

INTRODUÇÃO À TECNOLOGIA DE VÁCUO



F-640 – 2S2024
Prof. Pascoal Pagliuso
DEQ-GPOMS Ramal 15501
pagliuso@ifi.unicamp.br



O que iremos estudar ao longo do semestre:

→ Teoria de gases rarefeitos:

- Equação de estado de gases ideais
- Equação de estado de gases reais → Cálculos cinético da energia das moléculas, da pressão, etc...
- Livre caminho médio

→ escoamento de gases:

- Condutância
- Velocidade de escoamento, etc...
- Pressão de Equilíbrio..

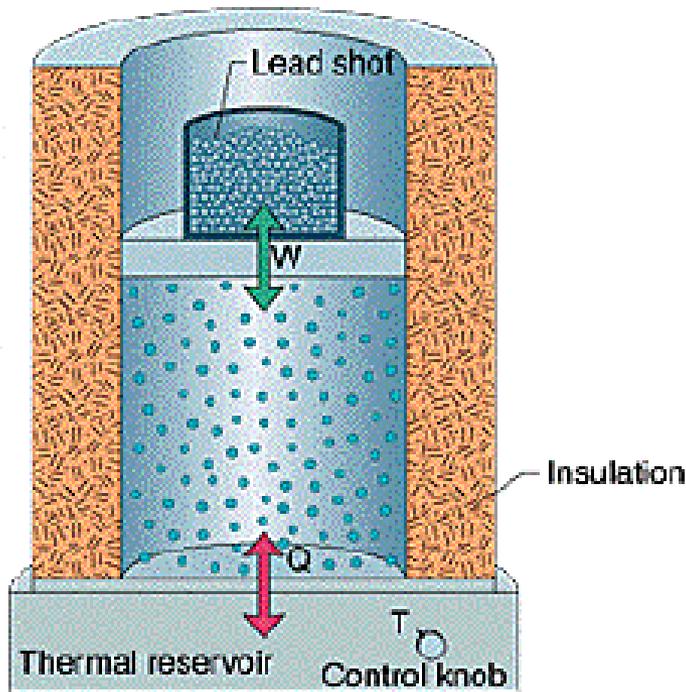
TEMPERATURA, CALOR E A PRIMEIRA LEI DA TERMODINÂMICA



Criostatos de ^3He

$$T_{\min} = 0.3 \text{ K} = -272.85 \text{ }^\circ\text{C}$$

Calor, Temperatura e Trabalho



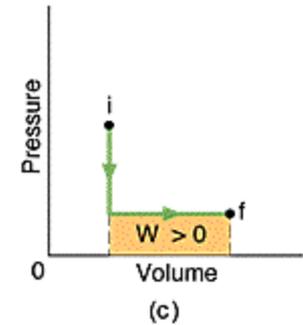
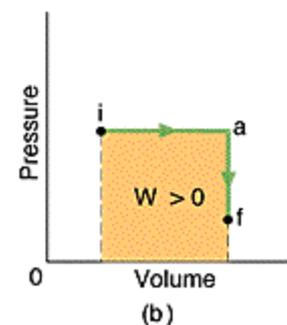
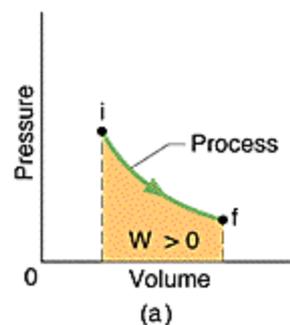
- Conservação de energia: relação entre calor, temperatura?

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (pA) (ds) = p (A ds)$$

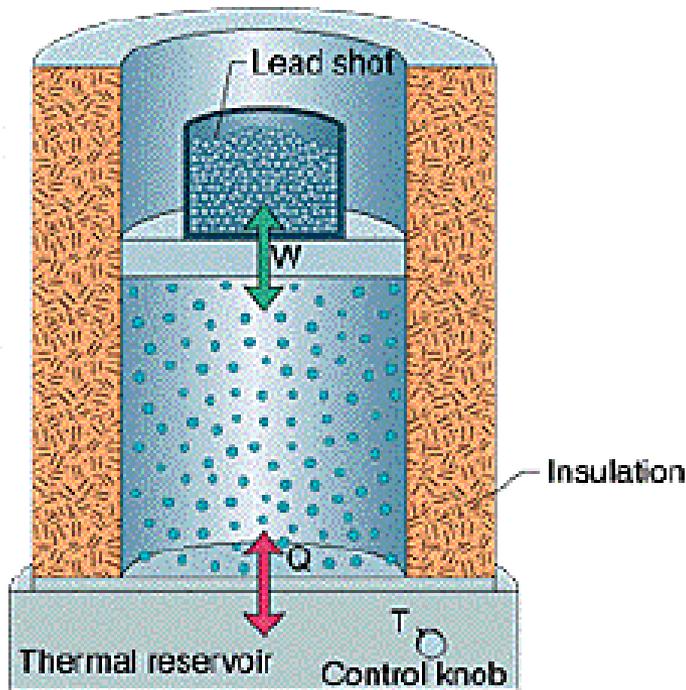
$$= pdV$$

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} pdV$$

$$PV = nRT$$



Calor, Temperatura e Trabalho



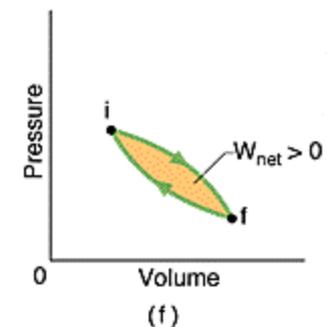
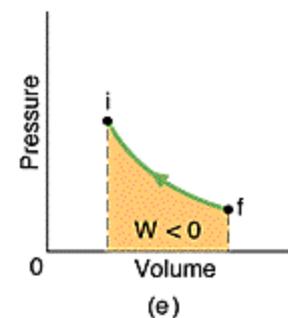
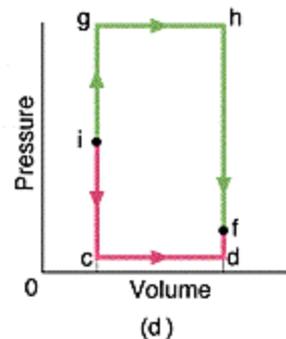
- Conservação de energia: relação entre calor, temperatura?

$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (pA) (ds) = p (A ds)$$

$$= pdV$$

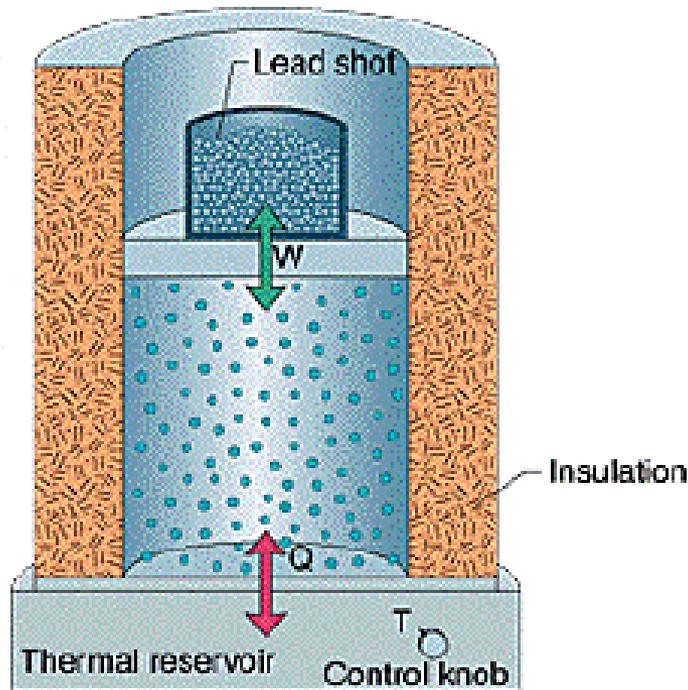
$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} pdV$$

$$PV = nRT$$



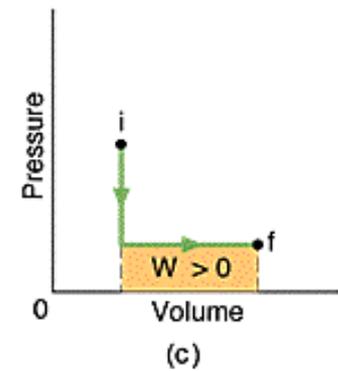
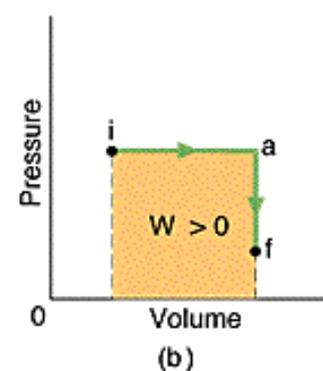
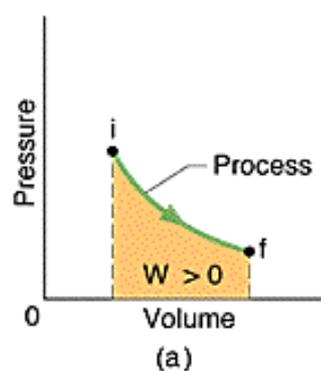
Primeira Lei da Termodinâmica

- Conservação de energia: relação entre calor, temperatura?



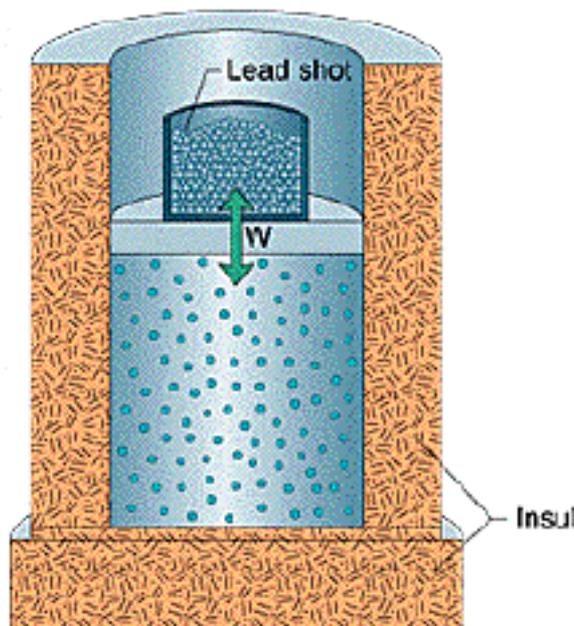
$$Q = W + \Delta E_i$$

$$E_i \propto T$$



Primeira Lei da Termodinâmica

- **Processos Adiabáticos:** É um processo que ocorre tão rapidamente ou em um sistema tão isolado que não há transferência de calor.



$$Q = W + \Delta E_i$$

$$Q = 0$$

$$\Delta E_i = -W$$

Quando gás passa por uma expansão adiabática,
Sua temperatura diminui.

Quando gás passa por uma compressão adiabática,
Sua temperatura aumenta.

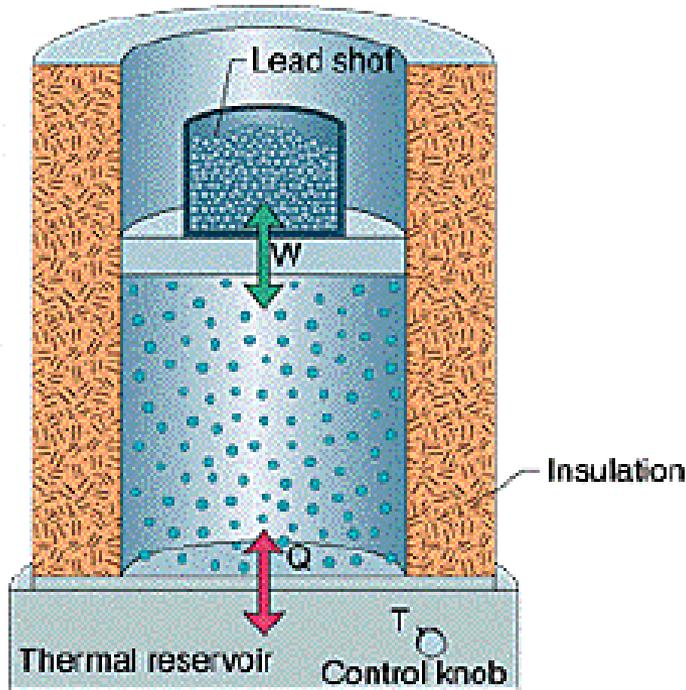
Primeira Lei da Termodinâmica

- **Processos isométricos (volume constante):** Por exemplo um gás mantido em recipiente não deformável.

$$Q = W + \Delta E_i$$

$$W = 0$$

$$Q = \Delta E_i$$

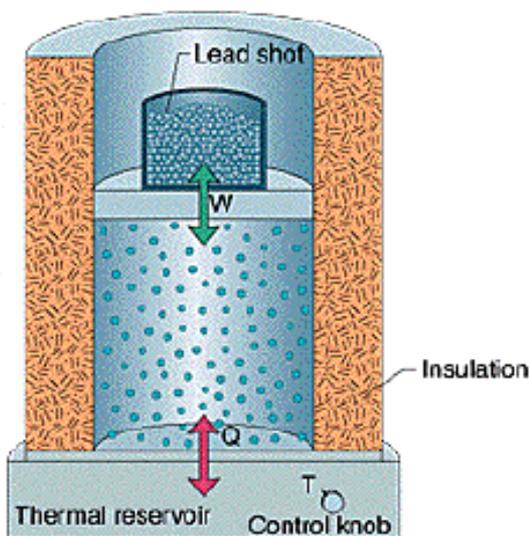


Quando gás absorver calor sua temperatura aumenta.

Quando gás libera calor sua temperatura diminui.

Primeira Lei da Termodinâmica

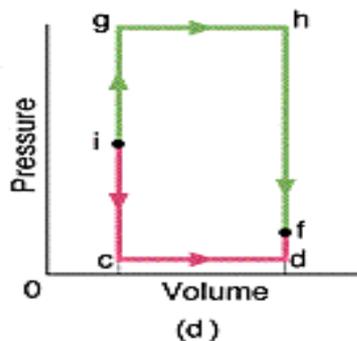
- **Processos cíclicos** : Os estados inicial e final do sistema são o mesmo. Logo sua energia interna (e temperatura) tem que ser a mesma.



$$Q = W + \Delta E_i$$

$$\Delta E_i = 0$$

$$Q = W$$

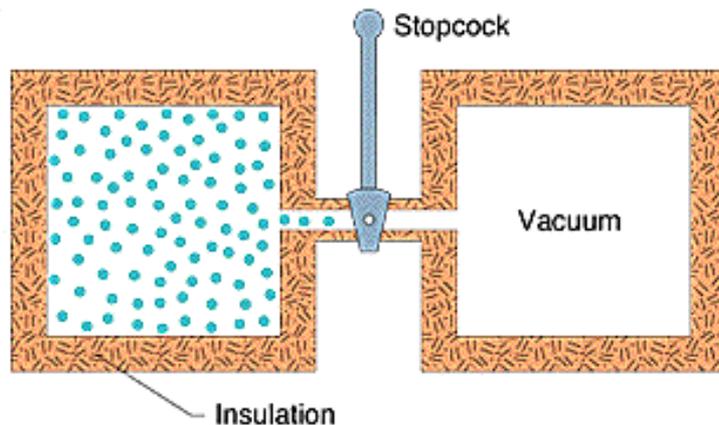


Quando um gás recebe calor a T const. ele expande.

Quando um gás libera calor a T const. ele contrai.

Processos cíclicos são curvas fechadas em um Diagrama p-V.

- **Expansão livre** : São processos adiabáticos nos quais nenhum trabalho é realizado.



$$Q = W + \Delta E_i$$

$$Q = W = 0$$

$$\Delta E_i = 0$$

A temperatura do gás no estado inicial e final tem que ser a mesma.

São processos súbitos em que não se conhece a pressão e volume nos estados intermediários.

A Teoria Cinética dos Gases

Revisão

Equação de estado dos gases ideais

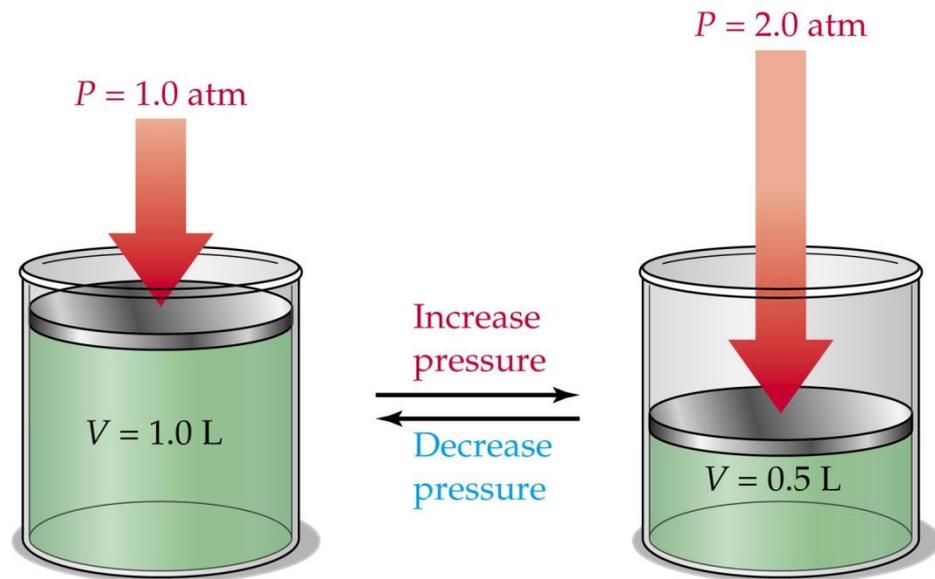
- Qualquer objeto macroscópico em *equilíbrio termodinâmico* tem o seu estado descrito por um conjunto de variáveis macroscópicas que denominamos *variáveis de estado* do sistema.
- No caso particular de fluidos homogêneos o estado do sistema fica caracterizado por qualquer par escolhido entre (P, V, T) que obedecem à chamada *equação de estado*

Equação de estado dos gases ideais

A lei de Boyle

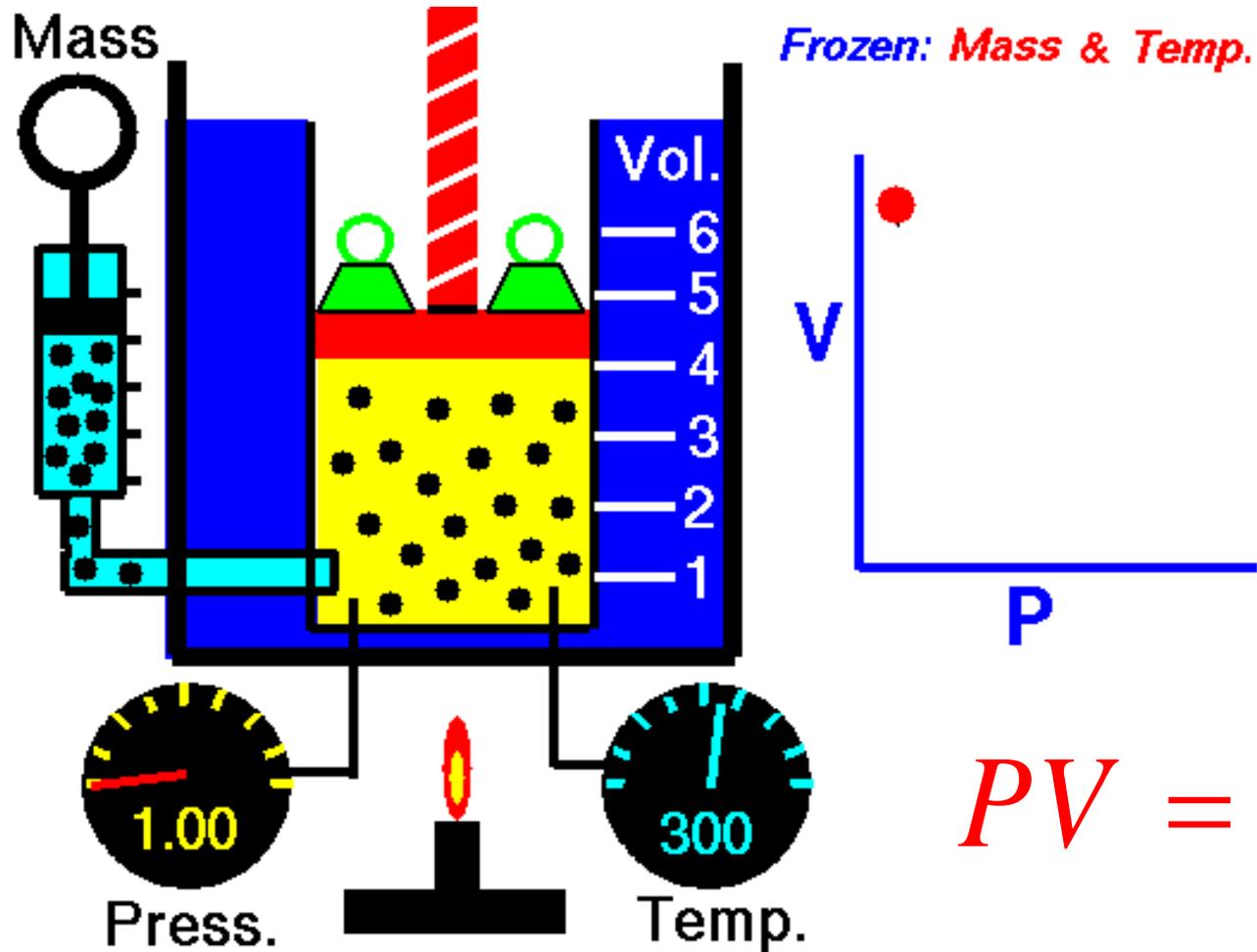
medida de $P = P(V)$ a T constante

O volume de uma dada quantidade de gás, a temperatura constante, varia inversamente com a pressão



$$PV = \text{const.}$$

Equação de estado dos gases ideais



Equação de estado dos gases ideais

A lei de Charles

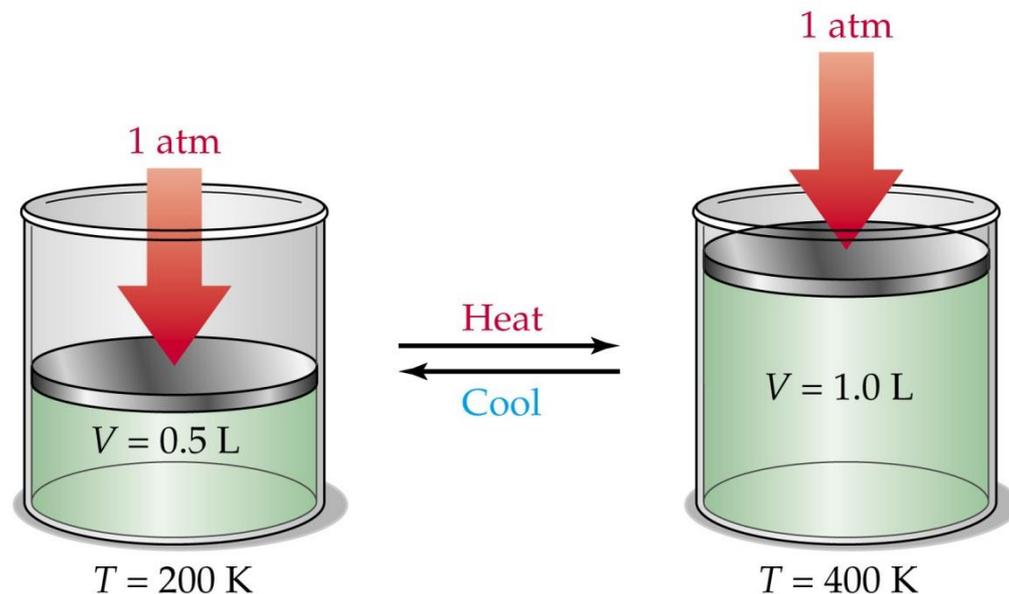
medida de $V = V(T)$ a P constante

Basicamente medir a dilatação volumétrica

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \beta \Delta T \quad (P = 1 \text{ atm})$$

$$V_\theta = V_0(1 + \beta \Delta T)$$

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$

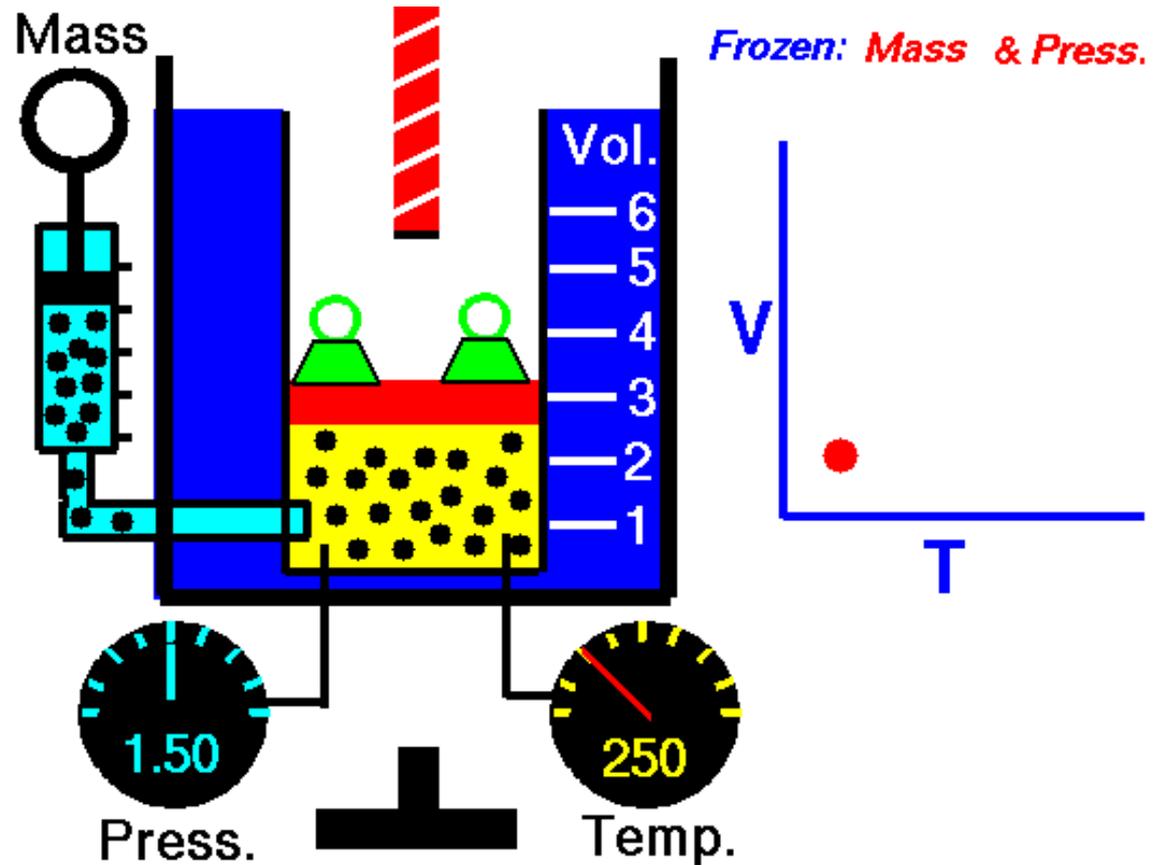


Equação de estado dos gases ideais

A lei de Charles

A pressão constante, o volume de um gás é diretamente proporcional à temperatura absoluta.

$$\frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0}$$



Equação de estado dos gases ideais

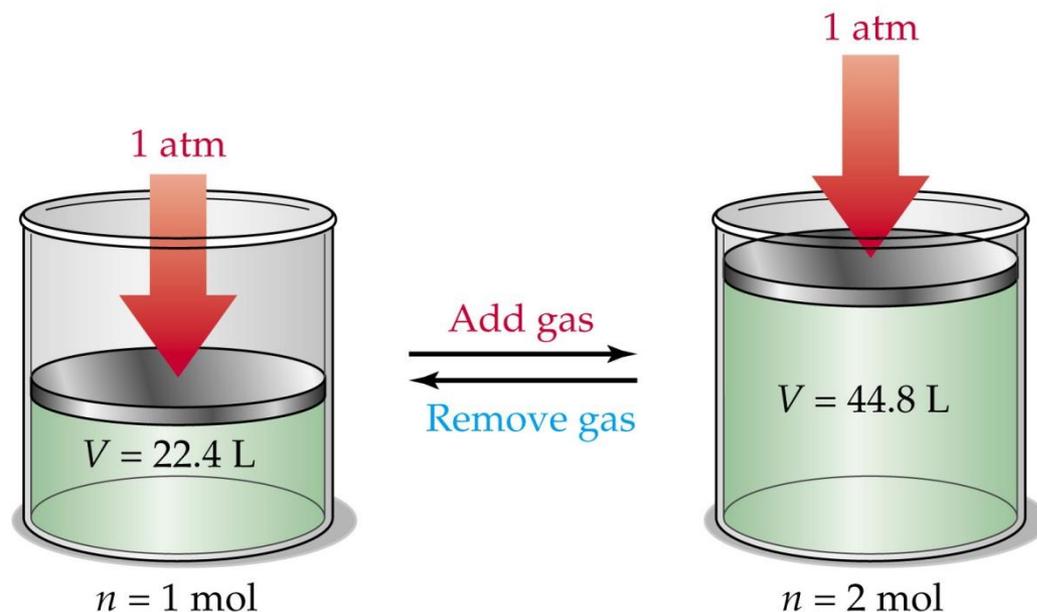
A lei dos gases perfeitos

Visto que $\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = \text{const.}$ precisamos determinar

o valor desta constante



Lei de Avogadro



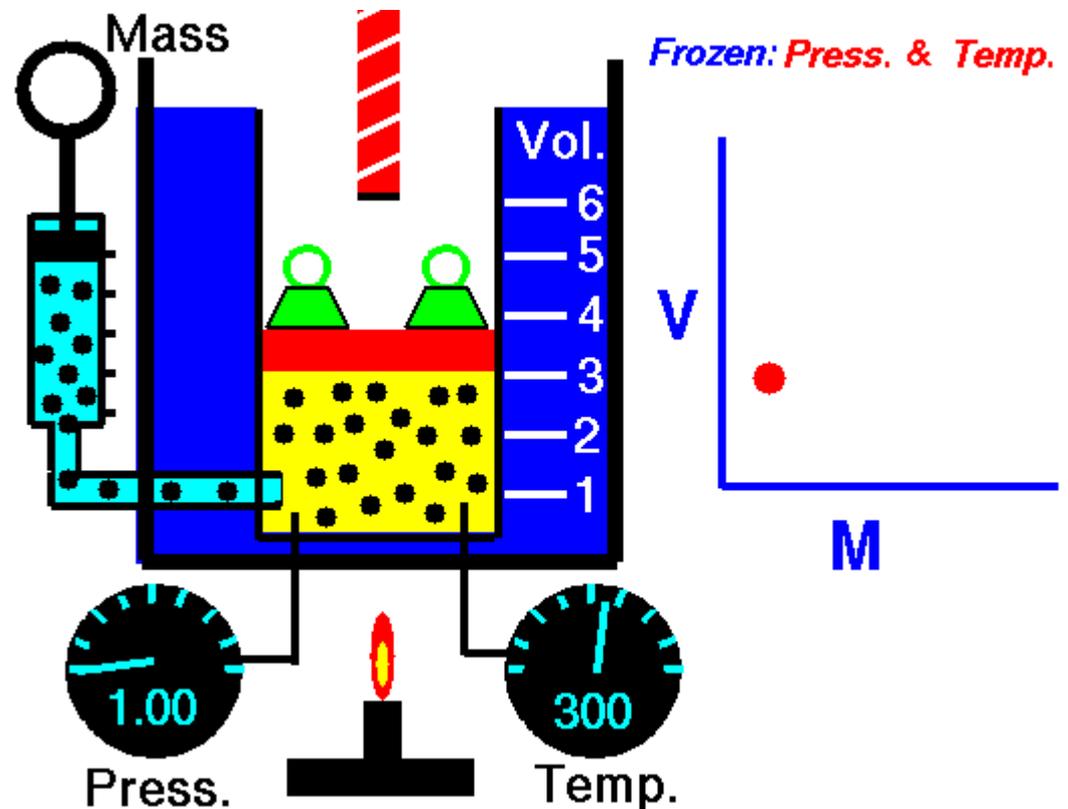
Equação de estado dos gases ideais

A lei de Avogadro

Volumes iguais de todos os gases nas mesmas condições de temperatura e pressão contêm o mesmo número de moléculas

$$N_A = 6,02 \times 10^{23}$$

Se $P = P_0 = 1 \text{ atm}$ e
 $T = T_0 = 0^\circ \text{ C}$ (CNTP)
 $V = 22,4 \text{ l}$

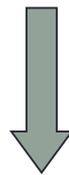


Equação de estado dos gases ideais

A lei dos gases perfeitos

Aplicando-se a lei de Avogadro para 1 mol de qualquer gás perfeito tem-se o mesmo resultado

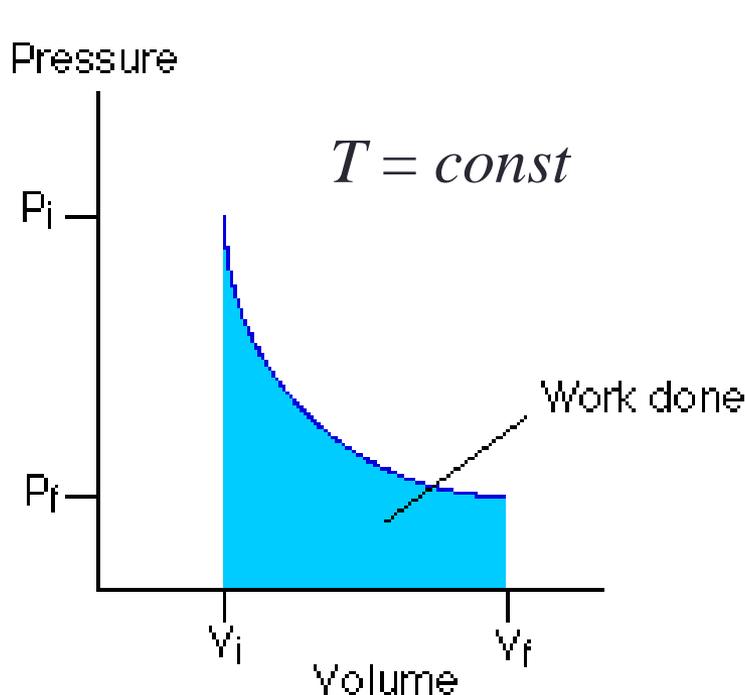
$$\frac{P_0 V_0}{T_0} \equiv R = \frac{1 \text{ atm} \times 22,4 \text{ l}}{273 \text{ K}} = 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} = 1,986 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$$



$$PV = nRT$$

Equação de estado dos gases ideais

Trabalho na expansão isotérmica de um gás ideal



$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV$$

$$W_{i \rightarrow f} = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

Capacidades térmicas molares dos gases ideais

Para 1 mol de qualquer gás ideal

$$dQ = C dT$$



Capacidade térmica molar

Se dQ é transferido a pressão constante

$$dQ_P = C_P dT$$



Capacidade térmica molar a pressão constante

Se dQ é transferido a volume constante

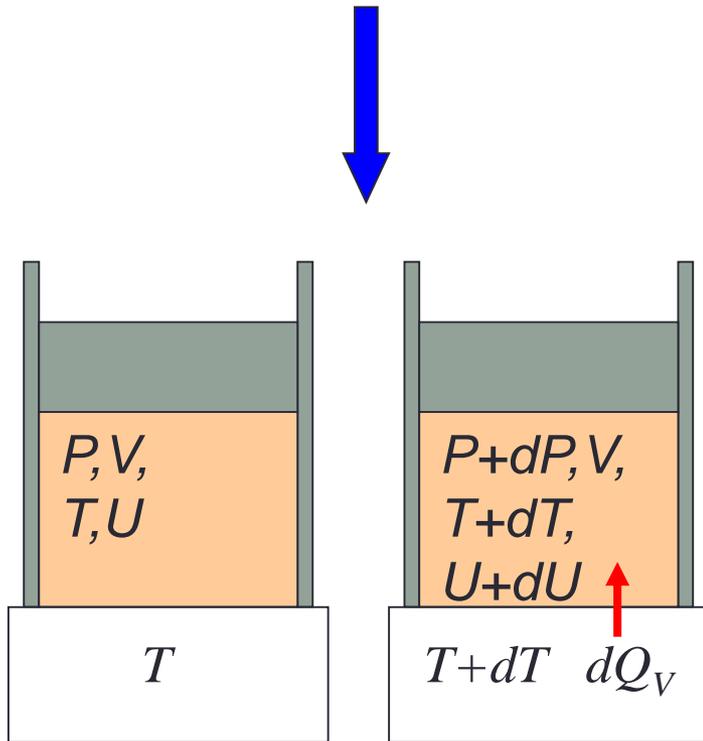
$$dQ_V = C_V dT$$



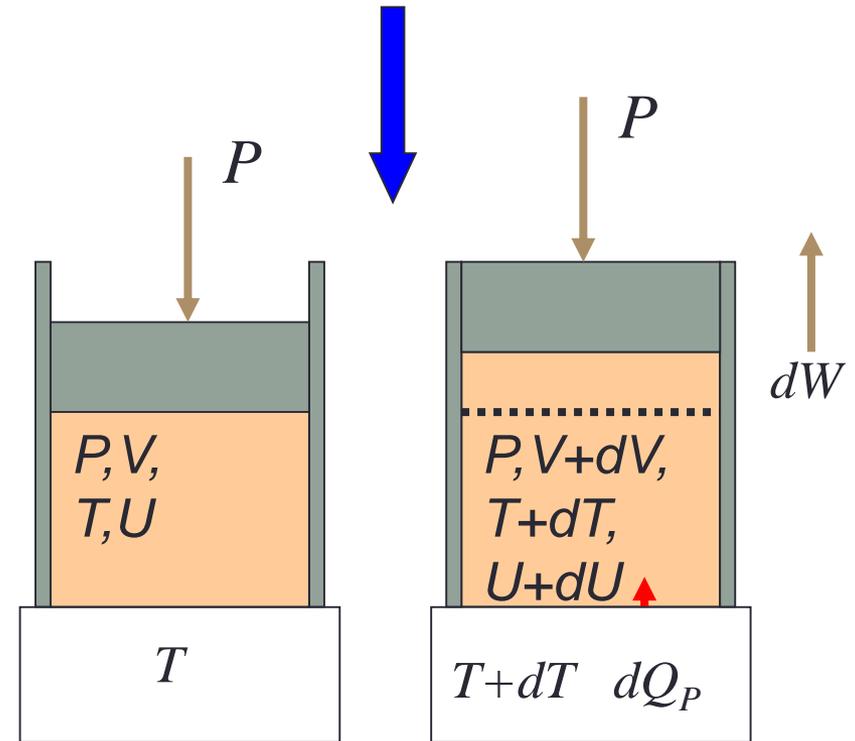
Capacidade térmica molar a volume constante

Capacidades térmicas molares dos gases ideais

processo isocórico



processo isobárico

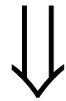


reservatórios

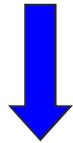
Capacidades térmicas molares dos gases ideais

Processo isocórico; V constante ($a \rightarrow b$)

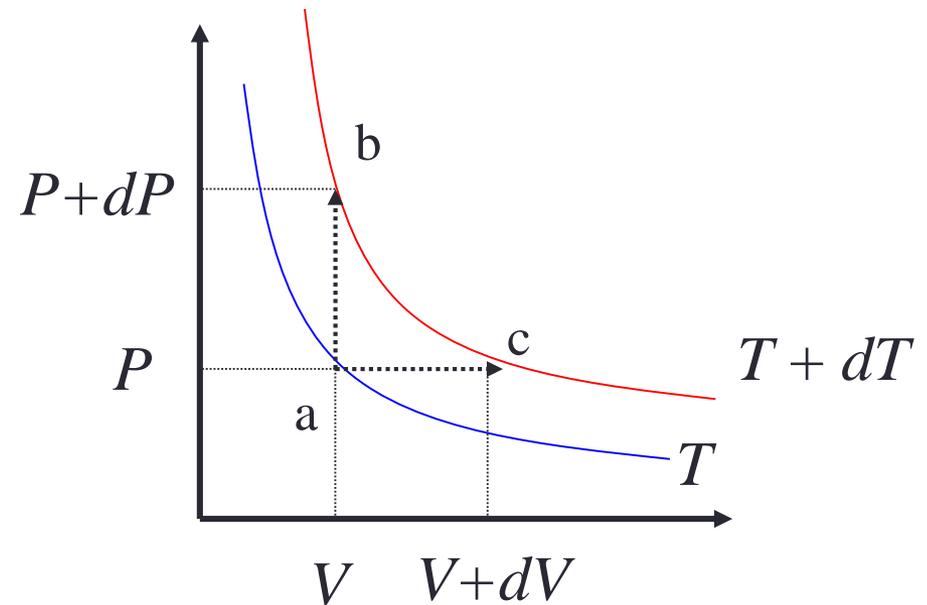
$$dV = 0$$



$$dU = dQ_V$$



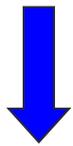
$$dU = C_V dT$$



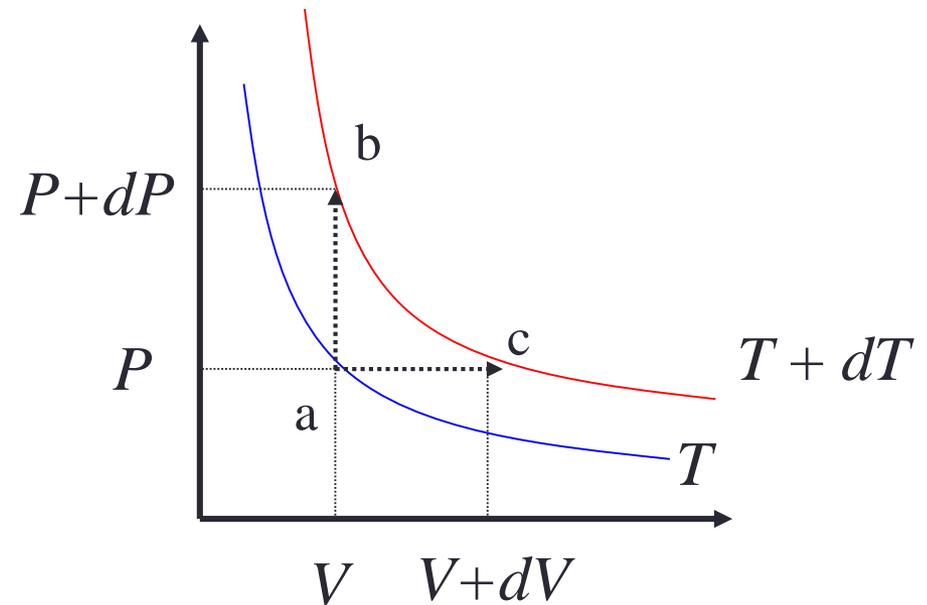
Capacidades térmicas molares dos gases ideais

Processo isobárico; P constante ($a \rightarrow c$)

$$dU = dQ_P - dW$$



$$dU = C_p dT - PdV$$



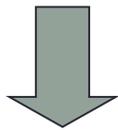
Capacidades térmicas molares dos gases ideais

Como dU independe do processo

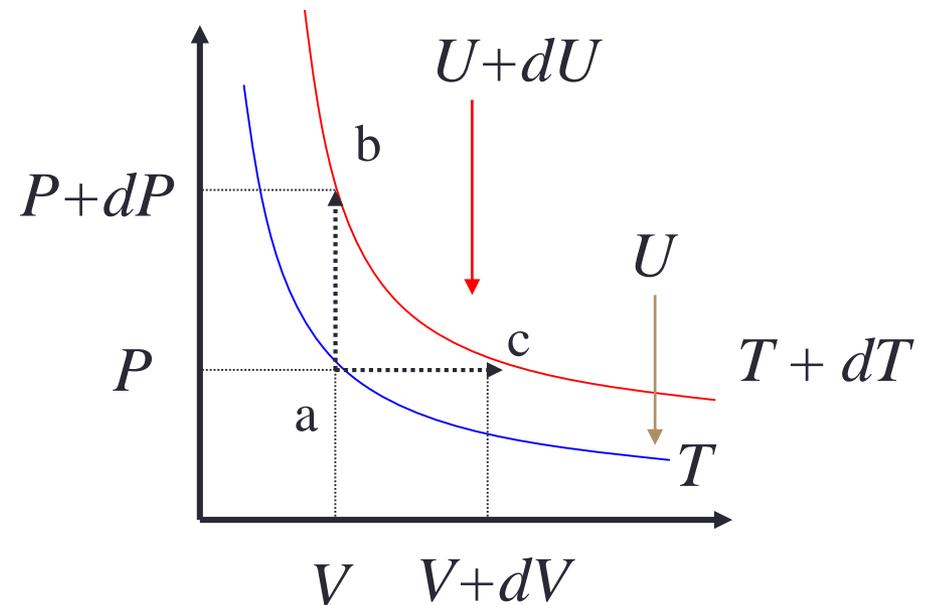
$$C_V dT = C_P dT - P dV$$

Diferenciando $PV=RT$
obtem-se dT no processo
isobárico e

$$C_V dT = C_P dT - R dT$$



$$C_P = C_V + R$$



Capacidades térmicas molares dos gases ideais (temperatura ambiente)

Molécula	C_V (J/mol.K)
He	12,5
Ar	12,6
N ₂	20,7
O ₂	20,8
NH ₄	29,0
CO ₂	29,7

$$\left. \begin{array}{l} \text{He} \\ \text{Ar} \end{array} \right\} \approx \frac{3}{2} R = 12,5$$

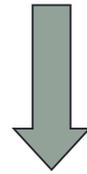
$$\left. \begin{array}{l} \text{N}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \approx \frac{5}{2} R = 20,8$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\} > 3R = 24,9$$

?

Energia interna do gás ideal

$$\frac{dU}{dT} = C_V = C_V(T) \quad \xrightarrow{\text{\textit{n moles}}} \quad dU = nC_V(T)dT$$



$$\Delta U = \int_{T_0}^T nC_V(T)dT$$

Gás ideal: $C_V = \text{const.}$ 

$$U(T) = U(T_0) + nC_V\Delta T$$

Processos adiabáticos no gás ideal

Definição: $dQ = 0 \longrightarrow dU = -P dV$

Para n moles do gás ideal $dU = n C_V dT$

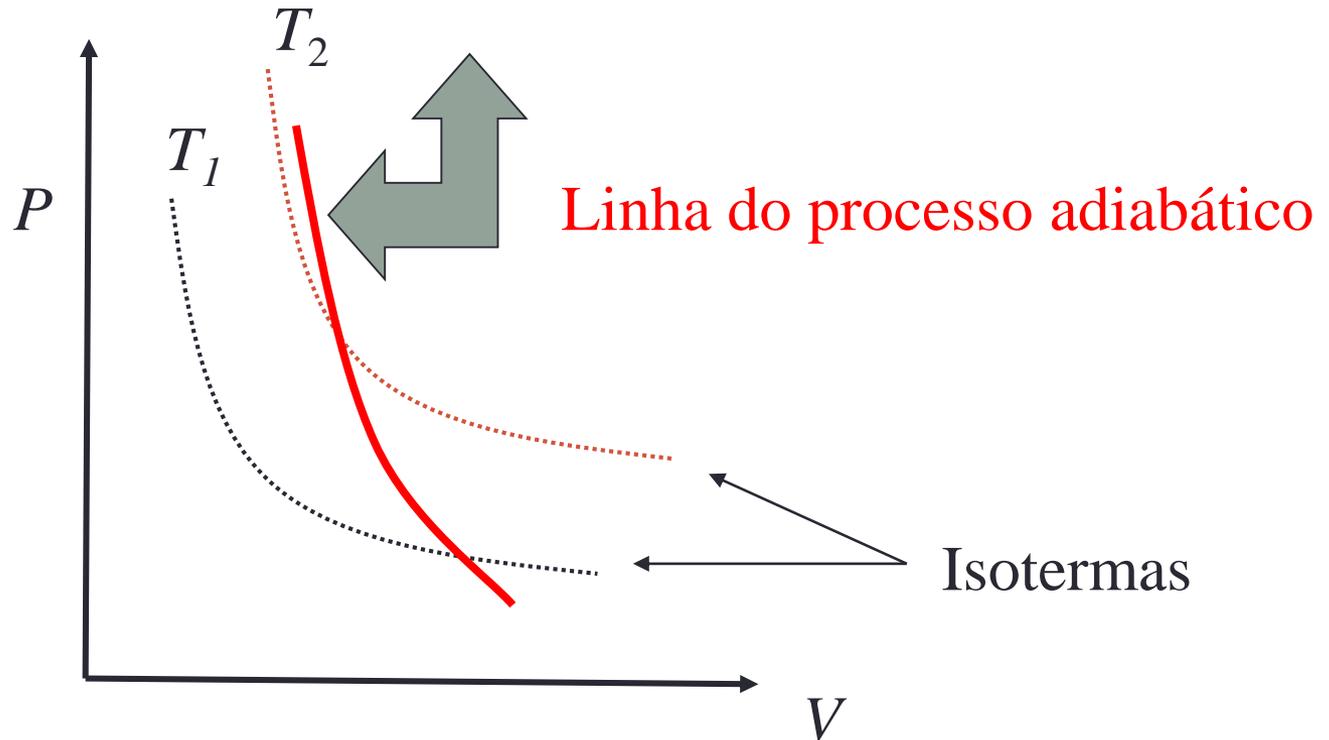
Diferenciando $PV=nRT$ e usando as equações acima mostra-se que

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad \text{onde} \quad \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

Processos adiabáticos no gás ideal

integrando-se a equação obtem-se

$$PV^\gamma = P_0V_0^\gamma = \text{const.}$$



Processos adiabáticos no gás ideal

Usando a equação de estado do gás ideal pode-se escrever ainda

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

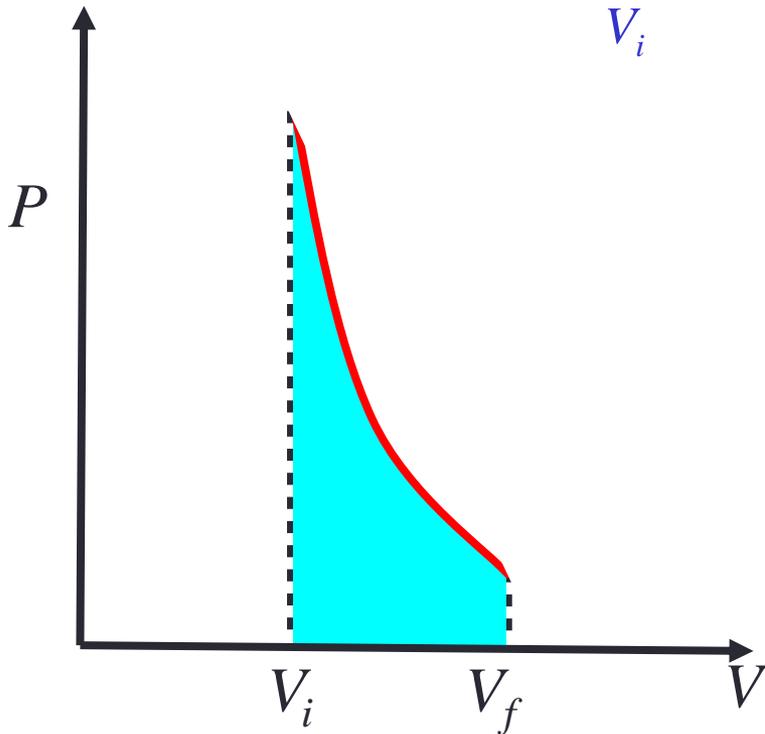
e

$$TP^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = \text{const.}$$

Processos adiabáticos no gás ideal

Trabalho realizado num processo adiabático

$$W_{i \rightarrow f} = \int_{V_i}^{V_f} P(V) dV \quad \text{onde} \quad P(V) = K V^{-\gamma}$$



mas $P_i V_i^\gamma = P_f V_f^\gamma = K$



$$W_{i \rightarrow f} = - \frac{(P_f V_f - P_i V_i)}{\gamma - 1}$$

Algumas considerações microscópicas

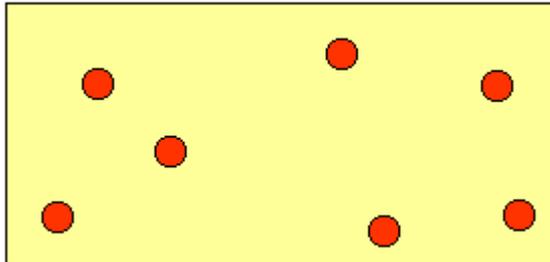
- Temos mencionado frequentemente que a **pressão** é oriunda da **variação do momento linear das moléculas** que colidem com as paredes do recipiente que encerra uma certa quantidade de gás ideal.
- Temos também mencionado que a **temperatura** pode ser relacionada com a **energia cinética média** das partículas que compõem a nossa amostra de um gás ideal.
- Observamos que o calor específico molar a volume constante de um gás apresenta um **comportamento sistemático** em função da característica molecular (**moléculas mono, di ou poliatômicas**) dos seus componentes.

Algumas considerações microscópicas

- Como poderíamos quantificar estas relações entre quantidades **macroscópicas** (as variáveis de estado) e **microscópicas** (energia, momento linear, etc) de um sistema?

A resposta é o objetivo de estudo da chamada.....

Teoria cinética dos gases



Teoria cinética da pressão

n_1 moléculas por unidade de volume com componente x da velocidade dada por v_{1x} atingem a área sombreada em dt

Cada molécula sofre uma mudança de momento linear dada por

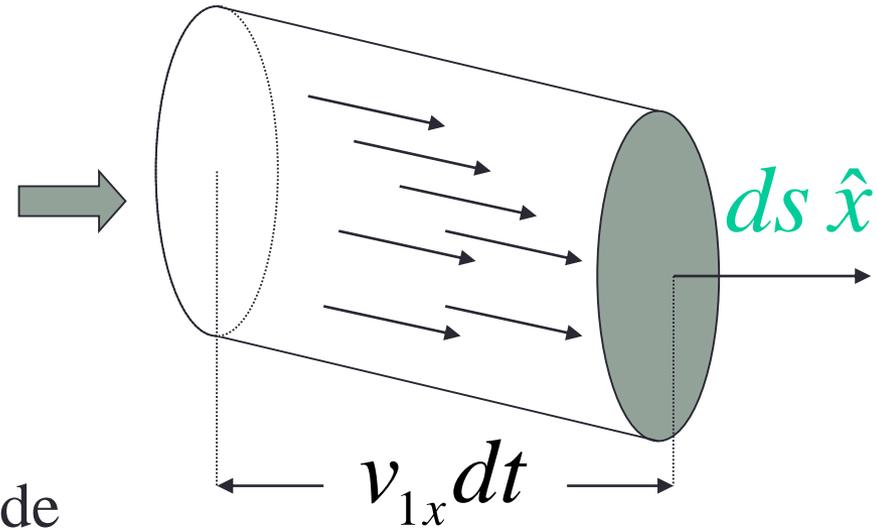


$$\Delta p_{1x} = -2mv_{1x}$$



$$dp_{1x} = 2n_1 m v_{1x}^2 ds dt$$

transferido para a área sombreada em dt



Teoria cinética da pressão

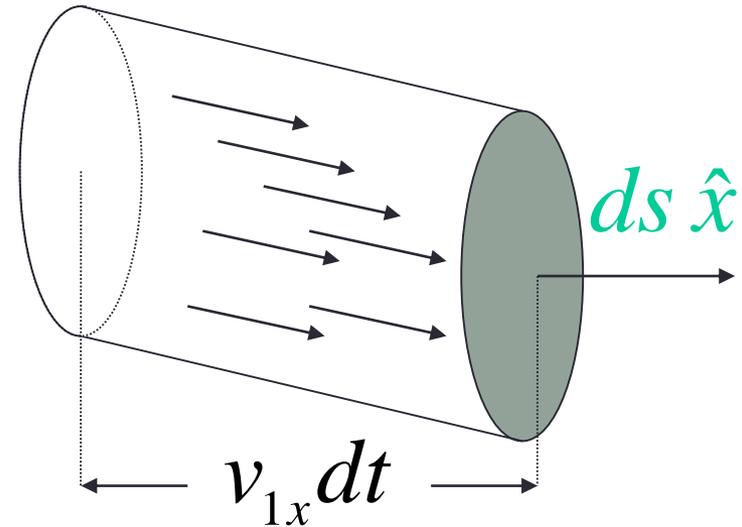
Momento linear total transferido para a área ds no intervalo de tempo dt

$$dp_T = \sum_{i|v_{ix}>0} 2n_i m v_{ix}^2 ds dt$$



Pressão

$$P = \frac{dF_x}{ds} = \frac{d}{ds} \left(\frac{dp_x}{dt} \right) = \sum_{i|v_{ix}>0} 2n_i m v_{ix}^2$$



Teoria cinética da pressão

Isotropia do espaço \longrightarrow
$$P = \sum_i n_i m v_{ix}^2$$

Velocidade quadrática média \longrightarrow
$$\langle v_x^2 \rangle = \frac{\sum_i n_i v_{ix}^2}{\sum_i n_i}$$

Isotropia do espaço \longrightarrow
$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{\langle v^2 \rangle}{3}$$

Teoria cinética da pressão

Pressão $\longrightarrow P = \frac{1}{3} \frac{N}{V} m \langle v^2 \rangle$

Energia cinética total média $\longrightarrow \langle K \rangle = \frac{1}{2} N m \langle v^2 \rangle$

Pressão $\longrightarrow P = \frac{2}{3} \frac{\langle K \rangle}{V}$

Temperatura e energia cinética média

Pressão



$$P = \frac{2}{3} \frac{\langle K \rangle}{V}$$

Gases ideais



$$PV = nRT$$

Energia cinética
média



$$\langle K \rangle = \frac{3}{2} nRT$$

Temperatura e energia cinética média

Energia cinética
média

$$\longrightarrow \langle K \rangle = \frac{3}{2} nRT$$

Energia cinética
média

$$\longrightarrow \langle K \rangle = \frac{3}{2} NkT$$

Constante de
Boltzmann

$$k = \frac{R}{N_A} = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J / K}$$

Temperatura e energia cinética média

A velocidade quadrática média

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad \longrightarrow \quad \frac{1}{2} N_A m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} RT$$

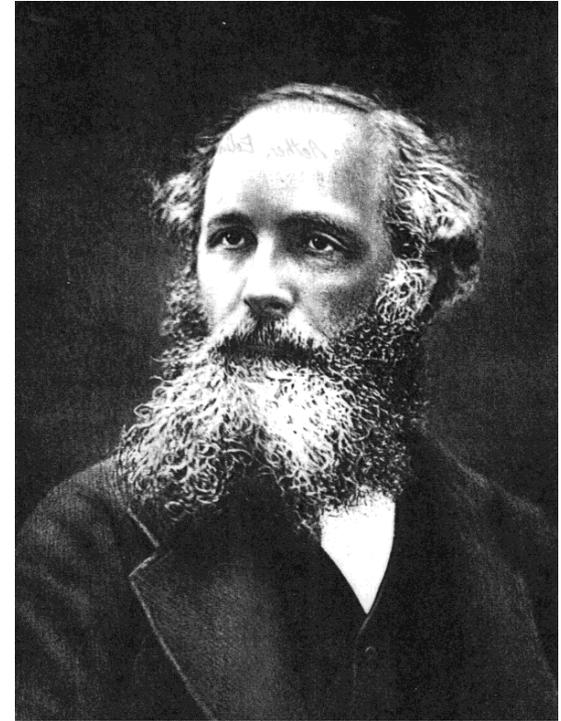
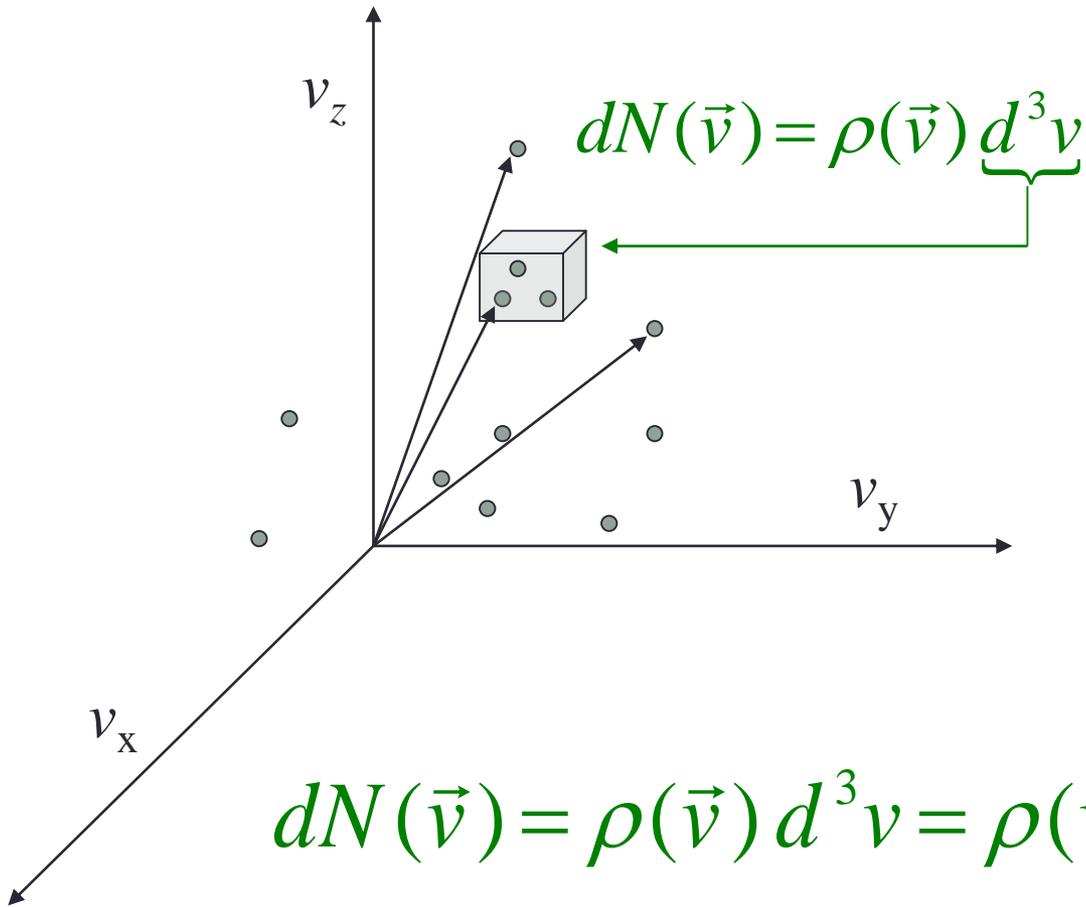


$$v_{rms} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3RT}{M_{mol}}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

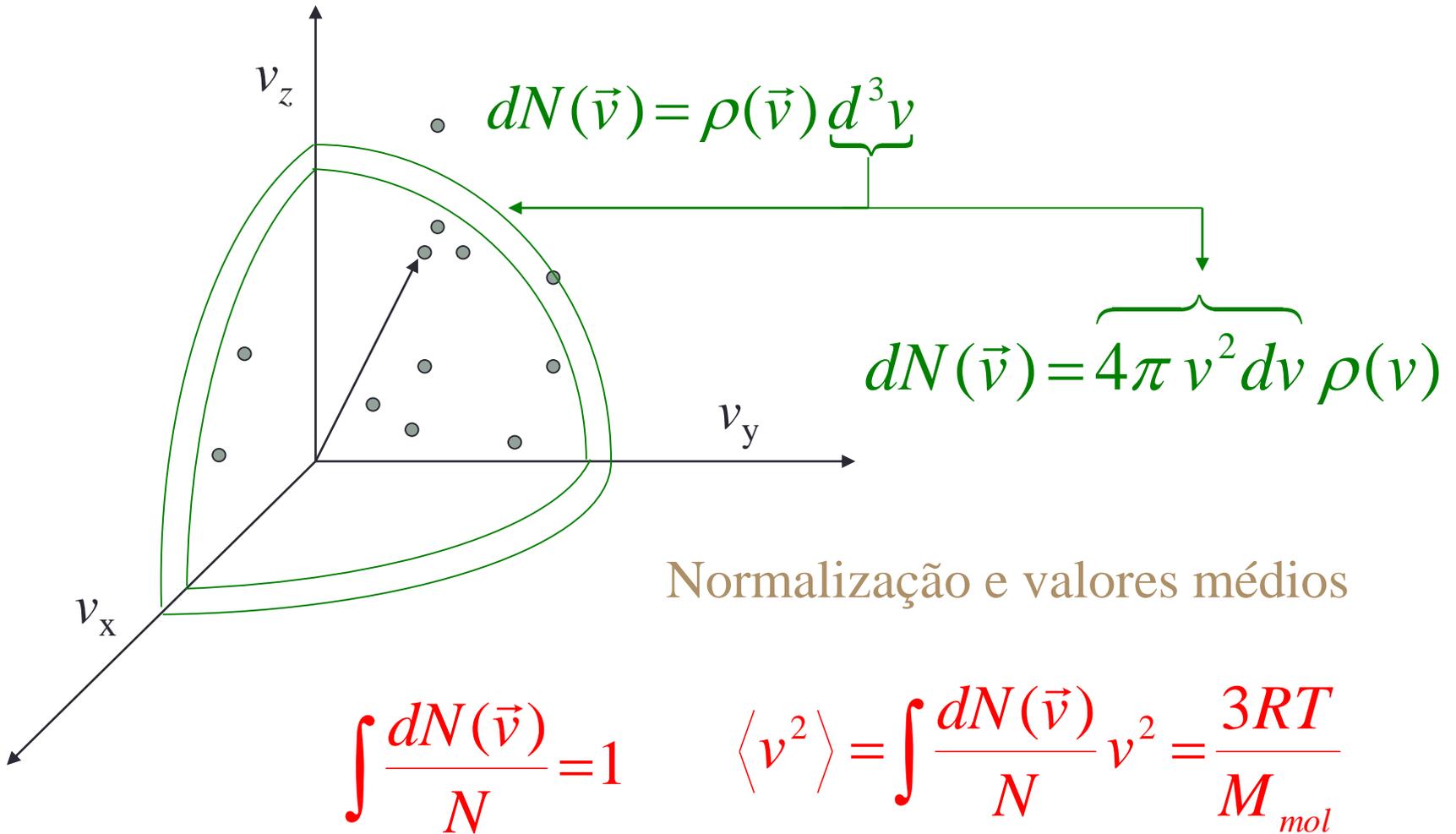
Velocidade quadrática média

GÁS	Massa Molar (10^{-3}kg/mol)	v_{rms} (m/s)
H ₂	2.02	1920
He	4.0	1370
H ₂ O (vapor)	18.0	645
N ₂	28.0	517
O ₂	32.0	438
CO ₂	44.0	412
SO ₂	64.1	342

Distribuição de Maxwell



Distribuição de Maxwell

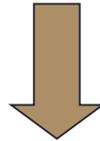


Distribuição de Maxwell

Pode-se mostrar que se

$$\rho(v) = A \exp(-Bv^2)$$

A normalização e o valor médio de v^2 nos permitem calcular A e B



$$P(v) = 4\pi \left(\frac{M_{mol}}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{M_{mol} v^2}{2RT}\right)$$

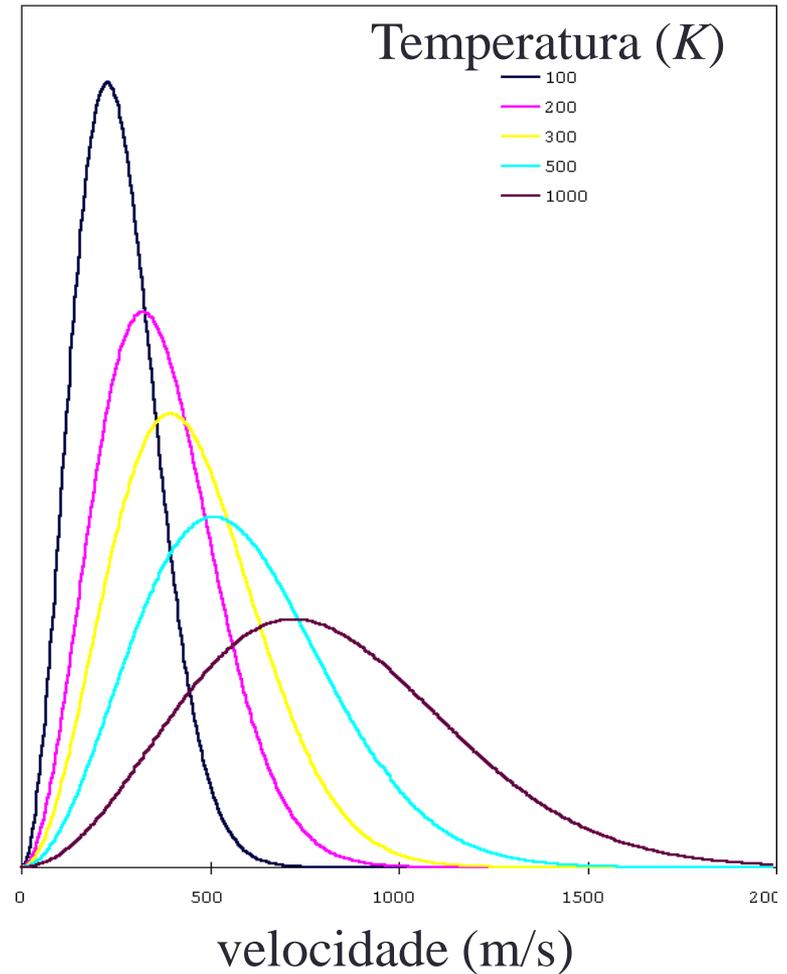
Distribuição de Maxwell

ou ainda

$$P(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right)$$

onde m é a massa da molécula componente do gás.

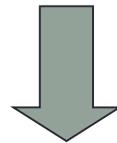
<http://www.falstad.com/gas/>



Energia interna do gás ideal e o calor específico molar

Gás ideal monoatômico

Energia interna $U =$ Energia cinética total média $\langle K \rangle$



$$U = \frac{3}{2} NkT$$

Energia interna do gás ideal e o calor específico molar

Para 1 mol do gás ideal monoatômico

$$U_{mol} = \frac{3}{2} RT$$

Mas

$$C_V = \frac{\partial U_{mol}}{\partial T}$$



$$C_V = \frac{3}{2} R$$

$$C_V = 2,98 \text{ cal} / \text{mol.K}$$

Capacidades térmicas molares dos gases ideais (temperatura ambiente)

Molécula	C_V (J/mol.K)
He	12,5
Ar	12,6
N ₂	20,7
O ₂	20,8
NH ₄	29,0
CO ₂	29,7

$$\left. \begin{array}{l} \text{He} \\ \text{Ar} \end{array} \right\} \approx \frac{3}{2} R = 12,5$$

Energia interna do gás ideal e o calor específico molar

Para 1 mol do gás ideal monoatômico temos que

$$C_P - C_V = R$$



$$C_P = \frac{5}{2} R$$

e

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{5}{3}$$

$$C_P = 4,97 \text{ cal} / \text{mol.K}$$

O teorema da equipartição de energia

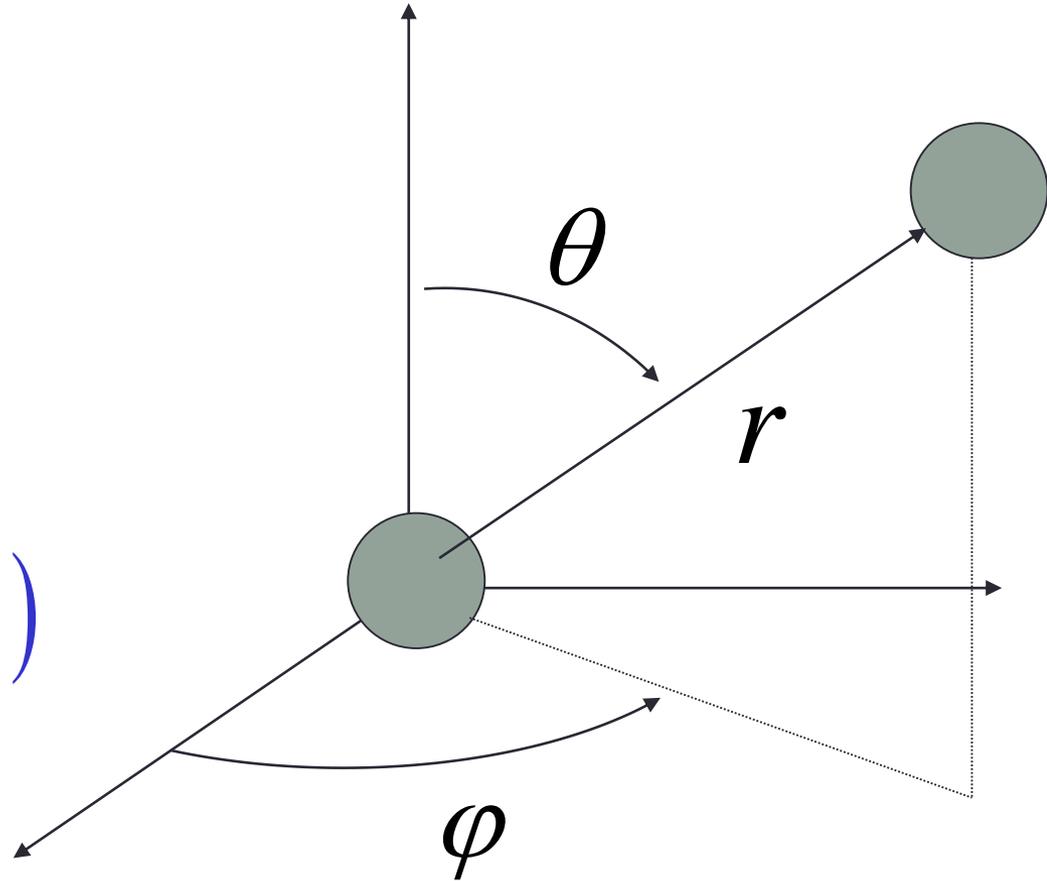
Gás ideal diatômico

3 graus de liberdade do movimento do centro de massa da molécula.

Energia de translação por molécula

$$E_t = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

3 termos quadráticos na energia



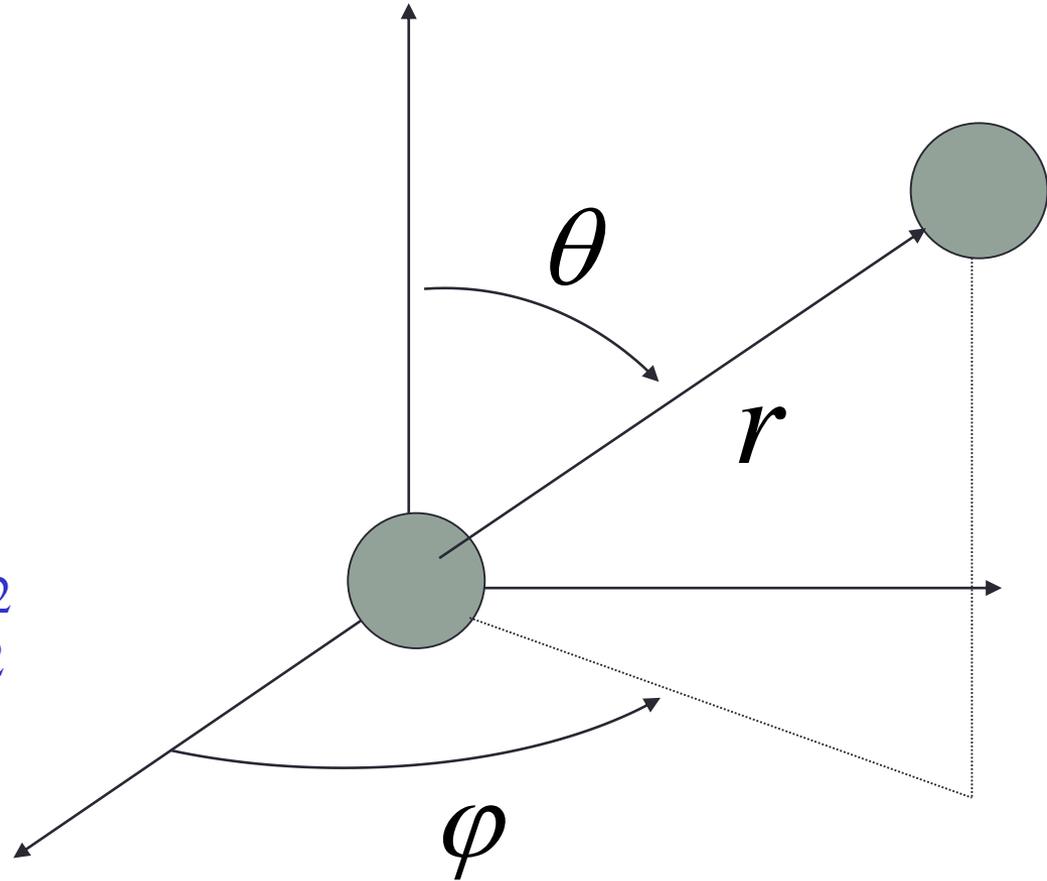
O teorema da equipartição de energia

Gás ideal diatômico

2 graus de liberdade
adicionais pelo movimento
de rotação da molécula.
Energia de rotação por
molécula

$$E_r = \frac{1}{2} I_1 \omega_1^2 + \frac{1}{2} I_2 \omega_2^2$$

2 termos quadráticos
na energia



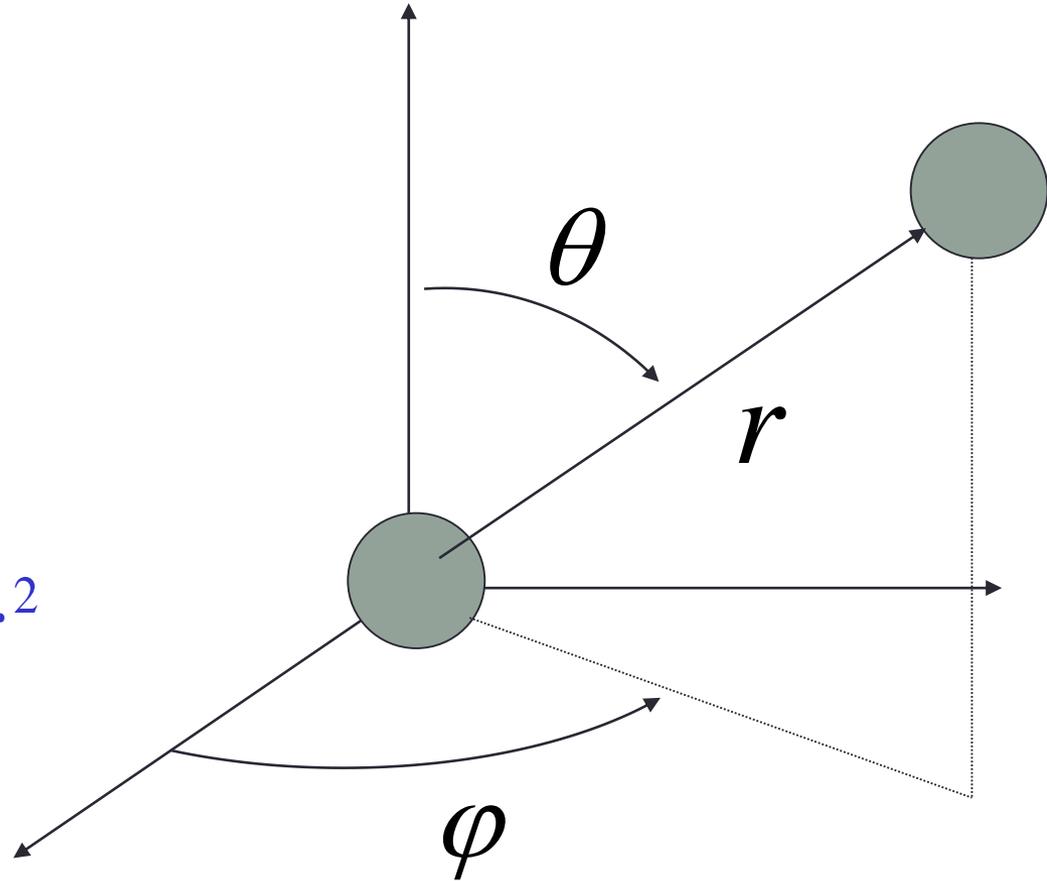
O teorema da equipartição de energia

Gás ideal diatômico

1 grau de liberdade adicional pelo movimento vibracional da molécula.
Energia de vibração por molécula

$$E_v = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{1}{2} \mu \omega^2 r^2$$

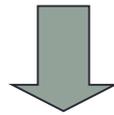
2 termos quadráticos na energia



O teorema da equipartição de energia

Cada termo quadrático na expressão da energia contribui para a energia média por molécula com

$$\frac{1}{2}kT$$



Molécula diatômica

$$\langle E_t \rangle = \frac{3}{2}kT \quad \langle E_r \rangle = kT \quad \langle E_v \rangle = kT$$

O calor específico molar

Gás ideal no caso geral tem q termos quadráticos na energia



$$U_{mol}(T) = \frac{1}{2} qRT$$



$$C_V = \frac{q}{2} R, \quad C_P = \frac{q+2}{2} R, \quad \gamma = \frac{q+2}{q}$$

O calor específico molar

Moléculas diatômicas rígidas



$$C_V = \frac{5}{2} R$$

Moléculas diatômicas com vibração



$$C_V = \frac{7}{2} R$$

Moléculas poliatômicas possuem
vários modos vibracionais além
de mais um rotacional



$$C_V \geq 3R$$

Capacidades térmicas molares dos gases ideais (temperatura ambiente)

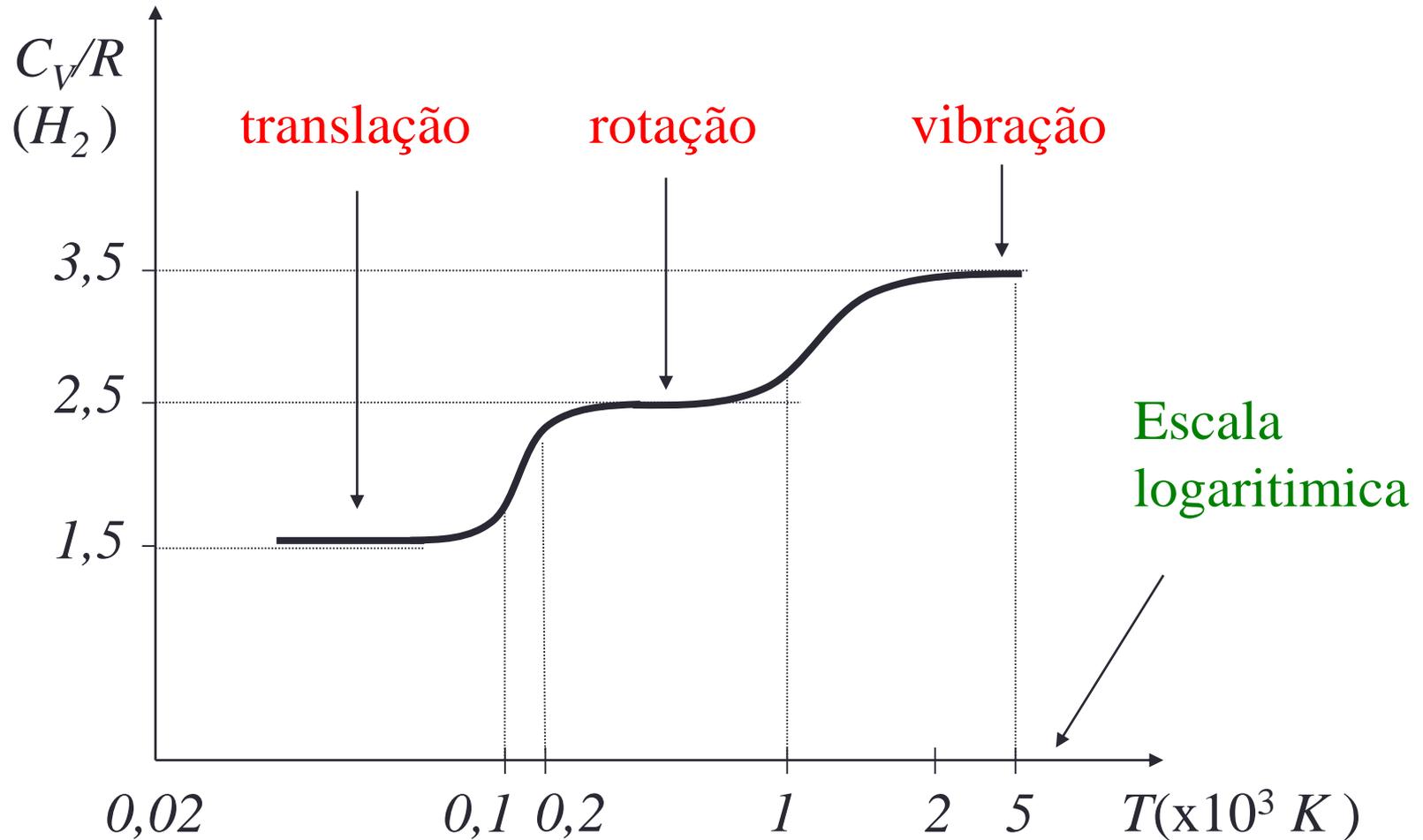
Molécula	C_V (J/mol.K)
He	12,5
Ar	12,6
N ₂	20,7
O ₂	20,8
NH ₄	29,0
CO ₂	29,7

$$\left. \begin{array}{l} \text{He} \\ \text{Ar} \end{array} \right\} \approx \frac{3}{2} R = 12,5$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{N}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right\} \approx \frac{5}{2} R = 20,8$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4 \\ \text{CO}_2 \end{array} \right\} > 3R = 24,9$$

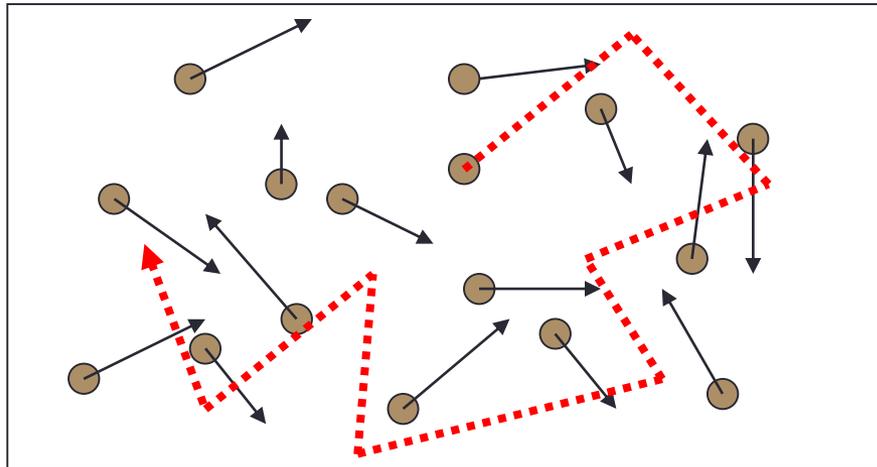
Capacidades térmicas molares dos gases ideais



Explicação do comportamento de C_V : **quantização da energia**

O caminho livre médio

O movimento das moléculas componentes de um gás ideal é completamente aleatório; o gás não é perfeitamente ideal devido a colisões entre as moléculas

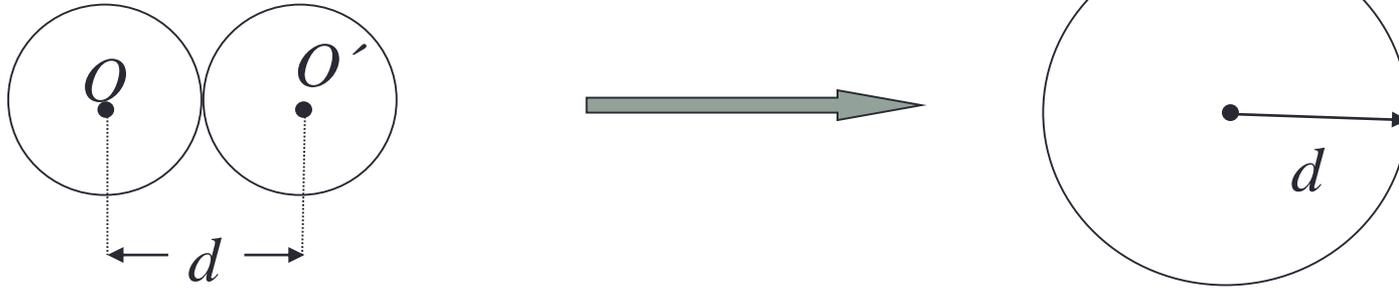


Qual é a distância média entre as colisões?

Caminho livre médio

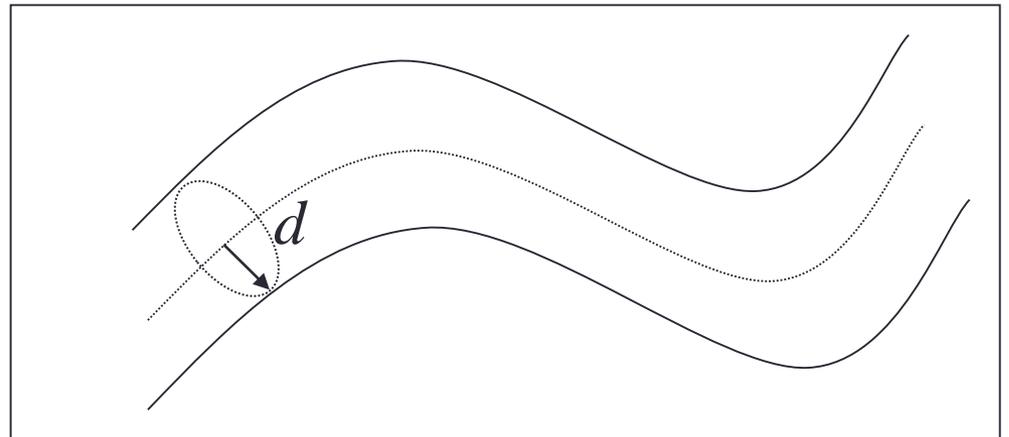
O caminho livre médio

O volume de exclusão v_0



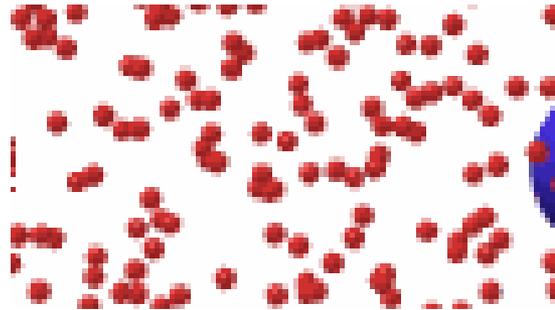
$$\frac{4}{3}\pi d^3 = 8 \frac{4}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = 8v_0$$

A trajetória do volume de exclusão



O caminho livre médio

O volume de exclusão vê as demais partículas como massas pontuais

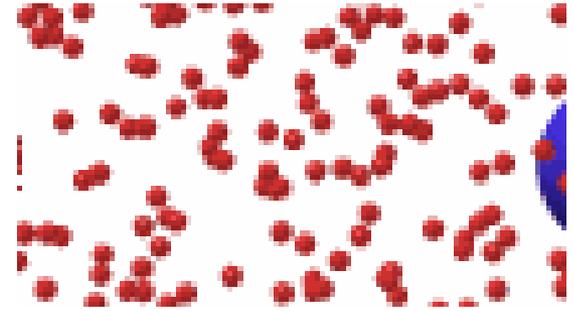


Seção transversal do tubo percorrido pelo volume de exclusão

$$\sigma = \pi d^2$$

Em t o volume varrido será $V_t = \sigma \underbrace{\bar{v} t}_{\text{Espaço percorrido pelo centro da esfera}}$

O caminho livre médio



Número médio de colisões sofridas

$$\frac{N}{V} V_t = \frac{N}{V} \sigma \bar{v} t$$

Frequência média de colisões sofridas

$$\bar{f} = \frac{N}{V} \sigma \bar{v}$$

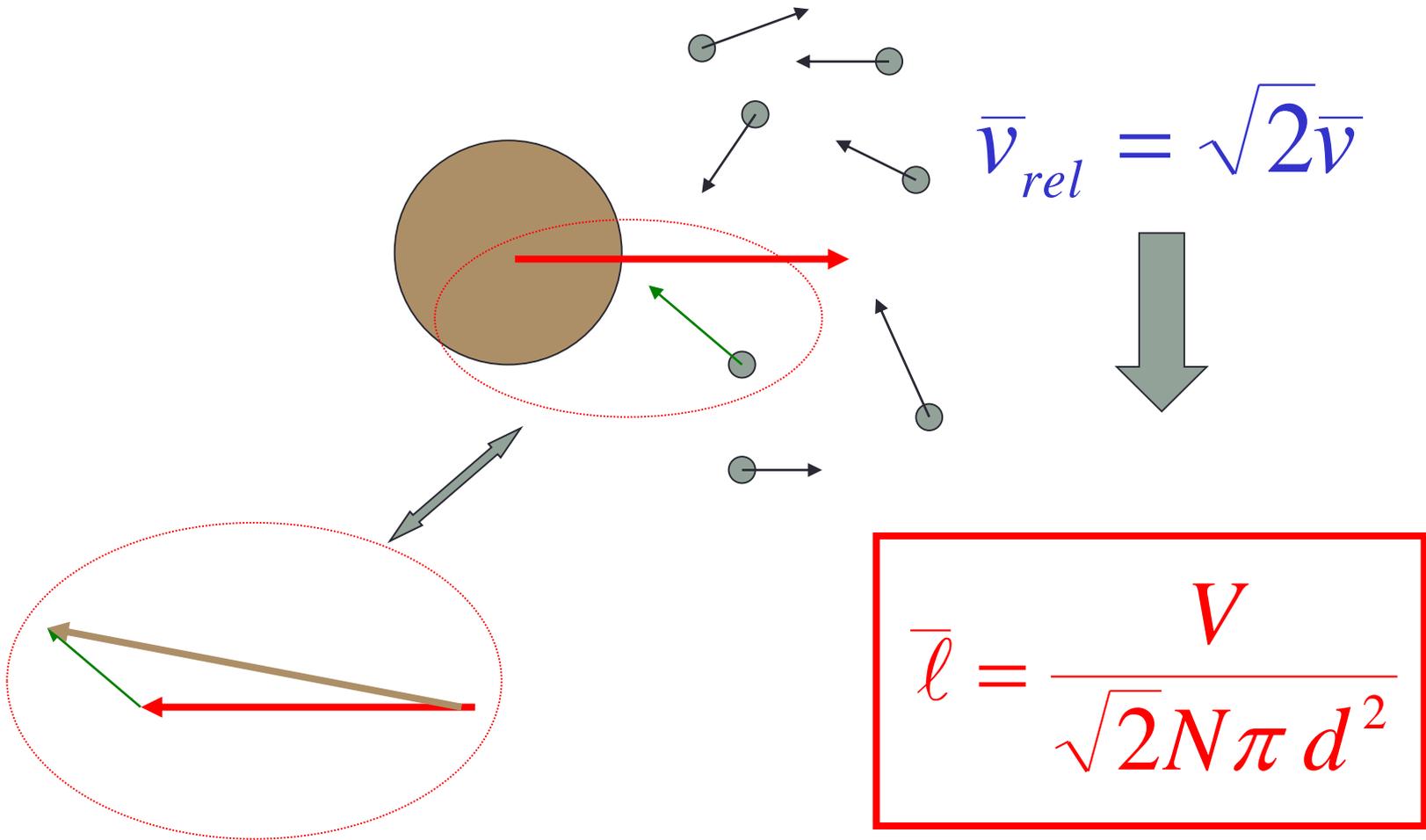


Caminho livre médio

$$\bar{\ell} = \frac{\bar{v}}{\bar{f}} = \frac{V}{N\sigma} = \frac{V}{N\pi d^2}$$

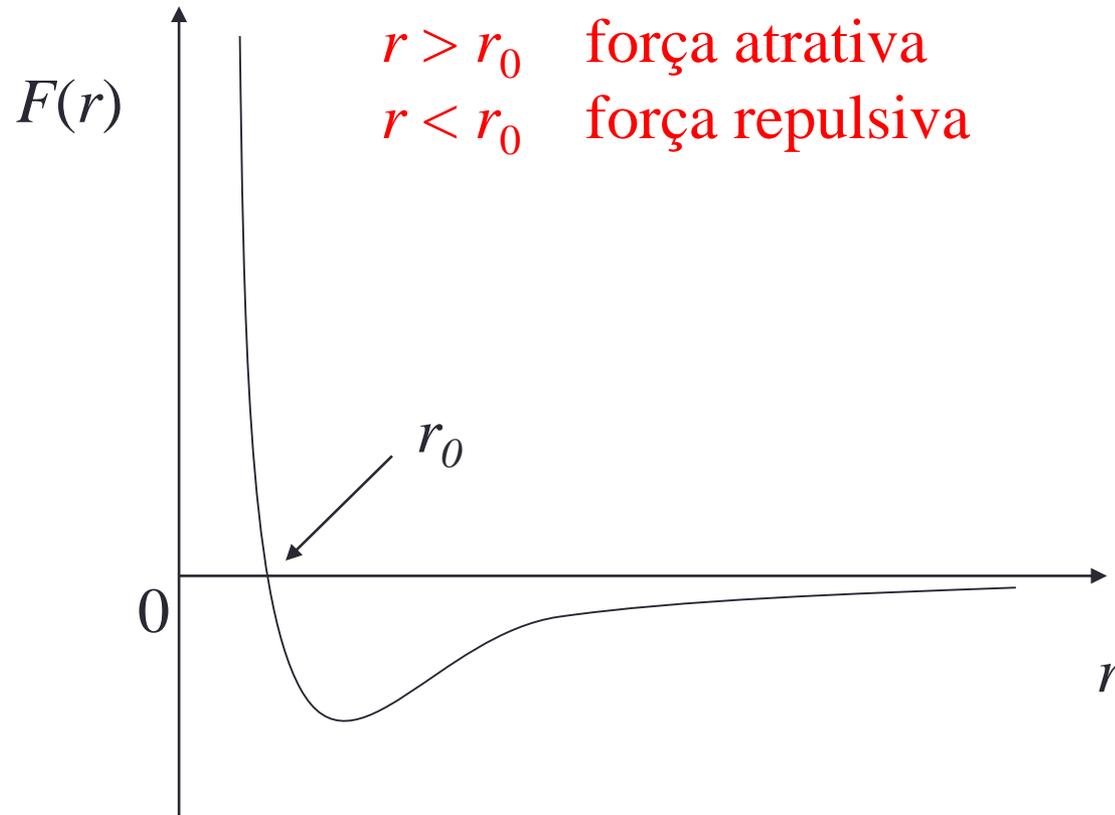
O caminho livre médio

Correção devida à velocidade relativa



Gases reais: van der Waals

Interações entre as moléculas num gás real são importantes



Gases reais: van der Waals

$$\left(P + \underbrace{\frac{n^2 a}{V^2}} \right) \left(V - \underbrace{nb} \right) = nRT$$

Correção devida ao volume de exclusão de cada molécula

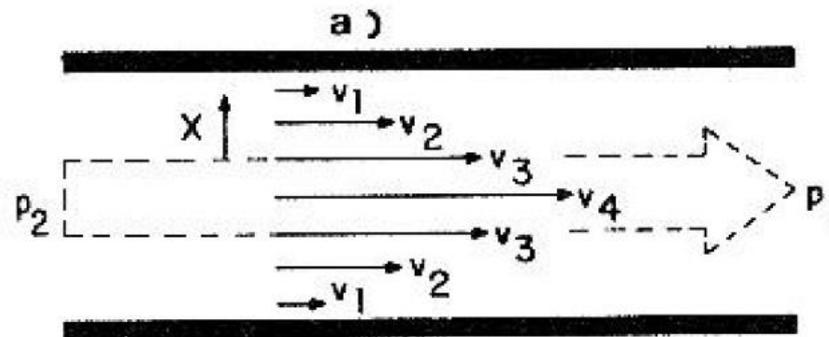
Correção devida à interação entre as moléculas do gás

Fluxo e escoamento de gases

- O escoamento é provocado por um gradiente na pressão ou temperatura. Mesmo um pequeno gradiente na pressão faz com que o gás flua da região de alta para a de baixa pressão;
- Um dos aspectos importantes do fluxo de gases é que seu comportamento varia consideravelmente, dependendo da pressão e da geometria da câmara ou da tubulação em que o mesmo está se movendo.

Fluxo viscoso

- A pressões altas o livre caminho médio l é curto, portanto, o comportamento das moléculas é regido pelas colisões com outras moléculas do gás.
- Em fluxos de gás deste tipo, as moléculas movem como um jato.
- O regime de escoamento de gases deste tipo são chamados de fluxo viscoso e podem ser de dois tipos:

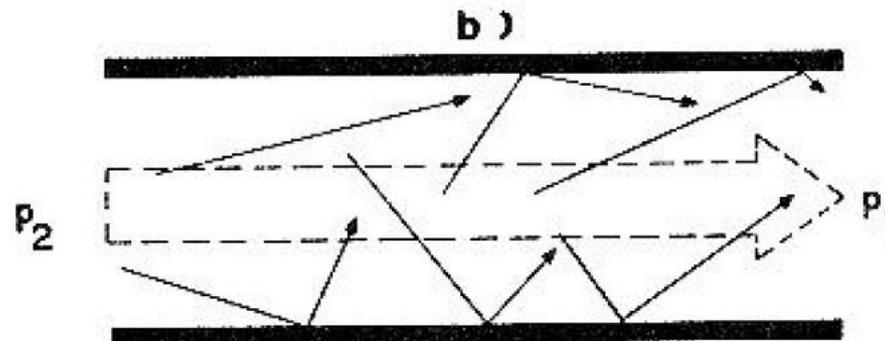


Fluxo viscoso

- Viscoso laminar: quando as camadas de fluxo forem paralelas;
- Viscoso turbulento: quando a velocidade do gás é alta, as camadas de fluxo não são mais paralelas, havendo a formação de bolsões de baixa pressão entre as camadas.

Fluxo molecular

- A pressões baixas, os livres caminhos médios podem ser bastante longos e as colisões das moléculas são quase que exclusivamente com as paredes da câmara ou do tubo e não entre si;
- Os movimentos das moléculas são independentes, ao contrário do caso de fluxo viscoso, quando há movimento coletivo;
- Fluxos deste tipo são chamados de fluxo molecular;

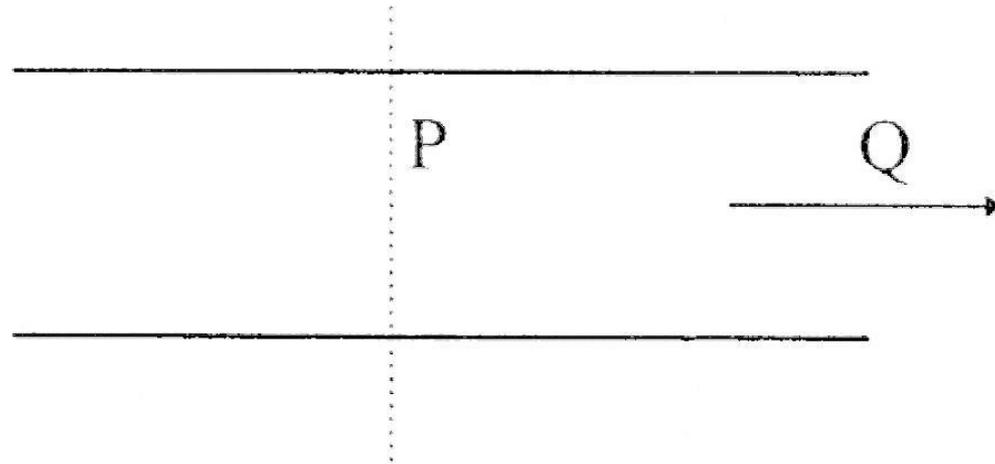


Fluxo e escoamento de gases

- Em geral, temos que :
- Fluxo viscoso: quando a dimensão D da câmara de vácuo ou diâmetro do tubo em que o gás está fluindo for maior do que o livre caminho médio: $D \gg \lambda$;
- Regime de escoamento molecular quando: ($\lambda \gg D$).
- Para pressões tais que: $\lambda \sim D$ o escoamento é chamado de regime intermediário, e a frequência de colisões molécula-molécula são da mesma ordem que a frequência de colisões das moléculas com as paredes do tubo.

Velocidade de bombeamento e corrente molecular

- O escoamento se processa na direção indicada pela seta. Seja P a pressão numa seção transversal da tubulação. Por essa seção escoa um certo volume δV do gás no intervalo de tempo δt .



Velocidade de bombeamento e corrente molecular

- Chamamos de velocidade de bombeamento S :

$$S = \frac{\delta V}{\delta t} \quad (l/s)$$

- A corrente molecular do gás é dada por:

$$Q = P.S \quad (torr.l/s)$$

$$Q = P \frac{\delta V}{\delta t} \quad (torr.l/s)$$

Velocidade de bombeamento e corrente molecular

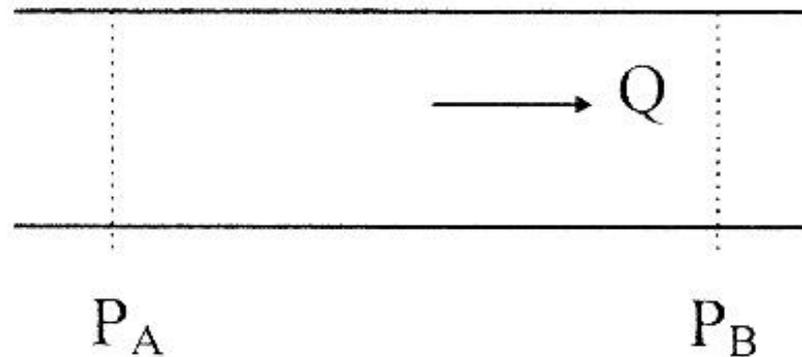
- Se $T = \text{constante}$; Q pode ser equacionado em função do número de moléculas δN que atravessam a seção do tubo no intervalo de tempo δt ;
- Derivando a equação de estado de um gás ideal em relação ao tempo temos:

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

- No regime estacionário P independe do tempo então:

$$P \frac{dV}{dt} = Q = kT \frac{dN}{dt}$$

Condutância de um tubo



- Se no tubo mostrado na figura acima 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.

Condutância de um tubo

- Fazendo uma analogia com o fluxo de corrente elétrica num condutor, temos a definição da condutância do tubo limitado pelos dois planos A e B:

$$C_{AB} = \frac{Q}{P_A - P_b} \quad (l/s)$$

$$Z_{AB} = \frac{1}{C_{AB}} \quad (s/l)$$

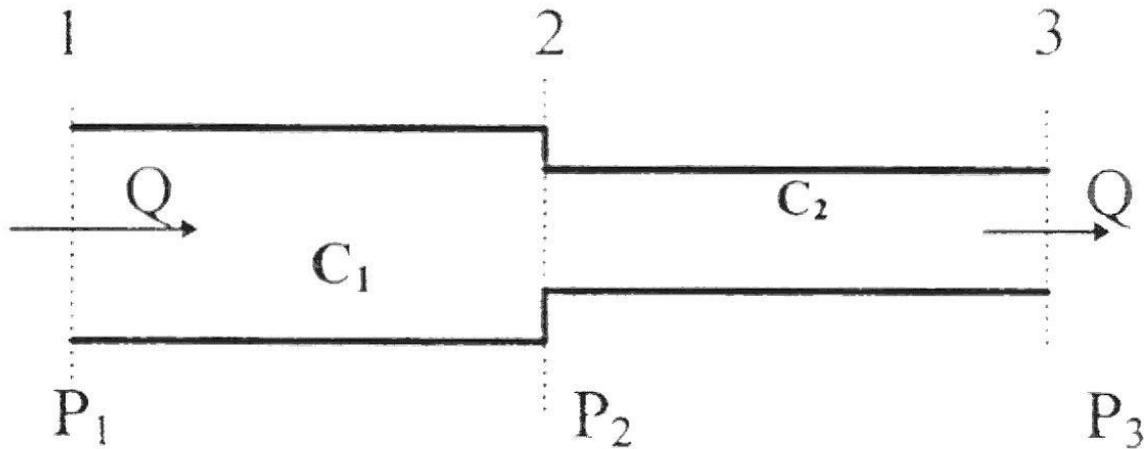
- Sendo Z a impedância, que está associado com a dificuldade (resistência) oferecida pelo tubo à passagem do gás;
- Quanto mais fino for um tubo maior será a dificuldade de passagem do gás e portanto maior a sua impedância;

Condutância de um tubo

- Conservação da corrente molecular: 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 corrente, 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.
- Enquanto Q é constante, os valores de S e P variam de ponto para ponto ao longo do comprimento de uma tubulação.

Condutância em série

- Na figura acima, se C_1 e C_2 são as condutâncias dos dois tubos conectados em série:



Condutância em série

$$P_1 - P_2 = Q/C_1 \quad \text{e} \quad P_2 - P_3 = Q/C_2$$

- Somando as duas equações:

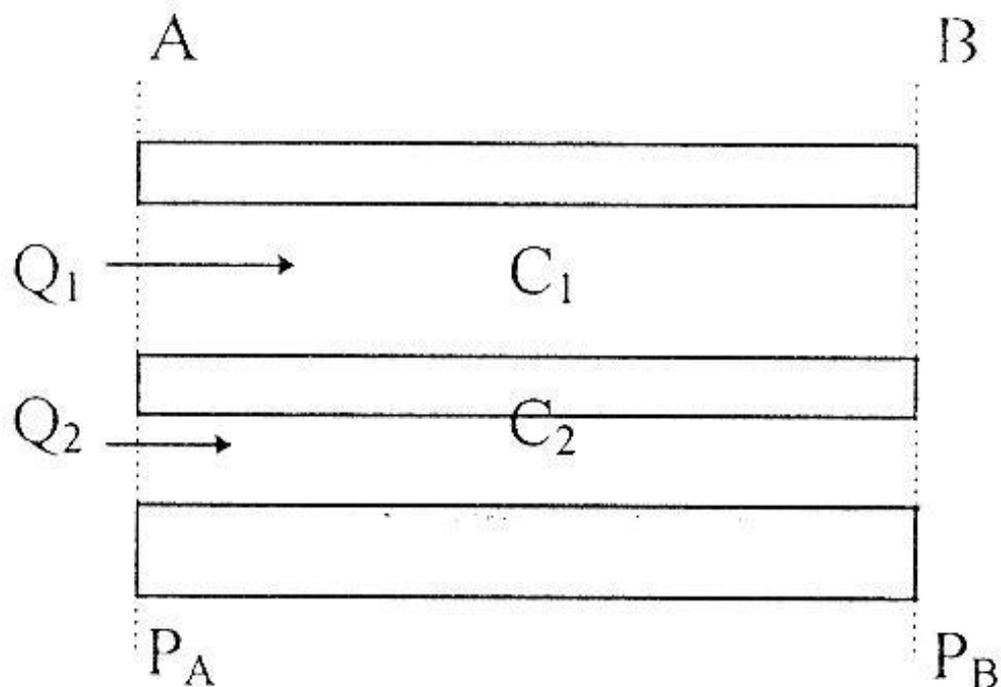
$$P_1 - P_3 = Q[(1/C_1) + (1/C_2)] = Q/C_{\text{tot}}$$

- Somando as duas equações:

$$1/C_{\text{tot}} = 1/C_1 + 1/C_2$$

Condutância em paralelo

- Se C_1 e C_2 são as condutâncias dos dois tubos associados em paralelo e P_A e P_B são as pressões nos planos A e B, tomando cada tubo em separado temos:



Condutância em paralelo

- Para essa configuração:

$$C_1 = Q_1/(P_A - P_B) \quad \text{e} \quad C_2 = Q_2/(P_A - P_B)$$

$$C_1 + C_2 = (Q_1 + Q_2)/(P_A - P_B)$$

- Para a associação:

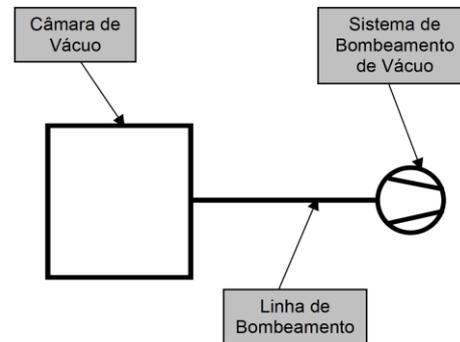
$$C_{\text{tot}} = Q_{\text{tot}}/(P_A - P_B)$$

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

Bombeamento: Variação de P com o tempo.

- Se $T = \text{constante}$; Q pode ser equacionado em função do número de moléculas δN que atravessam a seção do tubo no intervalo de tempo δt ;
- Derivando a equação de estado de um gás ideal em relação ao tempo temos:

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



$$\frac{dV}{dt} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{dN}{dt} = - \left(\frac{dN}{dt} \right)_B + - \left(\frac{dN}{dt} \right)_D + - \left(\frac{dN}{dt} \right)_V + - \left(\frac{dN}{dt} \right)_d \quad (2)$$

- Em que o índice B se refere ao número de moléculas bombeadas por unidade de tempo (taxa de bombeamento), D se refere a taxa de degaseificação, V se refere a vazamentos e d se refere a difusão.

Bombeamento: Variação de P com o tempo.

De (1) e (2) temos:

$$V\left(\frac{dP}{dt}\right) = -kT\left(\frac{dN}{dt}\right)_B + kT\left(\frac{dN}{dt}\right)_D + kT\left(\frac{dN}{dt}\right)_V + kT\left(\frac{dN}{dt}\right)_d \quad \text{ou}$$

$$V\left(\frac{dP}{dt}\right) = -Q_B + Q_D + Q_V + Q_d$$

No equilíbrio P é constante, então:

$$Q_B = Q_D + Q_v + Q_d \quad \text{e}$$

$$P_{eq} = \frac{Q_D + Q_v + Q_d}{S}$$

Bombeamento: Variação de P com o tempo.

Assim, temos:

$$V \left(\frac{dP}{dt} \right) = PS + P_{eq} S$$

Se $S = \text{cte}$, podemos integrar facilmente essa equação:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{(P_{eq} - P)} = \left(\frac{S}{V} \right) \int_0^t dt$$

Bombeamento: Variação de P com o tempo.

$$P - P_{eq} = (P_0 - P_{eq})e^{-\left(\frac{S}{V}\right)t}$$

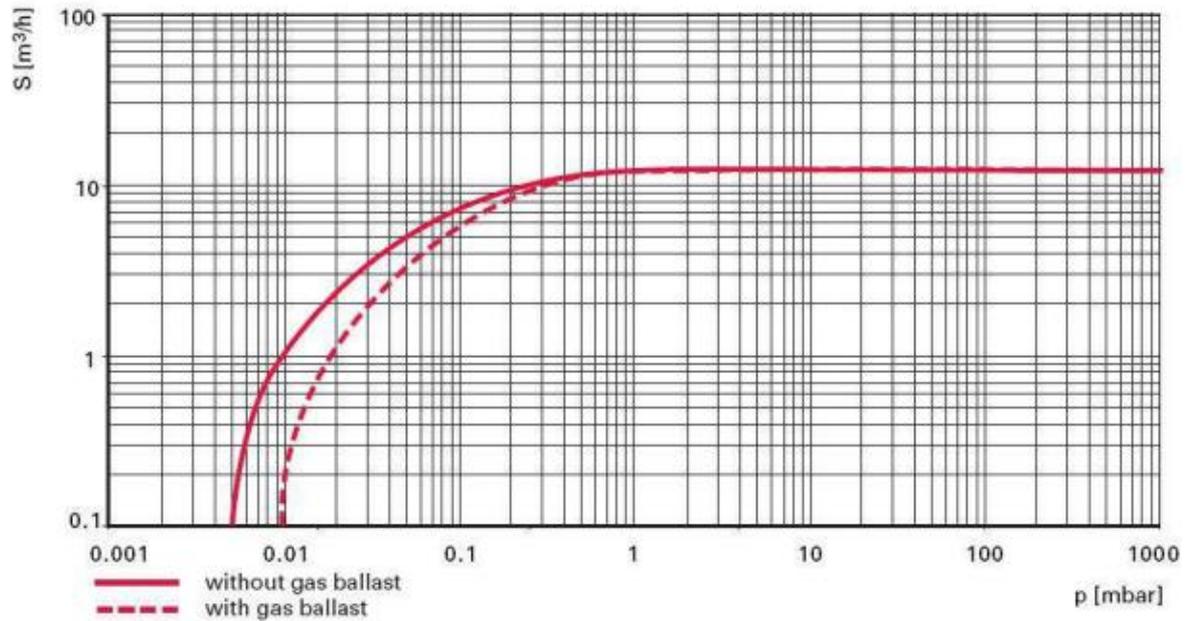
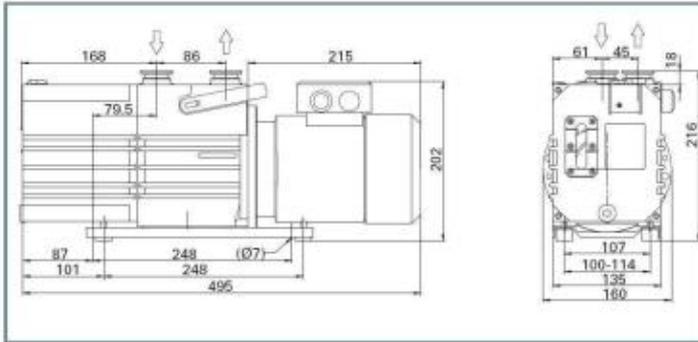
Se $P_0 \gg P_{eq}$, o que é geralmente o caso, teremos finalmente

$$P = P_0 e^{-\left(\frac{S}{V}\right)t} + P_{eq} \quad (12)$$

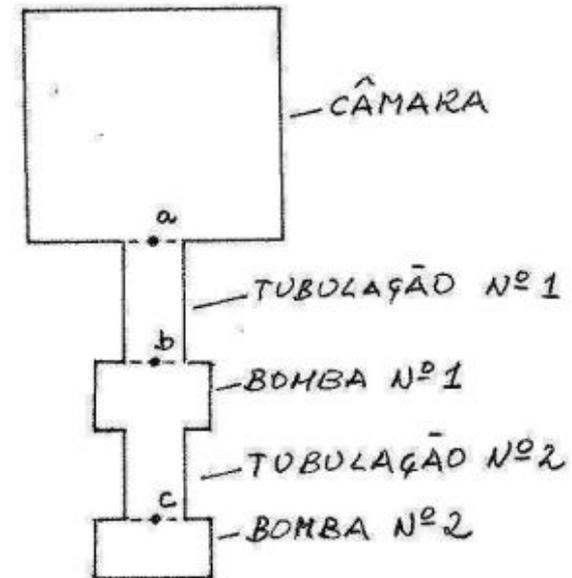
Encontramos então que a pressão na câmara depende exponencialmente do tempo. Para valores de t muito grandes, $P \approx P_{eq}$. Um gráfico semi-logaritmico de $(P - P_{eq})$ vs. t será uma reta e o valor de S poderá ser deduzido de seu coeficiente angular. Entretanto não deve ser esquecido que a equação (2) é válida somente se $S = \text{cte}$. S não é geralmente constante mas depende da pressão. Mesmo assim, o gráfico $(P - P_{eq})$ vs. t pode ser útil para determinar os valores de S nos intervalos de pressão em que o mesmo for aproximadamente constante.

Bombas de vacío

Dimensions



Sistema de Bombeamento: Descrição



- Se C_1 e C_2 são as condutâncias dos dois tubos, conhecendo-se o valor de C_1 e S_b pode-se determinar S_a na boca da câmara:

Sistema de Bombeamento: Descrição

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

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

$$S_A = \frac{S_B C_{AB}}{S_B + C_{AB}}$$

(13)

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE MOLÉCULAS EM VÁCUO

Adsorção é processo de acúmulo de um ou mais constituintes de um fluido sobre superfícies sólidas sem incorporação no volume.

Os constituintes que se aderem à superfície são chamados **adsorvatos**, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é o **adsorvente**. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada **dessorção**.

O primeiro passo de qualquer interação com a superfície é a **adsorção** que tipicamente podemos especificar como o acúmulo de átomos ou moléculas (na superfície ou através dela).

Podemos ainda tentar separar em duas categorias:

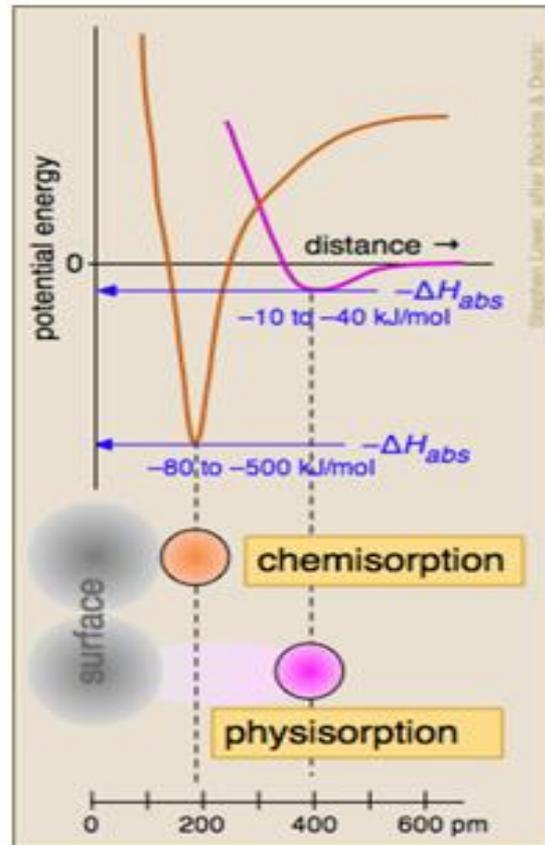
Fisissorção: Envolve interações fracas de polarização do adsorbato e da superfície sem transferência de carga ou modificações da superfície.

Quimissorção: Envolve a formação de ligações químicas entre o substrato e o adsorbato (ou partes deles se for uma interação dissociativa).

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO DE MOLÉCULAS EM VÁCUO

Adsorção é processo de acúmulo de um ou mais constituintes de um fluido sobre superfícies sólidas sem incorporação no volume.

Os constituintes que se aderem à superfície são chamados **adsorvatos**, enquanto que a fase sólida que retém o adsorvato é o **adsorvente**. A remoção das substâncias a partir da superfície é chamada dessorção.



TAXA DE ADSORÇÃO



A razão na qual um gás é adsorvido numa superfície é dada pela taxa de adsorção:

$$\frac{dN}{dT} = sv \text{ em que } s \text{ é a propabilidade de adesão e } v \text{ é a densidade de impacto moleculares}$$

TAXA DE DESSORÇÃO

$$\frac{dN}{dT} = \frac{N}{\bar{t}} \text{ em que } N \text{ é número de moléculas adorvidas por unidade de área e}$$

\bar{t} é o tempo médio de permanência

Comparação Adsorção Física/ Adsorção Química

	Adsorção Física	Adsorção Química
1	Devido à flutuações de polarização/ forças de van der Waals.	Ligação química
2	Reversível	Irreversível
3	Não específica	Específica
4	Entalpia de adsorção é baixa (< 30 KJ/mol)	Entalpia de adsorção é alta (> 100KJ/mol)
5	Gases facilmente liquefeitos (N ₂ , NH ₃ , etc) são facilmente adsorvidos	Gases que formam compostos com o substrato tipicamente fazem quimissorção diretamente.
6	Decresce com o aumento da temperatura	É favorecido com o aumento da temperatura
7	É favorecido com a diminuição da temperatura	Baixa temperatura pode inibir o processo.
8	É favorecido com alta pressão e a diminuição da pressão causa dessorção.	É favorecido com alta pressão, mas a diminuição da pressão não causa dessorção
9	Crescimento de multicamadas	Somente camadas uni moleculares são formadas (exemplo: Gr/Ir(111), envenenamento da superfície.
10	Não necessita energia de ativação	Tipicamente necessita energia de ativação → Item 6.
11	É instantânea	Tipicamente um processo mais lento.

Agradecimentos a Prof. Abner Siervo.

ADSORÇÃO E DESSORÇÃO EM ZEOLITAS

Mainly two process are responsible for the H₂O purification in the molecular sieve:

- 3-site adsorption due to cage structure and fractal characteristics, forming water clusters
- Cation exchange with H₃O⁺ molecules

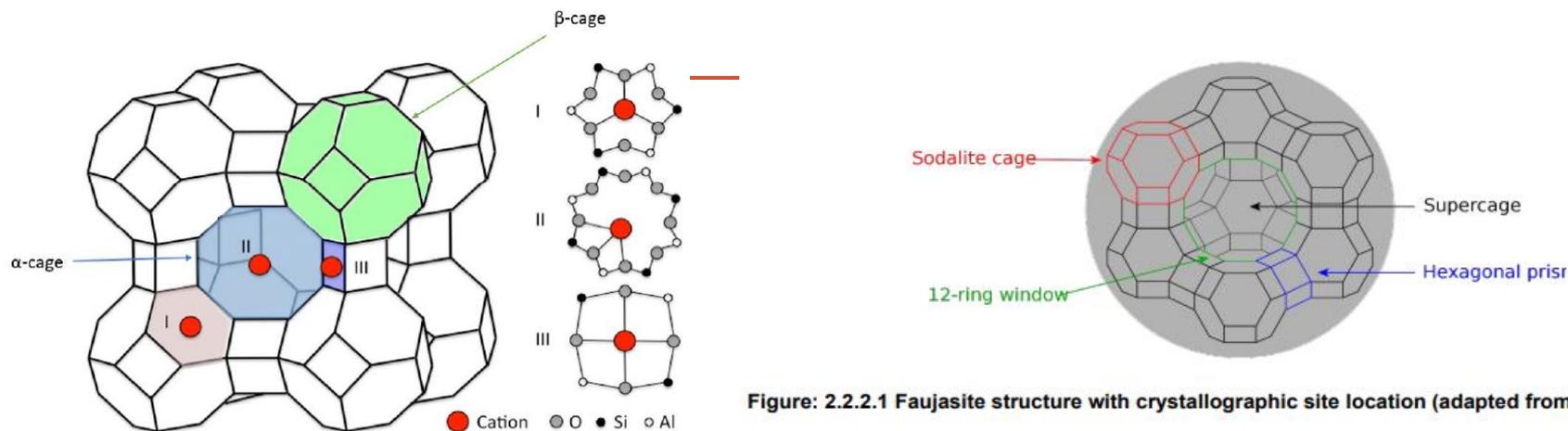


Figure: 2.2.2.1 Faujasite structure with crystallographic site location (adapted from Breck,1974).

Tatlier, M., Munz, G., & Henninger, S. K. (2018). Relation of water adsorption capacities of zeolites with their structural properties. *Microporous and mesoporous materials*, 264, 70-75.

Amber, I., & Sanusi, Y. S. (2012). Experimental determination of the adsorption capacity of synthetic Zeolite A/water pair for solar cooling applications. *Journal of mechanical Engineering Research*, 4(4), 142-147.

Lin, Ronghong, et al. "Isotherms for water adsorption on molecular sieve 3A: influence of cation composition." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.42 (2015): 10442-10448.

Andreas ES, Warecks G, Derewinski M, Lercher JA (1989). Adsorption of water on ZSM5 Zeolites. *Am. Chem. Society. J. Phys. Chem.*



PROJECT – CRYOFERMILAB

CATION SUBSTITUTION AND AL SENSITIVITY



- ▶ Decreasing Si/Al ratio increases hydrophilicity;
- ▶ Smaller ions tend to allow more room for adsorbate;
- ▶ Sites with a more acidic character have increased adsorption capacity;
 - ▶ Li⁺ could be a good route
 - ▶ K⁺ works best in low pressure regime
 - ▶ Na⁺ performs better at higher pressure

Table 3. Cation distribution and adsorbed water molecule distribution and accumulated weight percentage.

Adsorption sites	α cage			β cage	
	Site III	Site II	Site I		
K-A (3A)	Cation distribution ²⁰	1 K ⁺	3 K ⁺	8 K ⁺	0
	H ₂ O/unit cell ²⁰	1	3	12	8
	Accumulated H ₂ O wt% ^a	0.9	3.8	15.2	22.8
Na-A (4A)	Cation distribution ²⁰	1 Na ⁺	3 Na ⁺	8 Na ⁺	0
	H ₂ O/unit cell ¹⁷	1	3	20	4
	Accumulated H ₂ O wt% ^a	1.0	4.2	25.4	29.6
KNa-A (UOP 3A)	Cation distribution ^b	1 K ⁺	3 K ⁺	1 K ⁺ , 7 Na ⁺	0
	H ₂ O/unit cell ^b	1	3	12-20	4-8
	Accumulated H ₂ O wt% ^b	1	4	15-25	23-30

^aTheoretical calculation. ^bData proposed in this work based on data for K-A and Na-A in this table.

Lin, Ronghong, et al. "Isotherms for water adsorption on molecular sieve 3A: influence of cation composition." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 54.42 (2015): 10442-10448.

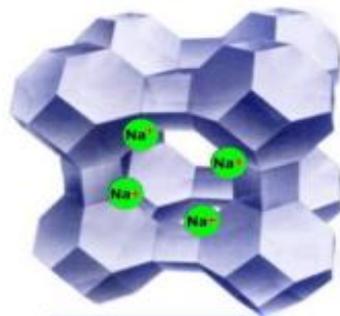
Andreas ES, Warecks G, Derewinski M, Lercher JA (1989). Adsorption of water on ZSM5 Zeolites. *Am. Chem. Society. J. Phys. Chem.*

Koh, K. O., & Shik, J. M. (1985). Theoretical study of ionic selectivities and adsorption of water in zeolite A. *Zeolites*, 5(5), 313-316.

PROJECT – CRYOFERMILAB ZEOLITE ADSORPTION PROCESSES

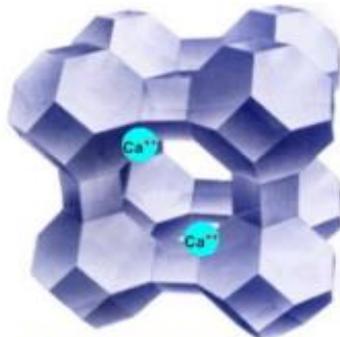


Si/Al=1 and the lattice length of 24.55 Å.



Zeolite 4A

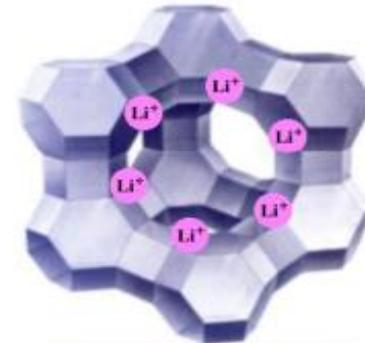
(a)



Zeolite 5A

(b)

Fig. 1: LTA structure its pore diameter: (a) Zeolite 4 A (0.42 nm) and (b) Zeolite 5 A (0.50 nm).



Faujasite LiX

Fig.2 LiFAU structure and its pore diameter(0.75 nm).

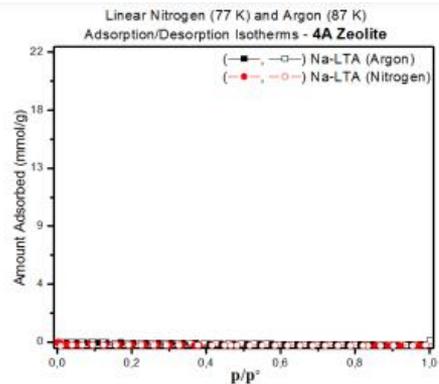
The molecular formula of this zeolite is $\text{Li}_{87}\text{Al}_{96}\text{Si}_{96}\text{O}_{384}$ with a Si/Al atomic ratio of 1 and the lattice length of 24.55 Å.

3. EXPERIMENTAL

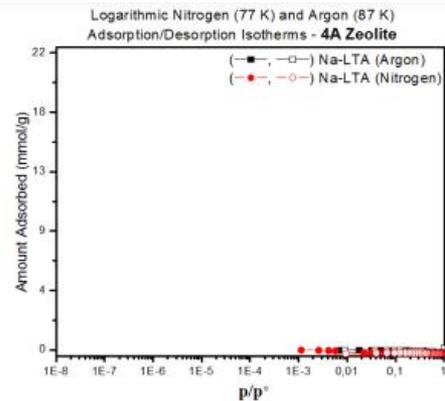
3.1 Zeolites Samples

The zeolite samples tested as adsorbent were a commercial Molecular Sieves 4A (Na-LTA Sigma-Aldrich), 5A (Ca -LTA, Sigma-Aldrich) and LiX (Li-FAU, Clariant) all of them in powder form.

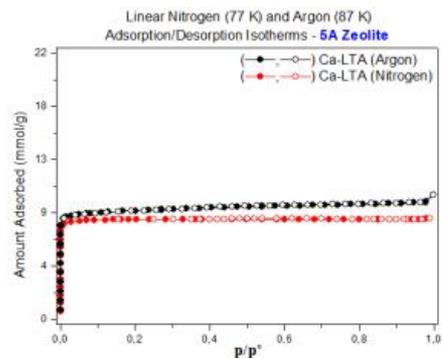
Isotermas de adsorção:



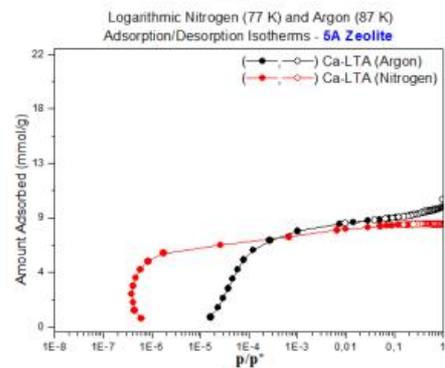
(a)



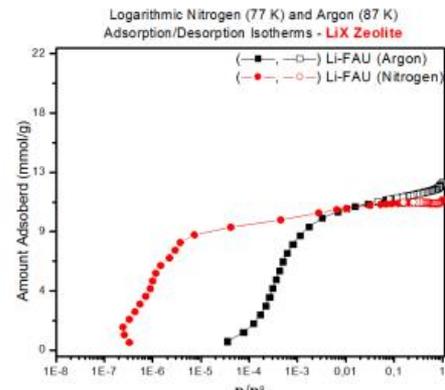
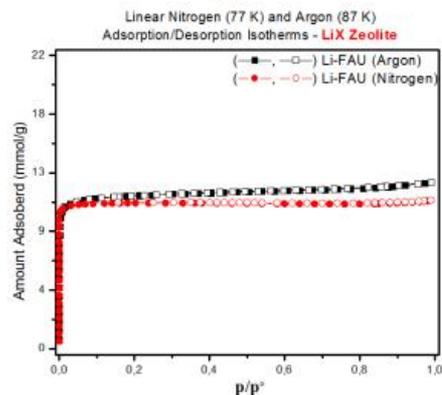
(b)



(c)



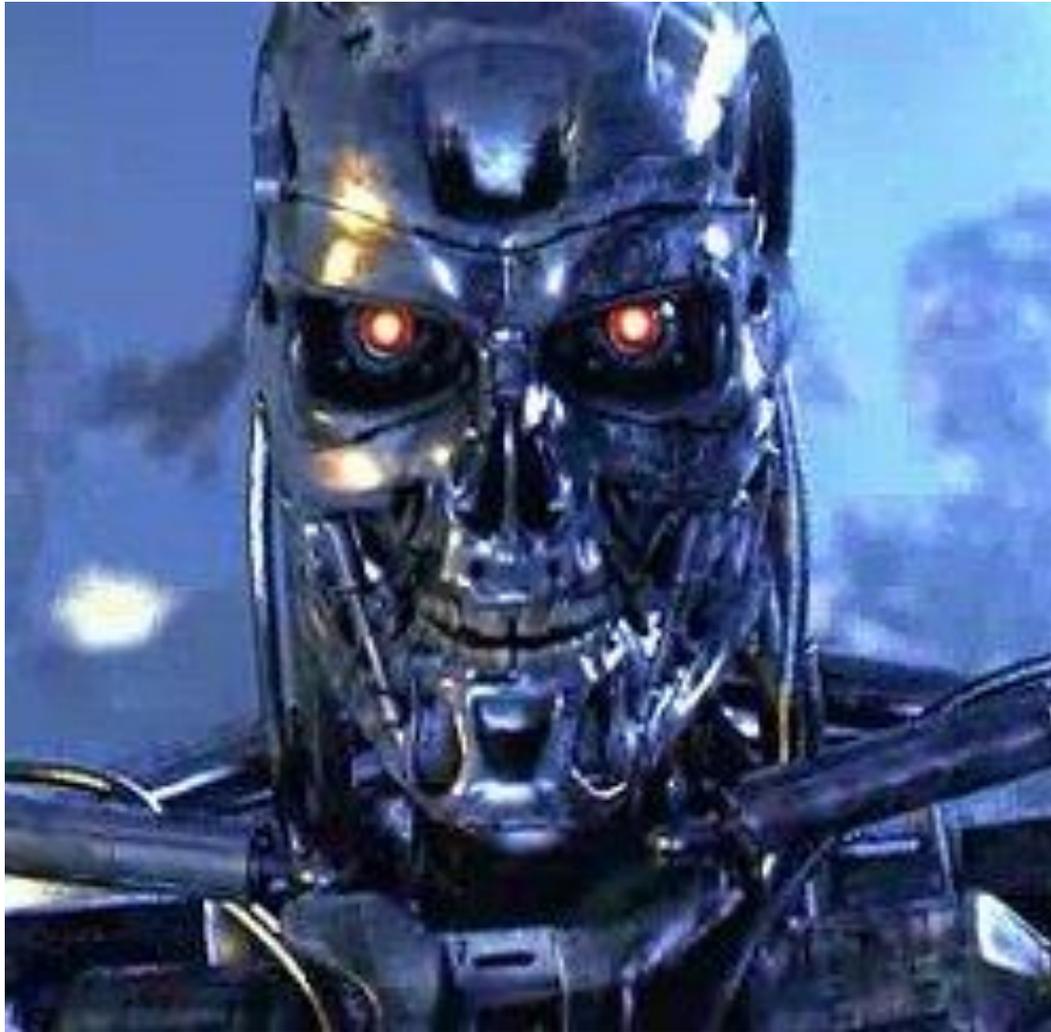
(d)



Experimentos da próxima aula

- [2] Velocidade de bombeamento de bomba mecânica – Grupo 1
- [3] Condutância de tubos de vácuo – Grupo 2
- [4] Desmontagem e montagem de um sistema de vácuo – Grupo 3
- [5] Criossorção em zeolita e carvão ativado – Grupo 4

Revezamento na ordem de [2]-[5]



I'LL BE BACK!