} \left[ 1 + 7,31 \times 10^{-4} \frac{MQ}{\eta TL} \right]^{-1} \bar{P} \quad (34)$$

onde  $C$  (l/s),  $D$  (cm),  $L$  (cm),  $\eta$  (poise),  $T$  ( $^{\circ}K$ ),  $M$  (massa molecular, gramas),  $\bar{P}$  (torr) e  $Q$  (torr.l/s).

O tubo será considerado como longo quando

$$7,31 \times 10^{-4} \frac{MQ}{\eta TL} \ll 1$$

caso em que as equações (33) e (34) são aproximadamente iguais.

A tabela abaixo dá a viscosidade de vários gases em micropoises a  $20^{\circ}C$  e a razão entre suas condutâncias para aquela do  $N_2$ .

Viscosity  $\eta$  in Micropoises at  $20^{\circ}C$  and Relative Viscous Conductance of Some Common Gases

Gas	$\eta$	$C_{gas}/C_{N_2}$
$N_2$	175	1
$O_2$	203	0.86
Air	182	0.96
$H_2$	88	2
He	196	0.89
A	222	0.79
$CO_2$	147	1.2
$H_2O$	94	1.9
Hg	235	0.75

### 9) Condutância de um Tubo Longo no Regime de Transição

A equação semi-empírica de Knudsen para a condutância  $C_k$  de um tubo longo combina as expressões para as condutâncias nos regimes viscoso e molecular:

$$C_k = C_v + ZC_m \quad (35)$$

$C_v$  e  $C_m$  são dados respectivamente pelas equações (33) e (24) e

$$Z = \frac{1 + 1.25 D/\bar{\lambda}}{1 + 1.55 D/\bar{\lambda}} \quad (36)$$

onde  $\bar{\lambda}$  é o livre caminho médio correspondente à pressão média  $\bar{P}$ . A equação (35) é válida tanto no regime molecular como no viscoso e de transição. No regime viscoso ( $D/\lambda \gg 1$ ) o valor de  $Z$  é  $Z \approx (1,25)/(1,55) = 0,8$ . No regime molecular ( $D/\lambda \ll 1$ ), teremos  $Z \approx 1$ . Portanto

$$0,8 \leq Z \leq 1$$

A equação (35) pode ser escrita na forma

$$C_k = C_m \left( \frac{C_v}{C_m} + Z \right) \quad (37)$$

Substituindo-se nessa equação as expressões (24)

e (33) obtêm-se

$$C_k = C_m (0,074 D/\bar{\lambda} + Z). \quad (38)$$

De onde se conclui que no regime molecular  $C_k \approx C_m$ .

Escrevendo a equação (35) como

$$C_k = C_v \left( 1 + Z \frac{C_m}{C_v} \right)$$

também podemos concluir, por um procedimento análogo ao anterior, que no regime viscoso  $C_k \approx C_v$ .

*[Handwritten notes in Portuguese, mostly illegible due to fading and bleed-through from the reverse side.]*

## Capítulo IV

### ADSORÇÃO, DESSORÇÃO EVAPORAÇÃO DE MOLÉCULAS EM VÁCUO

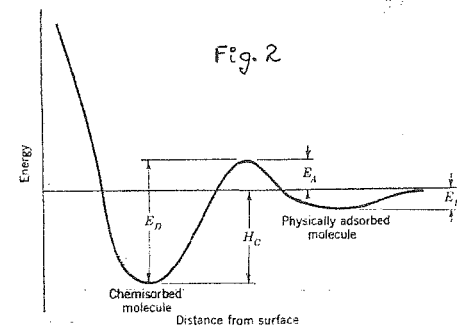
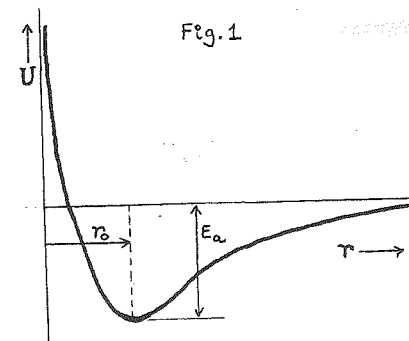
#### 1. Fenômenos de Adsorção e Dessorção

Um gás ou vapor qualquer, dentro de um volume em vácuo está, de um modo geral, em duas fases distintas: uma fase "solta" e outra "presa" às superfícies internas da câmara. A essa daremos o nome de fase adsorvida enquanto aquela chamaremos de fase gasosa.

Se conectarmos a câmara a uma bomba de vácuo, poderemos observar que a fase gasosa é bombeada com relativa rapidez enquanto a fase adsorvida leva um certo tempo para desorver das superfícies internas. Esse tempo varia conforme o gás e a natureza das superfícies. Gases inertes ou pouco reativos desorvem com muita rapidez de qualquer superfície. Gases que apresentam momento de dipolo molecular elevado levam mais tempo para desorver, mesmo de superfícies quimicamente inertes como o vidro. Já o tempo de desorção pode ser extremamente elevado quando há afinidade química entre o gás e a substância da qual a superfície é constituída.

A adsorção pode ou não envolver a dissociação da molécula na superfície. No caso afirmativo teremos o que se chama de adsorção dissociativa. A adsorção é chamada de molecular no caso contrário. A fim de evitar uma discussão excessivamente longa do problema trataremos aqui apenas de adsorção molecular.

O fenômeno de adsorção é devido à existência de forças de interação entre a superfície e as moléculas do gás. Esse efeito é convenientemente descrito em termos da energia potencial de interação  $U$ . A figura 1 representa  $U$  em função da distância  $r$  da molécula adsorvida à superfície. A energia correspondente ao mínimo da curva é  $E_a$ . A molécula adsorvida osci-



la em torno da posição de equilíbrio  $r_0$ . Portanto  $r_0$  é a distância média molécula-superfície e  $E_a$  é a energia potencial média, que chamaremos de energia de adsorção.

Dependendo do caso, a adsorção de uma molécula pode ser caracterizada por duas etapas consecutivas. Numa primeira etapa a molécula adere fracamente à superfície para em seguida passar a ser mais fortemente ligada, mediante o fornecimento ao sistema molécula-superfície, de uma energia de ativação (em geral calor). Nesse caso a adsorção é classificada como ativada e a dependência do respectivo potencial com a coordenada  $r$  é mostrada na figura 2.

Pela simples observação da figura 1 vemos que a energia cinética mínima necessária para que a partícula escape do potencial de interação - chamada de energia de dessorção  $E_D$  é  $E_D = E_a$ . Da mesma forma, a análise da figura 2 mostra que  $E_D = H_C + E_A$  onde  $H_C$  é chamado de calor de adsorção e  $E_A$  de energia de ativação. A energia  $E_D$  pode ser transferida à molécula por meios térmicos (aquecendo-se a superfície) ou mecanicamente (por exemplo: bombardeamento da camada adsorvida por ions pesados).

De um modo geral  $E_D$ ,  $E_A$  e  $H_C$  são dados em kilocalorias por mol. A tabela abaixo relaciona essa unidade com algumas outras.

Dependendo do valor de  $E_D$  classificamos a adsorção em duas categorias distintas:

$E_D \lesssim 20$  Kcal/mol: adsorção física

$E_D \gtrsim 20$  Kcal/mol: quimissorção

Na adsorção física, forças do tipo de van der Waals (interação entre dipolos moleculares) estão envolvidas. Essas forças são fracas, resultando em energias de adsorção e de dessorção relativamente pequenas. Já na quimissorção as forças de interação são mais fortes, havendo ligações químicas propriamente ditas, que resultam da troca de eletrons entre as moléculas adsorvidas e a superfície.

Os valores de  $E_D$  variam desde  $\sim 1$  Kcal/mol até  $\sim 150$  Kcal/mol. Por exemplo: argônio adsorvido em tungstênio ( $\sim 1,9$  Kcal/mol); oxigênio adsorvido em níquel (115 Kcal/mol).

#### Tabela

$$1 \text{ kcal/mol} = 4,184 \text{ kJoules/mol}$$

$$1 \text{ ev por partícula} = 23,06 \text{ kcal/mol}$$

$$R = 1,987 \text{ cal/mol} \cdot ^\circ K$$

Após a adsorção, uma molécula permanece na superfície um certo tempo médio que depende da energia de desorção e da temperatura da superfície. Esse tempo médio de permanência  $\bar{t}_s$  é dado pela equação de Frenkel:

$$\bar{t}_s = \tau_0 e^{E_D/RT} \quad (1)$$

onde R é a constante universal dos gases (ver tabela acima) e  $\tau_0$  é o período de oscilação da molécula na superfície ( $\sim 10^{-13}$  segundos). Como a equação (1) depende exponencialmente de  $E_D$  teremos uma vasta gama de valores de  $\bar{t}_s$ . Por exemplo, para xenônio adsorvido em tungstênio a 20°C,  $\bar{t}_s \approx 10^{-7}$  s; para nitrogênio em ferro a 20°C,  $\bar{t}_s = 10^7$  séculos!

## 2. Taxa de adsorção

A razão segundo a qual um gás adsorve numa dada superfície é dada por

$$\frac{dN}{dt} = sv \quad (2)$$

A taxa de adsorção  $dN/dt$  é dada em moléculas/cm<sup>2</sup>.s, v é a densidade de impactos moleculares (ver Capítulo I) e s é um fator denominado de probabilidade de adesão. O fator s é definido como a razão entre o número de moléculas que adsorvem por cm<sup>2</sup> por segundo na superfície, e o número de moléculas que incidem

por cm<sup>2</sup> por segundo. Portanto  $0 \leq s \leq 1$ .

Substituindo a expressão para v na equação (2) teremos

$$\frac{dN}{dt} = \frac{3,5 \times 10^{22} s P}{(MT)^{1/2}} \quad (\text{cm}^{-2} \text{ s}^{-1}) \quad (3)$$

onde P é a pressão em torr, M é a massa molecular do gás em gramas e T a temperatura em °K.

Consideremos uma superfície inicialmente "limpa", (isto é, uma superfície inicialmente livre de moléculas adsorvidas). Se P for constante, a taxa  $dN/dt$  tem o seu valor máximo quando se inicia o processo de adsorção e diminui continuamente tendendo para um valor constante. Esse efeito é devido ao fato de que s não é constante mas diminui a medida que o número de moléculas adsorvidas/cm<sup>2</sup> aumenta.

## 3. Taxa de Dessorção

A taxa de desorção  $\frac{dN}{dt}$  de moléculas de uma dada superfície é diretamente proporcional ao número de moléculas adsorvidas por unidade de área N e inversamente proporcional ao tempo médio de permanência  $\bar{t}_s$ :

$$\frac{dN}{dt} = \frac{N}{\bar{t}_s} = \frac{N}{\tau_0} e^{-E_D/RT} \quad (4)$$

Multiplicando ambos os lados da equação (4) por  $kT$  onde  $k$  é a constante de Boltzmann ( $1,03 \times 10^{-22}$  torr. $\cdot$ l/ $^{\circ}$ K) e  $T$  a temperatura absoluta, teremos

$$q_d = 1,03 \times 10^{-22} \frac{TN}{\tau_0} e^{-E_D/RT} \text{ (torr.}\cdot\text{l/cm}^2\cdot\text{s)} \quad (5)$$

Chamaremos a grandeza  $q_d$  de taxa de degaseificação devida a dessorção. Veremos mais adiante que uma superfície em vácuo pode degaseificar não só por dessorção mas também devido a processos de difusão e evaporação.

#### 4. Equilíbrio entre as Fases Gasosa e Adsorvida - Isotermas de Adsorção

Consideremos uma dada superfície em presença de um determinado gás. Esse gás irá formar uma camada adsorvida. Para qualquer temperatura  $T > 0^{\circ}$ K haverá dessorção de moléculas da superfície, na taxa dada pela equação (4). Por outro lado, a superfície é continuamente bombardeada pelas moléculas do gás e a taxa de adsorção, conforme já discutido, é dada por (3). Na situação de equilíbrio essas duas taxas são iguais:

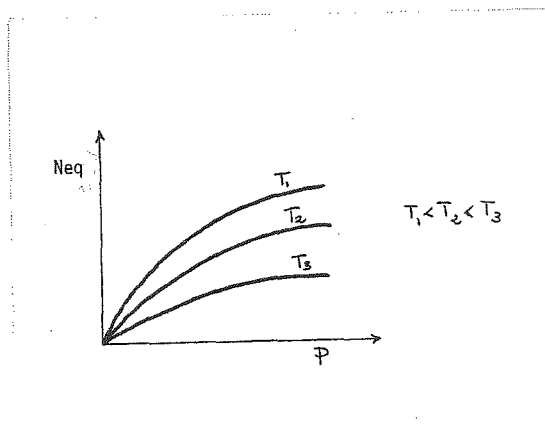
$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{des} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{ads} \quad (6)$$

Isso implica num valor de equilíbrio de  $N$  que é uma constante para uma dada pressão e uma dada temperatura. De fato, substi-

tuição das equações (3) e (4) em (6) resulta em

$$N_{eq} = \left[ \frac{3.5 \times 10^{22} \tau_0 s}{(MT)^{1/2}} e^{E_D/RT} \right] p \quad (7)$$

onde  $N_{eq}$  é o valor admitido por  $N$  quando o sistema está em equilíbrio. Conforme mostra a equação (7), quanto maior  $T$  menor será a quantidade de gás na fase adsorvida. As curvas de  $N_{eq}$  em função de  $P$  tendo valores de  $T$  como parâmetros são chamadas de isotermas de adsorção e tem forma algo semelhante aos gráficos representados na figura abaixo.



5. Evaporação

Consideremos uma substância em equilíbrio termodinâmico com o seu próprio vapor. Nessa condição, a essa pressão de equilíbrio, chamaremos de pressão de vapor da substância considerada. Partindo da equação de Clausius-Clapeyron podemos chegar à dependência entre a pressão de vapor  $P_v$  de substâncias sólidas ou líquidas e a temperatura absoluta  $T$ :

$$P_v = C e^{-H/RT}$$

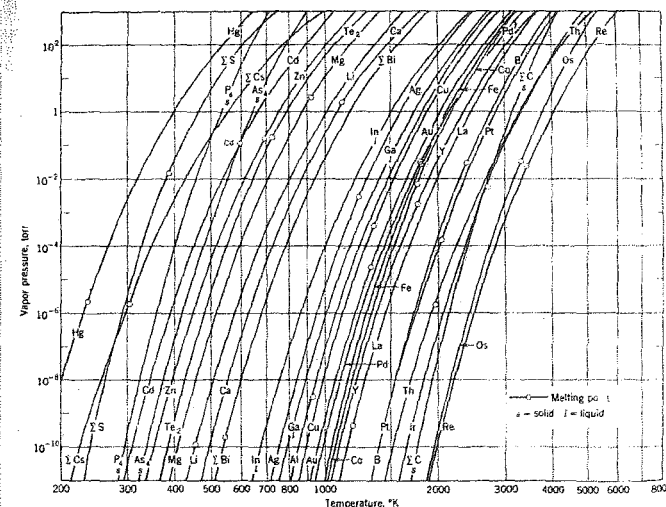
onde  $H$  é o calor latente de vaporização,  $R$  a constante universal dos gases e  $C$  uma constante. Gráficos da pressão de vapor em função da temperatura para vários elementos são dados na figura abaixo.

Sabendo-se qual é o valor de  $P_v$  para um determinado sólido à uma dada temperatura podemos determinar qual a sua taxa de evaporação. Quando a substância está em equilíbrio com o seu próprio vapor,

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{evap}} = \left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{ads}}$$

onde  $(dN/dt)_{\text{evap}}$  é o número de moléculas evaporadas por  $\text{cm}^2$  por segundo e  $(dN/dt)_{\text{ads}}$  é o número readsorvido por  $\text{cm}^2$  por segundo. Essa última expressão é simplesmente a taxa de adsorção dada pela equação (3). Portanto

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{\text{evap}} = \frac{3.5 \times 10^{22} s P_v}{(MT)^{1/2}} \text{ (cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \quad (8)$$



Vapor-pressure curves for solid and liquid elements. (From R. E. Honig, *RCA Rev.*, vol. 23, p. 567, 1962.)

A única distinção entre as equações (3) e (8) é que a pressão em (8) é  $P_v$ . A probabilidade de adesão  $s$  é igual a unidade, para os metais em equilíbrio com o seu próprio vapor.

Para obter a taxa de degaseificação  $q_e$  devida a



evaporação basta multiplicar ambos os lados da equação (8) por  $kT$ . O resultado é

$$q_e = 3,6 \left(\frac{T}{M}\right)^{1/2} s P_v \text{ (torr.l/cm}^2\text{.s)} \quad (9)$$

### 6. Degaseificação de Substâncias

Como vimos, uma substância pode degaseificar tanto devido a dessorção da camada adsorvida como por evaporação da própria substância. A esses dois efeitos pode se juntar um terceiro que é o de emissão de gases que estão em solução dentro da substância e que evoluem da mesma por um processo de difusão. O processo de degaseificação por difusão, como os demais, varia exponencialmente com a temperatura.

Os metais, de um modo geral, contêm uma quantidade de gás que varia entre 10 e 100% do seu volume (em condições normais de temperatura e pressão). Os gases mais comumente encontrados são  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2$  e  $N_2$ . A taxa de degaseificação por difusão em alguns casos é significativa em comparação com as outras.

No caso mais geral, a taxa de degaseificação total  $q_t$  de uma dada substância é dada por

$$q_t = q_d + q_e + q_p$$

onde  $q_d$ ,  $q_e$  e  $q_p$  são as taxas correspondentes a dessorção, eva

poração e difusão.

Taxas de degaseificação total de vários materiais em diversas condições são dadas na tabela abaixo.

Gassing Rates at Room Temperature in Torr Liters/cm<sup>2</sup> sec

Material	After a few hours of pumping	After a 24-hr bake	Bakeout temp., °C	Ref.
Nylon 51	$2 \times 10^{-6}$ (51 hr)	$4 \times 10^{-11}$	120	(59)
Araldite CT200 + HT901	$5 \times 10^{-6}$ (51 hr)	$10^{-10}$	100	(59)
Neoprene	$10^{-6}$			(57)
Viton A	$7 \times 10^{-6}$ (52 hr)	$1.3 \times 10^{-9}$	200	(60)
Teflon	$10^{-6}$ - $10^{-7}$	Low	250	(57),(61)
Glass	$10^{-7}$ - $10^{-8}$	$10^{-15}$ - $10^{-14}$	400	(62)
Ceramic	$10^{-7}$ - $10^{-8}$	$10^{-15}$ - $10^{-14}$	400	(57),(62)
Metal	$10^{-8}$ - $10^{-6}$ ( $10^{-10}$ after 50-100 hr)	$10^{-15}$ - $10^{-14}$	400	(62),(63)