



*Corso di Laboratorio di Termodinamica  
per le lauree triennali in  
Fisica  
Fisica e Astrofisica  
Tecnologie Fisiche e dell'Informazione*

# ***Dispense di Fisica e Tecnologia del Vuoto***

*Parte I*

*Fulvio Ricci*

*Dipartimento di Fisica,  
Università di Roma La Sapienza, Roma, Italia*



## Introduzione

Il termine "vuoto" è riferito alla situazione fisica che occorre in un ambiente ove la pressione gassosa è minore di quella atmosferica. A seconda che la pressione è poco o molto inferiore a quell'atmosferica, i fenomeni che occorrono possono essere assai diversi, come assai diversi possono essere i mezzi per ottenere e misurare quella pressione.

Nel Sistema Internazionale di unità di misura (abbreviato con l'acronimo SI), la pressione è misurata in Pascal (Pa) e rappresenta la pressione esercitata dalla forza di un Newton su 1 m<sup>2</sup> di superficie (1 Pa = 1 N/m<sup>2</sup>).

Spesso però nell'ambito delle misure di pressione, si usano altre unità di misura quali

- il millibar (mbar), pari a 101.325 Pa. Tale unità di misura è utilizzata sovente dai meteorologi, Notiamo che 1 atmosfera = 10<sup>5</sup> mbar ~ 10<sup>5</sup> Pa.
- il mm Hg o torr, pari 133.32 Pa, utilizzata ad esempio per misure di pressione sanguigna. 1 atmosfera = 10<sup>5</sup> mbar = 760 mm Hg
- il kg/cm<sup>2</sup> pari a 9.81 · 10<sup>4</sup> Pa ~ 1 Atmosfera. Si tratta di una unità molto amata dagli ingegneri del continente europeo.
- il psi (pound per square inch → libbra inglese/pollice<sup>2</sup>), 1 psi è pari ~ 6.89473 · 10<sup>3</sup> Pa, è utilizzata dagli ingegneri anglosassoni: essa appare in molti dei manuali di provenienza anglosassone, come ad esempio quelli dell'agenzia spaziale americana N.A.S.A.

È uso distinguere diversi tipi di vuoto in relazione al relativo intervallo di pressione interessato:

<i>Basso vuoto</i>	10 <sup>5</sup> — 10 <sup>2</sup>	Pa
<i>Vuoto medio</i>	10 <sup>2</sup> — 10 <sup>-2</sup>	Pa
<i>Alto vuoto</i>	10 <sup>-2</sup> — 10 <sup>-6</sup>	Pa
<i>Ultra-alto vuoto</i>	< 10 <sup>-6</sup>	Pa
<i>Vuoto estremo</i>	< 10 <sup>-10</sup>	Pa

Il vuoto può esistere in natura e può essere prodotto per scopi scientifici o tecnici. Nello spazio extraterrestre siamo in condizioni di vuoto: ad esempio l'atmosfera lunare è essenzialmente costituita da gas del tipo H<sub>2</sub>, He, Ne, Ar ad una pressione totale intorno a 10<sup>-6</sup> Pa. Nello spazio interstellare ed intergalattico la pressione diventa ancora più piccola, tanto che si preferisce parlare in termini di densità delle particelle gassose (numero d'atomi o molecole contenute nell'unità di volume) invece di pressione. Nello spazio interstellare, entro il nostro sistema galattico, si ha una densità di particelle gassose (principalmente idrogeno) dell'ordine di un atomo in un cm<sup>3</sup>; nello spazio intergalattico questa densità è molto minore, ma non nulla e, secondo le migliori stime, corrisponde ad un atomo d'idrogeno in un m<sup>3</sup>.

Per quanto riguarda l'atmosfera terrestre osserviamo come la pressione diminuisce alzandosi dal livello del mare. La variazione della densità atmosferica con l'altezza è stata determinata con precisione grazie all'uso dei satelliti artificiali. Nella tabella seguente sono riportate la pressione, la temperatura e la densità rilevate alle varie altezze rispetto al livello del mare.

**Variazione della pressione atmosferica e della densità di particelle in funzione delle diverse altezze rispetto il livello dei mare**

Altezza dal livello del mare [km]	Pressione [Pa]	Temperatura [K]	Densità di particelle [cm <sup>-3</sup> ]
0	$1,01325 \times 10^5$	288	$2,58 \times 10^{19}$
10	$3,6 \times 10^4$	217	$4,10 \times 10^{18}$
50	85,3	276	$2,20 \times 10^{16}$
100	$0,33 \times 10^{-1}$	207	$8,9 \times 10^{12}$
500	$1,3 \times 10^{-5}$	1550	$5 \times 10^7$
1000	$0,99 \times 10^{-8}$	1600	$5 \times 10^5$

Il vuoto è indispensabile per molte applicazioni ed è quindi necessario produrlo a Terra in ambienti o recipienti adatti attraverso opportuni dispositivi. Negli ultimi decenni grandissimi progressi sono stati compiuti nell'ottenimento e nella misura di vuoti sempre più spinti. Oggi, si raggiungono pressioni anche inferiori a  $10^{-10}$  Pa in ambienti quali parti di macchine acceleratrici di particelle. Gli obiettivi scientifici più ambiziosi richiedono un costante miglioramento delle tecniche di vuoto e portano a grandiose realizzazioni, impensabili sino a qualche anno fa'. Attualmente i più grandi impianti d'ultra alto vuoto al mondo sono senza dubbio gli interferometri per la rivelazione delle onde Gravitazionali installati in Italia e negli USA. Si tratta di tubi da vuoto di diametro superiore al metro e di lunghezza di alcuni chilometri a pressioni inferiori a  $10^{-6}$  Pa.



**Il tubo da vuoto da 3 km in direzione Nord dell'interferometro per la rivelazione delle onde gravitazionali installato a Cascina (Pisa –Italia).**

La forte spinta migliorativa è derivata non solo da esigenze puramente scientifiche ma anche da precise richieste d'alcuni settori della tecnologia. La tecnica di produzione del vuoto si applica quindi ad un gran numero d'impianti con necessità di livello di vuoto anche molto diverse come appare, a titolo d'esempio, nella tabella 3.

<b>Applicazione</b>	<b>Pressione (Pa)</b>
Simulazione spaziale	$10^5 - 10^4$
Preparazione di film sottili	$10^{-1} - 10^{-8}$
Tubi elettronici (cinescopi, valvole termoioniche, collettori solari)	$10^{-1} - 10^{-6}$
Metallurgia (fusioni e leghe sotto vuoto, metallizzazione, ecc.)	$10^5 - 10^{-1}$
Macchine acceleratrici di particelle	$10^{-4} - 10^{-11}$
Fisica dei plasmi e macchine per fusione nucleare	$10^{-5} - 10^{-8}$
Studio di superficie (struttura, composizione)	$10^{-4} - 10^{-9}$
Liofilizzazione	$10^1 - 10^{-1}$
Isolamento termico	$10^{-1} - 10^{-3}$

Le molteplici ragioni per cui si desidera produrre il vuoto sono legate alla natura dell'applicazione considerata possono essere:

- Impedire processi chimico-fisici causati dall'azione dei gas atmosferici (per es. durante la fusione di particolari metalli reattivi, come il Ti; in tubi termoionici per permettere un elevato cammino medio degli elettroni, evitare scariche nel gas e reazioni chimiche sul filamento caldo).
- Per rallentare i processi di decomposizione organica dovuti ad agenti aerobici ( sistemi di imballaggio del materiale organico sotto vuoto)
- Accrescere notevolmente il libero cammino medio delle molecole di gas o vapori onde permettere a date molecole, atomi o ioni di raggiungere una superficie o un bersaglio opportuno, senza urti con molecole estranee (ad es. nel processo di metallizzazione sotto vuoto e nelle macchine acceleratrici di particelle).
- Ridurre la frequenza di collisione di molecole e atomi che compongono il gas con le superfici per allungare i tempi di contaminazione delle superfici stesse (studi di struttura e composizione di superfici solide, preparazione di film sottili)
- Favorire l'isolamento termico eliminando il trasporto di calore per convezione (per es. nei dewars, i contenitori dei liquidi freddi).
- Eliminare i gas disciolti contenuti in un dato materiale (per es. degasaggio di oli e liofilizzazione), o i gas *adsorbiti* su una superficie (per es. "pulizia" di tubi elettronici e acceleratori di particelle).
- Ridurre la concentrazione di uno o più gas particolari al di sotto di un livello critico (per es. riduzioni di O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e idrocarburi in tubi elettronici o in sistemi in cui si studia la scarica nei gas).
- Simulare particolari situazioni fisiche come quelle che occorrono nello spazio planetario (camere di simulazione spaziale per prove su satelliti e navi spaziali).

Visto l'ampio campo d'applicazione si ritiene importante nell'ambito del corso di studi in Fisica fornire allo studente alcune nozioni fondamentali di fisica del vuoto e delle tecniche associate.

Nei paragrafi che seguono richiameremo alcuni concetti fondamentali di teoria cinetica dei gas ed introdurremo le grandezze utili a caratterizzare i processi di trasporto. Quindi illustreremo i principi di funzionamento degli strumenti di misura del vuoto e degli apparati necessari alla sua produzione.

### ***Richiami di teoria cinetica dei gas.***

La densità delle particelle di un gas reale (numero di particelle per unità di volume) ed il numero di collisioni per unità di tempo sono in linea di principio parametri utili per descrivere il livello di vuoto di un sistema. Allo scopo di fare previsioni quantitative su tali grandezze, è necessario sviluppare dei modelli che descrivano lo stato dinamico dell'insieme di particelle costituenti il gas. La trattazione statistica di un sistema reale presenta considerevoli difficoltà dovute alla complessità dei modelli d'interazione tra particelle e tra loro e le pareti del recipiente. Si pensi ad esempio al fatto che lo stato delle superfici del recipiente tende a cambiare nel tempo (esso è ad esempio funzione della temperatura); quindi cambia anche la natura delle interazioni particella-superficie che gioca un ruolo primario nei sistemi da vuoto.

Tuttavia, quando si studiano gli stati stazionari di un tipico sistema sotto vuoto, si giunge alla conclusione che il gas reale residuo ha un comportamento che non si discosta in modo sensibile da quello di un gas ideale. In queste condizioni la trattazione statistica dei problemi di trasporto del gas nell'ambito della teoria cinetica è grandemente semplificata.

Ricordiamo che l'approssimazione di gas ideale è corretta soltanto quando.

- il libero cammino medio  $\lambda$  delle molecole del gas

definito come

- la media statistica della distanza che intercorre tra due successive collisioni di una particella del gas

è molto maggiore delle dimensioni del recipiente che lo contiene.  $\lambda$  è quindi uno dei principali parametri di riferimento che dovremo considerare per valutare la correttezza di tale approssimazione.

### ***La distribuzione statistica delle velocità di un gas ideale.***

La distribuzione statistica delle velocità per un gas ideale è nota come funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann.

Essa, moltiplicata per l'infinitesimo  $dv$ , esprime la probabilità di avere una particella con il modulo della velocità compreso tra  $v$  e  $v+dv$ .

Questa funzione densità di probabilità è stata ricavata esplicitamente nel corso di Termodinamica (vedi ad esempio la trattazione riportata nel *C. Mencuccini, V. Silvestrini*, parte seconda Cap. VI, par. 3 pag. 638). Ricordiamo qui che tale trattazione è tesa a ricavare le proprietà statistiche di un sistema di particelle libere. Supporremo che le particelle siano

- indipendenti,

- distribuite uniformemente nello spazio

- in equilibrio termico

- interagiscono tra loro tramite urti elastici (assenza di dissipazioni).

A tali ipotesi è aggiunta quella d'isotropia delle proprietà del gas: in altre parole la distribuzione statistica delle velocità delle particelle è assunta essere la stessa qualunque sia la direzione dello spazio considerata.

L'ipotesi d'isotropia semplifica la trattazione. Poiché il vettore velocità ha componenti  $(v_x, v_y, v_z)$  che possono variare con continuità tra  $-\infty$  e  $+\infty$ , per coprire tutto il dominio tridimensionale dei possibili valori del vettore velocità, invece d'integrare sul volume d'elemento infinitesimo  $dv_x dv_y dv_z$ , potremo utilizzare le

coordinate sferiche ed integrare sulla corona sferica infinitesima  $4 \pi v^2 dv$ . L'isotropia ci garantisce che la densità di probabilità non dipende dalle variabili angolari delle coordinate sferiche.

Inoltre la probabilità associata allo stato dinamico della particella deve dipendere soltanto dal modulo della velocità ovvero dalla sola energia cinetica.

Consideriamo ora due particelle *indipendenti* d'energia cinetica  $E_1$  ed  $E_2$ . Se queste interagiscono urtandosi in modo *elastico*, poiché l'energia complessiva si deve conservare, allora esisterà un nuovo stato caratterizzato da particelle d'energia  $E_1 + X$  ed  $E_2 - X$ , dove  $X$  è la quantità d'energia scambiata.

Essendo il sistema all'equilibrio, gli stati prima e dopo l'urto devono essere equiprobabili. Poiché la probabilità di avere due particelle *indipendenti* nello stato iniziale caratterizzato da energie  $E_1$  ed  $E_2$ , è  $p(E_1) p(E_2)$  ne segue che la probabilità  $p$  deve verificare la condizione

$$p(E_1) p(E_2) = p(E_1+X) p(E_2-X)$$

Una funzione  $p(E)$  che verifica tale uguaglianza per qualunque coppia di valori d'energia è della forma

$$p(E) = \exp(a E) = \exp[a (1/2 M v^2)]$$

Per convincersi di ciò basta osservare che

$$\exp(a E_1) \exp(a E_2) = \exp[a (E_1+X)] \exp[a (E_2-X)]$$

Boltzmann dimostrò inoltre che tale soluzione del problema è unica, ma noi qui non presentiamo tale dimostrazione.

La funzione densità di probabilità relativa ai moduli delle velocità dipende quindi dalla funzione esponenziale

$$f(v) = A \exp(a E)$$

Per individuare le due costanti  $a$  e  $A$  procediamo osservando che

- se integriamo su tutti i possibili valori di  $v$  la funzione  $f(v)$ , dobbiamo ottenere la certezza di individuare la particella, ovvero  $f(v)$  deve verificare la condizione di normalizzazione

$$\int_0^\infty 4 \pi f(v) v^2 dv = 1$$

- inoltre l'espressione esplicita di  $f(v)$  deve ricondurci al risultato (già ottenuto nel corso di Termodinamica) che l'energia media delle particelle di un gas perfetto monoatomico è connessa alla temperatura del gas

$$\frac{1}{2} M \int_0^\infty v^2 f(v) 4 \pi v^2 dv = \frac{3}{2} k T$$

Verificheremo alla fine di questo paragrafo che l'espressione di  $f(v)$  così ottenuta consente di dedurre l'equazione di stato dei gas perfetti. Qui con il simbolo  $k$  abbiamo indicato la costante di Boltzmann  $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ ,  $T$  è la temperatura del gas espressa in gradi kelvin e  $M$  la massa della singola particella costituente il gas (ad esempio per l'idrogeno atomico avremo  $M \approx 1.6 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ ).

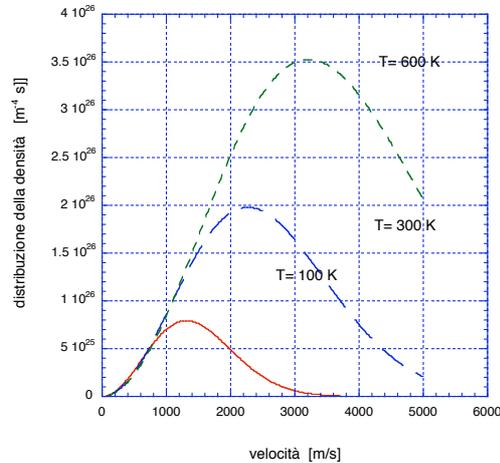
Se moltiplichiamo la funzione  $f(v)$  per il numero di particelle per unità di volume del gas  $N$  otteniamo la densità di volume delle particelle  $dn = 4 \pi N f(v) v^2 dv$  con il modulo della velocità compreso tra  $v$  e  $v+dv$ :

$$dn = 4 \pi N f(v) v^2 dv = 2 N ( M^3 / 2 \pi k^3 T^3 )^{1/2} \exp[-(v^2/v_o^2)] v^2 dv$$

dove  $v_o$  è la velocità per cui è massima la funzione  $v^2 f(v)$

$$v_o = (2k T/M)^{1/2}$$

Questa è l'espressione della distribuzione delle velocità di Maxwell. In figura è riportato il grafico della funzione di Maxwell-Boltzmann nel caso particolare dell'idrogeno atomico ( $M=1.6 \cdot 10^{-27}$  kg) per  $T$  pari a 100, 300 e 600 K.



La velocità statistica media  $v_m$  si ottiene calcolando l'integrale di non semplice risoluzione di cui qui riportiamo soltanto il risultato finale

$$v_m = \int_0^{\infty} v f(v) 4\pi v^2 dv = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right)v_o = \left(\frac{8kT}{\pi M}\right)^{1/2}$$

Infine il valore quadratico medio della velocità  $v_{rms}$  è pari a

$$v_{rms} = \sqrt{\int_0^{\infty} v^2 f(v) 4\pi v^2 dv} = \left(\frac{3kT}{M}\right)^{1/2}$$

Abbiamo detto che la funzione di distribuzione di Maxwell-Boltzmann è relativa al modulo delle velocità delle particelle. È importante anche ricordare l'esistenza della funzione densità di probabilità relativa alle componenti delle velocità lungo gli assi del sistema di riferimento cartesiano ( $v_x, v_y, v_z$ ). Per passare da  $f(v)$  all'espressione della  $f_x(v)$  è sufficiente osservare che

$$\int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} f_x(v) f_y(v) f_z(v) dv_x dv_y dv_z = \int_0^{\infty} f(v) 4\pi v^2 dv$$

Esplicitiamo allora l'espressione della probabilità infinitesima

$$f(v) 4\pi v^2 dv = 2 \left( \frac{M^3}{2\pi k^3 T^3} \right)^{1/2} \exp[-(v^2/v_o^2)] v^2 dv$$

Innanzitutto osserviamo che nell'espressione sopra riportata il fattore  $4\pi v^2 dv$  rappresenta il volume infinitesimo dello spazio delle velocità espresso in coordinate sferiche (l'ipotesi di isotropia fa sì che non vi sia una esplicita dipendenza dalle coordinate angolari). In coordinate cartesiane il volume infinitesimo dello spazio delle velocità è dato da  $(dv_x dv_y dv_z)$ .

Notiamo inoltre che la funzione esponenziale dipende dal quadrato del modulo della velocità  $v^2=(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$  e può essere riscritta come il prodotto di tre funzioni esponenziali ciascuna dipendente da una componente del vettore velocità. Ne segue

allora che l'integrale in  $dv$  si può riscrivere in termini dell'integrale triplo in  $dv_x dv_y dv_z$  d'argomento

$$(1/2\pi) (M^3 / 2\pi^3 k^3 T^3)^{1/2} \exp(-v_x^2/v_o^2) \exp(-v_y^2/v_o^2) \exp(-v_z^2/v_o^2)$$

Basterà allora integrare in  $dv_y dv_z$  per ottenere l'espressione esplicita della  $f_x(v_x)$  (ed agire in modo simile per ottenere le altre funzioni). Riportiamo qui l'espressione della densità di particelle per la generica componente cartesiana

$$dn_i = N f_i(v_i) dv_i = N (M/2\pi k T)^{1/2} \exp[-(v_i^2/v_o^2)] dv_i$$

con  $i=x, y, z$ .

Vediamo ora di sfruttare questa funzione di distribuzione per ricavare in modo semplice alcune importanti relazioni.

Consideriamo l'interazione delle particelle del gas ideale con le pareti di un recipiente che per semplicità ipotizzeremo di forma cubica. L'approssimazione di gas ideale ci porta ad assumere che nella collisione tra le pareti del recipiente contenente il gas e le particelle, l'urto è perfettamente elastico e che la variazione di quantità di moto della particella sia pari a  $2 M v_i$ .

Sia  $\Delta t$  il numero d'urti nell'unità di tempo contro un'area unitaria nella direzione  $i$ . Essendo nota la funzione densità di probabilità  $f_i$  possiamo dedurre esplicitamente  $\Delta t$ . Infatti, è sufficiente calcolare il numero di particelle con componente della velocità compresa tra  $v_i$  e  $v_i+dv_i$  contenute in un volume di sezione unitaria ed altezza pari a  $v_i$

$$v_i dn_i = v_i N f_i(v_i) dv_i$$

e poi integrare su tutti i possibili valori di  $v_i$

$$\Delta t = N \int_0^\infty v_i f_i(v_i) dv_i = [N/(2\sqrt{\pi})] (2kT/M)^{1/2} = (1/4)Nv_m$$

Con un ragionamento analogo deduciamo ora la pressione esercitata dal gas. Abbiamo osservato che l'impulso trasferito dalla particella alla parete in ciascun urto è pari a  $2Mv_i$  e che le  $N$  molecole per unità di volume si muovono isotropicamente in tutte le direzioni urtando contro le 6 facce di un ideale recipiente cubico d'area unitaria. La forza per unità di superficie esercitata dal gas contro le pareti del cubo è dedotta calcolando l'impulso totale trasferito nell'unità di tempo alla superficie unitaria dall'insieme delle particelle:

$$p = \int_0^\infty (2Mv_i) v_i dn_i = 2NM \int_0^\infty v_i^2 f_i(v_i) dv_i$$

Dopo un laborioso sviluppo algebrico otteniamo questa semplice espressione della pressione dipendente dal valore quadratico medio di  $v$

$$p = 1/3 M N v_{rms}^2$$

avendo utilizzato l'espressione  $v_{rms} = (3kT/M)^{1/2}$  dedotta dalla distribuzione dei moduli delle velocità di Maxwell. Esplicitando la dipendenza della pressione dalla

temperatura tramite questa definizione di  $v_{rms}$ , riscriviamo l'equazione precedente nella classica forma

$$p = N k T$$

Questa è l'**equazione dei gas perfetti**, ( $N = n/V$  è per definizione il numero di particelle nell'unità di volume). La formula scritta in questa forma è molto utile: in essa è esplicitata la dipendenza da  $N$ , dalla pressione e dalla temperatura.

Osservando quest'equazione concludiamo, come d'altronde aveva già fatto Avogadro nel 1811, che qualunque gas che occupa un volume assegnato  $V$ , a parità di pressione e temperatura contiene un uguale numero di molecole.

Inoltre, nel caso di una miscela di gas che occupa il volume  $V$  ed è costituito da  $n_1, n_2, \dots, n_n$  particelle di tipo diverso, è possibile separare il contributo di ciascun componente della miscela alla pressione totale del gas. Ciò si ottiene definendo la **pressione parziale**  $p_k$  associata a ciascun costituente

$$p_k = N_k k T$$

La **pressione totale**  $p$  della miscela è la **somma di tutte le pressioni parziali**

$$p = \sum_k p_k = \sum_k N_k k T$$

### **Flusso di materia e cammino libero medio**

Per analizzare e discutere le proprietà di trasporto dei gas occorre introdurre alcuni concetti fondamentali quale il flusso  $\bar{\Gamma}$  ed il cammino libero medio  $\bar{\lambda}$  delle particelle.

Consideriamo una superficie  $S$  su cui incidono le particelle del gas. Definiamo il flusso  $\bar{\Gamma}$  incidente su tale superficie come il numero di particelle per unità di tempo che incidono su essa. In generale definiamo il flusso del campo vettoriale di velocità delle particelle come

$$\bar{\Gamma}(\vec{v}) = N \int_S \vec{v} \cdot \vec{n} dS$$

dove  $\vec{v}$  è la velocità delle particelle ed  $\vec{n}$  è la normale alla superficie nel punto generico.

Calcoliamo il flusso delle particelle in un caso specifico. Supponiamo di considerare una superficie chiusa  $S$  immersa in un gas ideale a distribuzione isotropa. Nel paragrafo precedente, tenendo conto della distribuzione statistica delle velocità e dell'ipotesi d'isotropia, noi siamo giunti all'importante conclusione che il numero d'urti delle particelle del gas a pressione  $p$  e temperatura  $T$  contro una superficie unitaria disposta ortogonalmente all' $i$ -esima direzione è

$$\bar{\Gamma}_i = (1/4) N v_m = p / (2 \bar{\lambda} k T M)^{1/2}$$

Poiché il flusso è il prodotto della superficie  $S$  per il numero di collisioni che avvengono perpendicolarmente ad essa, giungiamo all'importante risultato, originariamente derivato da Meyer, che

$$\bar{\Gamma} = (1/4) N S v_m = (2 \bar{\lambda}^2)^{-1} N S (2 k T / M)^{1/2}$$

Vediamo ora di valutare il *cammino libero medio*  $\lambda$ , che abbiamo già definito nell'introduzione come *la media statistica della distanza che la generica particella del gas percorre tra una collisione e la successiva*.

Indichiamo con  $w$  il numero medio di collisioni nell'unità di tempo ed osserviamo nel tempo  $dt$  come cambia il numero di particelle  $n$  che viaggiano tutte lungo la stessa direzione. Per effetto di  $w dt$  collisioni il numero delle particelle si riduce di una quantità  $|dn|$  proporzionale al numero di collisioni stesse ed al numero di particelle viaggianti  $n$

$$-dn = n w dt$$

Questa è una semplice equazione ai differenziali che possiamo integrare per separazione di variabile, ottenendo l'andamento del numero di particelle che nel tempo  $t$  non hanno subito urti:

$$n = n_0 \exp(-wt) = n_0 \exp(-wl/v') = n_0 \exp(-l/\lambda)$$

dove  $l$  è lo spazio percorso in assenza di collisione, connesso al tempo  $t$  dalla semplice espressione  $l = v' t$ .

Volendo dare un'interpretazione probabilistica (in senso "frequentista") al rapporto  $n/n_0$ , diremo che il prodotto

$$A \exp(-l/\lambda) dl$$

rappresenta la probabilità di percorrere un tratto  $dl$  in assenza di collisioni.

La costante  $A$  è esplicitabile imponendo la condizione di normalizzazione della probabilità

$$A \int_0^{\infty} \exp(-l/\lambda) dl = 1$$

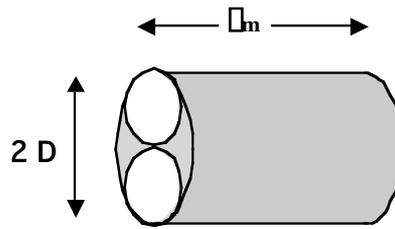
Calcolando l'integrale, deduciamo  $A = 1/\lambda$ .

La funzione densità di probabilità del percorso privo di collisioni  $l$  è quindi una distribuzione esponenziale. Il suo valor medio è il parametro  $\lambda$  il cammino libero medio delle particelle. A puro titolo di verifica si può applicare la definizione di valore medio statistico e si ottiene:

$$\frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} l \exp(-l/\lambda) dl = \lambda$$

Vediamo ora però di correlare  $\lambda$  ai parametri microscopici (massa, diametro molecolare.....) e macroscopici (temperatura, pressione...) del sistema gassoso. A questo scopo riferiamoci al modello di gas ideale costituita da particelle sferiche perfettamente elastiche.

Sia  $D$  il diametro della particella in movimento. Dovrebbe essere evidente che i centri di due particelle sferiche non possono trovarsi ad una distanza inferiore a  $D$  senza collidere. Allora tracciamo idealmente nell'unità di tempo un volume di collisione rappresentato da un cilindro avente come base un cerchio di diametro  $2D$  ed altezza pari alla velocità media delle particelle  $v_m$  (spazio percorso in media da una particella nell'unità di tempo).



Il numero di particelle che cadono in questo volume, rappresenta il numero di collisioni che avvengono in media nell'unità di tempo: esso è pari a  $(N v_m \lambda D^2)$ , e poiché  $v_m$  è la distanza media percorsa nell'unità di tempo, allora

$$\lambda = (N \lambda D^2)^{-1}$$

è la distanza percorsa in media dalle particelle tra due collisioni successive.

Il suo inverso rappresenta il numero di collisioni. Notiamo che il cammino libero medio dipende quadraticamente dall'inverso del diametro molecolare  $D$ .

In realtà questa è una valutazione rozza di  $\lambda$ , valida in condizioni d'assoluta stazionarietà, supponendo in altre parole che la distribuzione delle molecole del tubo non cambi, o più precisamente che il flusso di molecole entranti ed uscenti dal cilindro sopra considerato non cambi. Inoltre non si tiene propriamente conto della distribuzione statistica delle velocità. Uno studio più approfondito riduce l'espressione data per  $\lambda$  di un fattore numerico pari  $2^{1/2}$

$$\lambda = (2^{1/2} N \lambda D^2)^{-1}$$

Tale fattore numerico è diverso se invece di avere molecole con velocità distribuita casualmente, si hanno particelle tutte con la stessa velocità. Questo è il tipico modello applicato al caso di un fluido che scorre in un condotto. In tal caso si ha:

$$\lambda = 3 / (4 N \lambda D^2)$$

Si noti che tali espressioni variano tra loro per fattori numerici che non alterano l'ordine di grandezza di  $\lambda$  e la sua dipendenza esplicita dai parametri  $N$  e  $D$ . Poiché nel paragrafo precedente abbiamo dimostrato come  $N$  possa essere espresso in termini delle grandezza macroscopiche  $p$  e  $T$

$$N = p/kT$$

sostituiamo allora  $N$  nelle precedenti relazioni ed osserviamo che il cammino libero medio decresce linearmente con la pressione e cresce con la temperatura

$$\lambda = (2^{1/2} \lambda D^2)^{-1} (kT / p)$$

Nel caso di una miscela di gas definiamo per ciascun componente un cammino libero medio che dipende, ad esempio per una miscela a due componenti, dall'interazione della particella di tipo "1" con i membri della sua specie e dall'interazione del tipo "2" con l'altra specie:

$$\lambda_{12} = \lambda \left( 1 + \frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2} N_2 \frac{\lambda}{4} (D_1 + D_2)^2$$

Per una miscela con molti componenti si può dimostrare che l'inverso del cammino libero medio totale di una componente è ottenibile sommando gli inversi dei singoli cammini liberi medi rispetto alle altre specie di gas

$$\frac{1}{\lambda_t} = \sum_i \frac{1}{\lambda_i}$$

Riportiamo in Tabella i valori dei parametri molecolari per alcuni gas. Da questi dati è possibile quindi dedurre il prodotto della pressione  $p$  per il cammino libero medio  $\lambda$ .

Tipo di Molecola	Peso Molecolare	Diametro D (nm)	$v_m$ (m/s) $T=300$ K	$\lambda p$ (m Pa) $T=300$ K
H <sub>2</sub> - Idrogeno	2.106	0.27	1706	$1.23 \cdot 10^{-2}$
He - Elio	4.002	0.22	1255	$1.96 \cdot 10^{-2}$
H <sub>2</sub> O - Acqua	18.02	0.46	592	$4.40 \cdot 10^{-3}$
N <sub>2</sub> - Azoto	28.02	0.38	475	$6.66 \cdot 10^{-3}$
O <sub>2</sub> - Ossigeno	32.00	0.36	443	$7.20 \cdot 10^{-3}$
Ar - Argon	39.94	0.40	397	$7.07 \cdot 10^{-3}$

L'aria è una miscela in cui sono preponderanti l'azoto e l'ossigeno. Per essa avremo

$$T=300 \text{ K} \quad v_m \sim 468 \text{ m/s} \quad \rightarrow \quad \lambda p \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ m Pa.}$$

Notiamo che per pressioni più basse di  $10^{-3} - 10^{-2}$  Pa, valori per ottenere i quali è necessario produrre il vuoto, il cammino libero medio è superiore al metro: esso è quindi maggiore o uguale alle tipiche dimensioni di un recipiente da laboratorio. In tali condizioni l'interazione tra particelle diviene rara e meno probabile delle collisioni tra particelle e pareti del recipiente

### Viscosità, conducibilità termica e diffusione di un fluido

Nel trattare i problemi di trasporto dei fluidi non è possibile trascurare i fenomeni dissipativi che accompagnano il moto. Dobbiamo quindi introdurre nel semplice modello cinetico di gas sinora considerato anche gli effetti d'attrito tra i vari strati di gas e tra quest'ultimi e le pareti del condotto lungo cui avviene il moto del fluido.

#### La viscosità

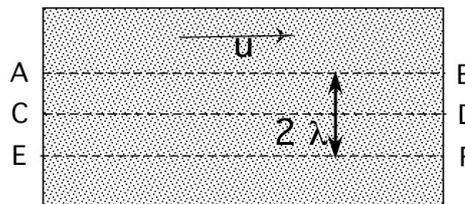
Ogni strato di fluido che si muove lungo un condotto esercita sullo strato adiacente una forza tangente allo strato adiacente. Questa forza tende a decrescere la velocità dello strato che si muove più velocemente e tende ad aumentare quella dello strato che si muove più lentamente. Concentriamo la nostra attenzione su una

qualunque sezione del condotto e notiamo che la velocità di trascinamento del fluido  $u$  cambia in modulo lungo tale sezione. Esiste quindi un gradiente di tale velocità lungo la direzione trasversa del condotto. Noi supporremo, come fece Newton, che questa forza  riferita all'unità di superficie dello strato  sia proporzionale a tale gradiente trasversale  $du/dr$

$$\mathcal{F}_t = - \eta \, du/dr$$

dove  $\eta$  è il coefficiente di viscosità che in genere si misura in Poise ( $\text{gr cm}^{-1} \text{s}^{-1}$ ) unità del sistema c.g.s.  Si noti che  $\mathcal{F}_t$  è più propriamente uno sforzo di taglio perchè si tratta del rapporto tra la forza e la superficie tangente alla forza.

Proviamo ora ad estendere il nostro modello cinetico di fluido al fine di correlare il parametro macroscopico  $\eta$  al cammino libero medio  $\lambda$ . Consideriamo un fluido che si muove lungo un condotto con  velocità di trascinamento  $\mathbf{u}$  . In altre parole  $\mathbf{u}$  si somma vettorialmente alla velocità  $\mathbf{v}$  dovuta al moto casuale d'agitazione termica delle particelle del gas. Il vettore  $\mathbf{u}$  è costante in direzione e verso, ma cambia in modulo da un punto all'alto di una sezione del condotto. Supponiamo di dividere idealmente il fluido in tanti strati paralleli alla direzione di  $\mathbf{u}$  il cui spessore è pari al cammino libero medio  $\lambda$ .



Facciamo riferimento alla figura. Le molecole che provengono dalla superficie AB ed arrivano a CD, in prima approssimazione non subiscono urti, avendo lo strato una dimensione caratteristica pari al cammino libero medio delle particelle. Ciò è vero anche per quelle particelle che arrivano a CD partendo da EF.

Tuttavia, per effetto della viscosità alle molecole dei due strati adiacenti compete in media una diversa quantità di moto. Ad esempio la molecola proveniente da AB ha una quantità di moto pari a  $[M(u+v)]$ , mentre quella proveniente da EF che viaggia in senso opposto ha  $[-M(u+v + 2\eta \, du/dr)]$ .

Osserviamo allora che la variazione di quantità di moto nel passaggio da uno strato all'altro di una molecola è

$$-2 M \eta \, du/dr$$

Per dedurre lo sforzo viscoso dobbiamo considerare quante molecole, provenienti da una delle due superfici (AB o EF), incidono in media  nell'unità di tempo  sulla superficie CD che assumeremo  d'estensione unitaria.

Supponendo che la velocità di trascinamento del fluido  $u$  sia piccola rispetto alla velocità termica delle molecole  $v$ , e che sia quindi piccola la perturbazione allo stato d'isotropia del moto casuale del fluido, noi possiamo valutare il numero d'attraversamenti per unità di tempo per unità di superficie considerando che lungo una direzione si muovono in media  $1/3 N v_m$  particelle contenute nel volume unitario attraversato nell'unità di tempo. Quindi, se selezioniamo un verso di percorrenza della direzione scelta, avremo

$$1/6 N v_m$$

Concludiamo che

$$\mathcal{F}_r = -\eta \, du/dr = - (1/6 N v_m) (2 M \eta \, du/dr)$$

la viscosità  $\eta$  è pari a

$$\boxed{\eta = 1/3 N M v_m \eta}$$

Utilizzando le espressioni esplicite di  $\eta = (2^{1/2} N \eta D^2)^{-1}$  e di  $v_m = (8 k T / \eta M)^{1/2}$  otteniamo

$$\eta = \frac{2}{3} \frac{1}{\eta D^2} \sqrt{\frac{M k T}{\eta}}$$

Concludiamo che  $\eta$  è indipendente dalla pressione del gas e cresce con la radice quadrata della temperatura. In effetti, l'andamento linearmente crescente della densità di particelle  $N$  con la pressione è esattamente compensata dalla dipendenza lineare inversa di  $\eta$  da  $p$ .

La formula della viscosità che abbiamo ricavato ci suggerisce anche che da misure macroscopiche di  $\eta$  a temperatura controllata è possibile ricavare il parametro microscopico  $D$  (il diametro molecolare).

Un modello più completo dal punto di vista statistico fu sviluppato dallo stesso Boltzmann nel 1881 che ricavò per la viscosità la relazione

$$\eta = 0,3502 N M v_m \eta$$

che differisce dalla quella da noi ricavata soltanto per il fattore numerico senza alterare la dipendenza sia dai parametri macroscopici che da quelli microscopici del fluido.

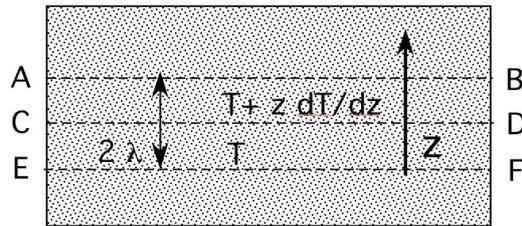
Infine ricordiamo che O. E. Meyer nel suo testo *'Kinetic Theory of Gases'* usa un differente metodo cinetico di calcolo giungendo ad un'analogia relazione che qui riportiamo

$$\eta = 0,3097 N M v_m \eta$$

### *La conducibilità termica*

Con un ragionamento analogo a quello sviluppato per la viscosità possiamo dedurre sulla base del modello cinetico la dipendenza della conducibilità termica di un gas dai suoi parametri macro e micro-scopici.

Di nuovo consideriamo un gas che, in condizioni stazionarie, è sottoposto ad un gradiente termico spaziale. Supponiamo per semplicità che tale gradiente è unidimensionale. Allora immaginiamo il gas diviso in tanti strati di spessore  $\eta$  a ciascuno dei quali è associata una differente temperatura. Ne segue che è diversa da zero la derivata della temperatura lungo la direzione perpendicolare al piano degli strati.



Le molecole che partono da EF e traversano CD avranno un'energia cinetica media più bassa di quella associata alle particelle che viaggiano da AB verso CD. La differenza d'energia trasportata nell'unità di tempo attraverso CD è quindi pari al salto di temperatura

$$(2 \lambda dT/dz)$$

moltiplicato per la capacità termica associata alle particelle che attraversano la superficie (assunta unitaria) nell'unità di tempo

$$(M c_v) (1/6 N v_m)$$

Diremo allora che il fluido trasmette attraverso la superficie  $S$  una potenza calorica  $dQ/dt$  pari a

$$(1/S) dQ/dt = K dT/dz$$

dove la conducibilità termica del fluido  $K$  è pari a

$$K = 1/3 M N v_m \lambda c_v$$

Ricordando l'espressione ottenuta in precedenza per la viscosità,  $\lambda = 1/3 N M \lambda v_m$  concludiamo che

$$K = \lambda c_v$$

Si noti che in questa trattazione abbiamo fatto uso di risultati basati sull'ipotesi di trattare un sistema all'equilibrio termico. Questo è in contrasto con l'esistenza di punti nel sistema a diversa temperatura, condizione che abbiamo dovuto necessariamente imporre per ricavare la potenza calorica trasmessa. Questo calcolo ci consente ricavare la dipendenza di  $K$  dalle grandezze micro e macroscopiche del sistema, ma è lungi da essere una trattazione rigorosa.

In generale si deduce che

$$K = \epsilon \lambda c_v$$

dove  $\epsilon$  è un coefficiente che dipende dal fluido considerato. Si noti che in questo regime viscoso  $K$  è indipendente dalla pressione del gas.

In regime di flusso molecolare, la viscosità non gioca più alcun ruolo e l'interazione dominante è la collisione delle particelle con le pareti del recipiente. In Le molecole, collidendo con pareti a temperatura diversa, trasportano il calore da un punto all'altro del recipiente. Ne segue che la conducibilità aumenta al crescere del numero di molecole presenti in quel contenitore e quindi dipende dalla pressione  $p$  del gas. Nel paragrafo sui vacuometri a conducibilità termica, nella parte dedicata agli strumenti di misura di pressione, discuteremo più in dettaglio questo punto.

## La diffusione

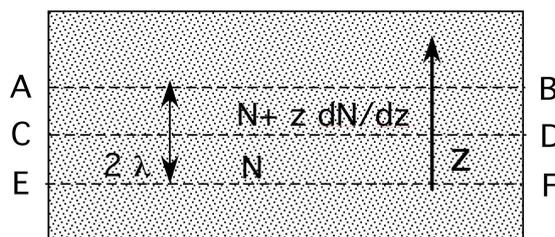
In presenza di un gradiente spaziale stazionario di densità del gas, le particelle tenderanno a migrare dalla zona a maggiore verso quella a minore densità. Tale fenomeno di migrazione è indicato con il termine d'auto-diffusione.

Supponiamo allora di studiare il caso semplice in cui è diversa da zero la derivata della densità delle particelle lungo un'asse ad esempio  $z$ , quindi  $dN/dz \neq 0$ .

Il numero di molecole che attraversano nell'unità di tempo la superficie infinitesima  $dx dy$  perpendicolare all'asse  $z$  è espressa dalla relazione.

$$dn = \square \square \frac{dN}{dz} dx dy$$

dove  $\square$  è il coefficiente d'auto-diffusione che si misura in  $m^2/s$ .



Ricaviamo ora  $\square$  utilizzando il modello cinetico di gas e ragionando in modo del tutto analogo ai casi trattati per la conducibilità termica e la viscosità.

Dal punto di vista statistico, in condizioni stazionarie vi è una preponderanza di particelle che transitano attraverso la superficie CD dall'alto verso il basso rispetto al viceversa. Andando da EF a CD il numero di particelle che transitano è

$$1/6 N v_m$$

mentre da AB a CD abbiamo

$$-1/6 (N + 2\square dN/dz) v_m$$

Avremo quindi che il flusso netto di particelle è

$$dn = \square \square \frac{dN}{dz} dx dy = \square \frac{1}{3} v_m \square \frac{dN}{dz}$$

Per cui, ricordando che  $\square = (1/3) N v_m \square M$  deduciamo che

$$\square = \frac{1}{3} \square v_m = \frac{\square}{MN}$$

ovvero, poiché  $v_m = (8 k T / \square M)^{1/2}$ ,  $\square = (2^{1/2} N \square D^2)^{-1}$  e  $N = p/kT$

$$\square = \frac{4}{3} \frac{1}{p} \frac{1}{\square D^2} \sqrt{\frac{(kT)^3}{\square M}}$$

Concludiamo che la diffusione è inversamente proporzionale alla pressione  $p$  e cresce con la temperatura  $T$ .

In conclusione abbiamo ricavato le tre grandezze macroscopiche

$$\lambda = (1/3) N v_m \lambda M \quad K = (1/3) N v_m \lambda M c_v \quad \eta = (1/3) v_m \lambda$$

che indicano come da misure di conducibilità termica, viscosità e diffusione sia possibile dedurre parametri microscopici quali il cammino libero medio  $\lambda$ , che caratterizzano il comportamento cinetico del gas.

### Il trasporto di un fluido

Nei sistemi in cui si pratica il vuoto, tipicamente s'instaura una condizione di regime dinamico in cui da un lato vi è continua immissione di gas dovuto all'esistenza di microperdite nel recipiente e/o dal distacco di molecole dalle pareti (fenomeno di degasaggio) e dall'altro un'evacuazione continua da parte delle pompe da vuoto connesse al recipiente.

Questo stato stazionario è descritto utilizzando due quantità:

- la portata volumetrica  $\dot{V}$  misurata in (m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>), detta anche velocità di pompaggio

$$\dot{V} = dV/dt$$

che rappresenta il volume di materia che attraversa una superficie nell'unità di tempo

- la portata  $Q$ , misurata in (m<sup>3</sup> Pa s<sup>-1</sup>) ed espressa dalla relazione

$$Q = d(pV)/dt$$

Essa è direttamente connessa con il flusso di materia nel recipiente a pressione  $p$ . Infatti, ricordando che  $p = NkT$  ed in condizioni di isoterma del sistema, si ha

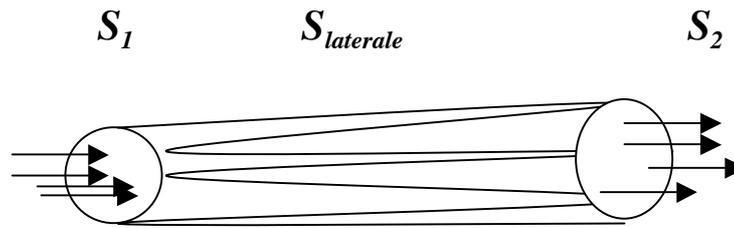
$$Q = d(NkTV)/dt = kT d(NV/dt) = kT dn/dt$$

dove  $dn/dt$  rappresenta il numero di molecole che attraversano la superficie nell'unità di tempo. Quindi, poiché  $kT$  è l'energia associata alle particelle, la portata  $Q$ , indicato in inglese con il termine "Gas Throughput", dà una misura della potenza associata al processo di trasporto, ovvero al moto di trascinamento delle molecole del gas. Si noti che l'unità di misura del sistema MKS (Pa m<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>) coincide con il Watt.

Consideriamo stati stazionari del gas nel sistema da vuoto. Per definizione la condizione di stazionarietà di un fluido implica che il flusso totale attraverso una qualunque superficie **chiusa**  $S_c$  che racchiude il gas sia nullo

$$\oint_{S_c} (N\vec{v}) \cdot \vec{n} dS = 0$$

ovvero considerando un tubo di flusso lungo la parete laterale del quale non si ha trasporto di materia, deve accadere che il flusso di materia entrante da una base del tubo è pari a quello uscente dall'altra base.



$$S_1 + S_2 + S_{laterale} = S_C$$

Ne consegue che il numero di particelle che attraversano nell'unità di tempo una qualunque sezione di un tubo di flusso, è costante ed indipendente dall'estensione della sezione considerata

$$dn/dt = costante$$

Se l'impianto da vuoto è a temperatura uniforme ed indipendente dal tempo, allora la portata  $Q$  è costante in tutto l'impianto

$$Q = kT dn/dt = costante$$

Supponiamo di avere un condotto che collega due recipienti alle pressioni  $p_1$  e  $p_2$  rispettivamente. In condizioni stazionarie osserveremo che il trasporto delle molecole del fluido avviene dalla zona a pressione più alta a quella a pressione più bassa.

### ***Regimi di trasporto e relazioni che esprimono la portata $Q$ in funzione del salto di pressione***

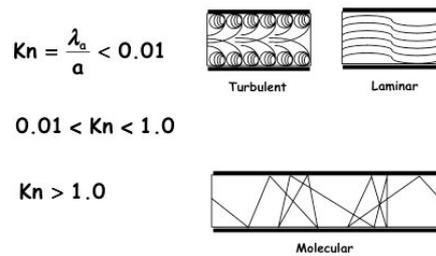
In generale il regime di trasporto è classificato in tre diverse classi sulla base del valore del rapporto tra il cammino libero medio delle particelle e la dimensione lineare caratteristica del recipiente: ad esempio per un condotto a sezione cilindrica si confronterà  $\lambda$  con il raggio  $a$  del condotto.

Questo rapporto è denominato *numero di Knudsen*

$$K_n = \lambda / a$$

La classificazione dei vari regimi è la seguente:

- $K_n < 0.01$  regime viscoso
- $K_n > 1.0$  regime di flusso molecolare
- $0.1 < K_n < 1.0$  regime intermedio o regime di transizione



### Il regime viscoso

A pressioni sufficientemente elevate il meccanismo d'interazione dominante è dato dalle collisioni con le altre molecole: in tal caso si ha il *regime di flusso viscoso*, e la viscosità del fluido  $\eta$  gioca un ruolo dominante. Tale regime prevale principalmente nella regione del basso vuoto. La difficoltà di modellare matematicamente il problema del trasporto in queste condizioni cresce in presenza di vortici nel flusso di materia (*regime viscoso turbolento*).

La quantità caratteristica che distingue il regime turbolento dal laminare, è il numero di Reynolds  $Re$

$$Re = v_m \rho d / \eta$$

dove  $\rho$  è la densità del fluido e  $d$  il diametro del tubo cilindrico. Generalmente si ha che per  $Re > 2200$  il regime è *turbolento*, altrimenti le condizioni di flusso sono *laminari* ( $Re < 2200$ ).

In assenza di vortici, vale a dire *in condizioni di regime viscoso laminare*, quando il profilo dei vettori velocità delle particelle avanzanti in un tubo cilindrico è parabolico, allora il problema del trasporto è trattato sulla base della legge di Poiseuille. Questa legge è ricavata in molti testi di Fisica Generale e Meccanica dei fluidi, quindi qui riportiamo solo la relazione che esprime la portata  $Q$ :

$$Q = \left( \frac{\eta a^4}{8 \eta L} \right) P_m (p_2 - p_1)$$

$a$  è il raggio del condotto di lunghezza  $L$  tra i cui estremi è misurato il salto di pressione ( $p_2 - p_1$ ).  $P_m = (p_1 + p_2)/2$  è la pressione media nel condotto e  $\eta$  la viscosità del fluido.

Concludiamo quindi che in condizioni di flusso viscoso laminare il coefficiente che connette il salto di pressione ( $p_2 - p_1$ ) alla portata  $Q$  è una funzione della pressione nel condotto  $P_m$ .

### Il regime di flusso molecolare.

A bassi valori di pressione, dove il cammino libero medio è più grande delle dimensioni del condotto  $a$  (regime molecolare  $Kn > 1$ ) le collisioni delle molecole con le pareti sono assolutamente prevalenti di quelle tra molecola e molecola. Alla luce della trattazione riportata nel paragrafo precedente, relativa all'interpretazione cinematica della viscosità dei gas, è possibile intuire come quest'ultima quantità non giochi più un ruolo fondamentale nel trasporto del gas.

Infatti, in queste condizioni Knudsen ha dimostrato che la portata  $Q$  dipende dalla geometria del condotto e dalla differenza di pressione  $p_2 - p_1$

$$Q = C ( p_2 - p_1 )$$

Il coefficiente  $C$  prende il nome di **conduttanza**: essa dipende soltanto dalla geometria del condotto e dalla natura del gas che lo attraversa e ha le stesse dimensioni della portata volumetrica  $\dot{V}$  ( $\text{m}^3/\text{s}$ ). L'inverso della conduttanza  $Z=C^{-1}$  è denominato **impedenza** del condotto. Tale legge è verificata in *regime di flusso molecolare* ed è nota come **la legge di Ohm della fluidodinamica** per la somiglianza formale con la legge che lega la differenza di potenziale applicata ai capi di una resistenza elettrica e la corrente che vi scorre. Riassumiamo in tabella l'equivalenza tra grandezze elettriche e grandezze della fluidodinamica.

Differenza di pressione agli estremi di un condotto $\rightarrow$ differenza di potenziale ai poli di R	$\Delta p \rightarrow \Delta V$
Portata $\rightarrow$ corrente elettrica	$Q \rightarrow I$
Conduttanza $\rightarrow$ inverso della resistenza elettrica	$C \rightarrow 1/R$

Discutiamo in dettaglio le ragioni che portarono Knudsen a tale conclusione. La dimostrazione della legge di Ohm della fluidodinamica è basata sull'ipotesi che il processo d'urto contro le pareti del recipiente sia governato dal caso. Nell'interazione molecole-superficie in pratica tutto va come se le particelle fossero adsorbite e riemesse in una direzione casuale rispetto a quella di provenienza. Riassumiamo allora le ipotesi statistiche formulate da Knudsen:

- la velocità delle molecole del gas rarefatto sia distribuita secondo la legge di Maxwell-Boltzmann
- la direzione della particella dopo l'urto contro le pareti del recipiente sia indipendente dalla direzione di incidenza
- in particolare egli ipotizza che la probabilità che una molecola dopo l'urto lasci la superficie muovendosi in una delle direzioni contenute in un cono di ampiezza  $\Delta$ , è espressa da una legge del tipo  $dP = C \sin \Delta d\Delta$ .

Le molecole che fluiscono nel tubo sono tutte sottoposte ad un moto di trascinamento che avviene con velocità  $v_T$ . A questo moto è sovrapposto il moto casuale d'agitazione termica. Consideriamo allora gli urti delle molecole contro un'area unitaria della parete del tubo. Se in ogni urto la direzione delle molecole diviene casuale, allora a ciò è associato un trasferimento d'impulso dal fluido (in moto di trascinamento) alla parete del tubo.

Il numero delle molecole che, a causa dell'agitazione termica, in media nell'unità di tempo urtano contro la parete d'area unitaria, è  $1/4 N v_m$ .

Allora per valutare l'impulso perso in media dal fluido ( $\Delta Q$ ) a causa delle collisioni contro la parete del tubo, è necessario moltiplicare

- il numero di collisioni nell'unità di tempo ( $1/4 N v_m$ )
- per la superficie laterale del tubo che, se il tubo è cilindrico, è pari a  $2 \Delta R L$
- per la velocità di trascinamento del fluido ( $v_T$ )
- per la massa della singola molecola ( $M$ )

$$\Delta Q = 1/2 M N \Delta R L v_T v_m$$

Questa variazione d'impulso è pari alla differenza delle forze di pressione fluido esercitata contro le sezioni iniziali e finali del tubo lungo  $L$  :

$$\Delta Q = \Delta R^2 (p_1 - p_2) = 1/2 M N \Delta R L v_T v_m$$

Poiché il numero di particelle che passano nell'unità di tempo nel tubo è

$$dn/dt = N \Delta R^2 L v_T$$

la precedente relazione può essere riscritta nella forma

$$\Delta R^3 (p_1 - p_2) = 1/2 M dn/dt L v_m$$

$dn/dt$  è esprimibile in termini della portata  $Q$

$$Q = k T dn/dt$$

e ricordando che

$$kT = (\Delta M/8) v_m^2$$

deduciamo l'espressione che lega  $Q$  al salto di pressione  $(p_2 - p_1)$

$$Q = (\Delta R^3 / 16 L) v_m (p_2 - p_1)$$

### Calcolo di alcune conduttanze

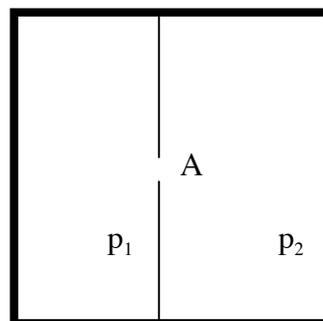
Il *regime molecolare* è dominante nei sistemi a vuoto medio-alto ed ultra alto; in queste condizioni quindi la conduttanza è una quantità indipendente dalla pressione ed è deducibile in modo esplicito nel caso di geometrie del condotto relativamente semplici.

Riportiamo qui l'esempio più semplice di calcolo di conduttanza, ovvero il caso di un recipiente separato in due scomparti da una parete sottile nella quale è praticato un foro d'area  $A$ .

Sull'area  $A$  provenienti dai due scomparti incidono rispettivamente

$$dn_1/dt = 1/4 N_1 v_m A$$

$$dn_2/dt = 1/4 N_2 v_m A$$



Il flusso netto è allora

$$dn/dt = 1/4 (N_2 - N_1) v_m A$$

Poichè il numero di particelle nell'unità di tempo che attraversa l'area  $A$  è direttamente connesso con la portata  $Q$  dalla relazione già citata,

$$dn/dt = Q / k T$$

e ricordano al solito che  $NkT = p$ , avremo allora

$$Q = 1/4 (p_2 - p_1) v_m A$$

Quindi la conduttanza  $C$  in questo caso è

$$C = 1/4 v_m A$$

Per geometrie più complesse il calcolo di  $C$  è certamente più complicato. Per un tubo lungo di lunghezza  $L$  a sezione variabile Knudsen ha dedotto la seguente relazione per la conduttanza  $C$ :

$$C = \frac{4}{3} v_m \int_0^L \frac{h(x)}{S^2(x)} dx$$

dove  $S$  ed  $h$  sono rispettivamente la sezione ed il perimetro della conduttura nel punto  $x$ .

Nel seguito riportiamo alcune relazioni a condotti di forma comune. Si abbia ad esempio

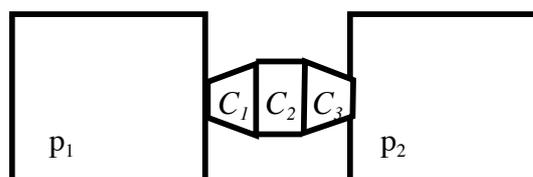
a) un condotto di sezione costante  $A$  e lunghezza  $L$ . Sia  $h$  il perimetro di tale sezione  $A$  (ad esempio per un tubo cilindrico di raggio  $R$  si ha  $A = \pi R^2$ ,  $h = 2 \pi R$ )

$$C_{\text{tubo a sezione costante}} = [1/4 v_m A] [1 + (3 L h)/(16 A)]^{-1}$$

b) un condotto a forma di tronco di cono di lunghezza  $L$ , avente le basi circolari di raggi  $R_1$  e  $R_2$

$$C_{\text{tronco di cono}} = [4 \pi R_1^2 R_2^2 v_m] [3 L (R_1 + R_2)]^{-1}$$

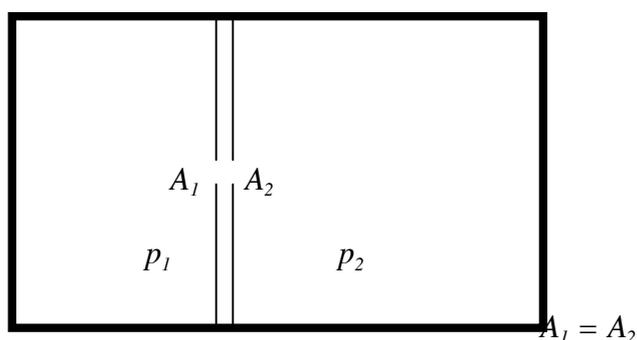
In generale nei sistemi da vuoto vi è un susseguirsi di elementi di connessione, ciascuno con la sua conduttanza caratteristica. In regime di flusso molecolare le conduttanze di tali elementi, se posti uno di seguito all'altro (elementi in serie), sono



equivalenti a considerare un'unica conduttanza tale che

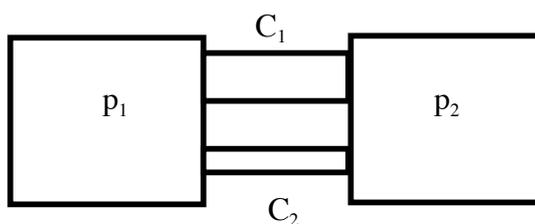
$$C_{eq}^{-1} = C_1^{-1} + C_2^{-1} + \dots + C_n^{-1}$$

Questa relazione ha senso fisico soltanto quando ciascuno degli elementi in serie determina una significativa perturbazione alla traiettoria delle particelle del fluido. Consideriamo il caso di due aperture identiche, praticate in pareti sottili l'una molto vicino all'altra rispetto alle dimensioni del recipiente; in questo caso la conduttanza totale è quella dell'apertura singola.



$$C_{eq} \sim C_1 \sim C_2$$

Se poi si connettono due recipienti con due o più condotti posti l'uno in "parallelo" all'altro, abbiamo



$$C_{eq} = C_1 + C_2 + \dots + C_n$$

***Gli effetti di superficie: adsorbimento, condensazione, assorbimento e rilascio***

La quantità di gas rilasciata dalle pareti può determinare la pressione finale di lavoro a partire da condizioni di vuoto medio. Ad esempio, supponiamo di avere una camera mantenuta sotto vuoto a  $10^{-4}$  Pa da una pompa: questo significa avere una densità di molecole allo stato gassoso di  $3 \cdot 10^{16}$  molecole/m<sup>3</sup>. Un monostrato di molecole depositato sulla parete della camera contiene circa  $5 \cdot 10^{18}$  molecole/m<sup>2</sup>. In genere il rapporto superficie/volume di un impianto da vuoto può variare da  $10^{-3}$  m<sup>-1</sup> ad  $1$  m<sup>-1</sup>; se supponiamo di avere un rapporto unitario, possiamo notare come il distacco di un centesimo delle molecole distribuite su  $1$  m<sup>2</sup> di superficie avvenuto

nell'unità di tempo, può portare al raddoppio della pressione nella camera o meglio ad un rilascio pari al doppio della portata della pompa.

Non ci sorprende allora che a questi valori di pressione il pompaggio delle camere subisce un rallentamento in virtù delle molecole rilasciate dalle pareti e che quest'ultimo fenomeno limiti poi la pressione finale.

Tra tutte le molecole che urtano la superficie di una camera da vuoto solo una frazione vi aderisce concorrendo a formare un monostrato di ricopertura. Diremo allora che le molecole che vi aderiscono sono **adsorbite**. In generale non tutta la superficie è soggetta all'adsorbimento. S'introduce quindi un parametro  $\Gamma$ , il "grado di ricopertura", che rappresenta la frazione di superficie ricoperta.

Nel caso d'adsorbimento le molecole del gas sono intrappolate in una buca di potenziale prodotta da molecole di natura diversa (quelle della parete). Le molecole del gas possono legarsi poi debolmente con le molecole della stessa specie già adsorbite, creando altri strati depositati sulla parete: parleremo in tal caso di fenomeno di **condensazione**. In pratica si ha un cambiamento di fase dallo stato gassoso al liquido o solido ed ovviamente in tale processo gioca un ruolo fondamentale la temperatura della superficie.

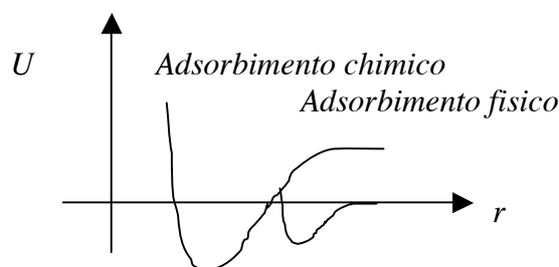
Infine, se le molecole del gas diffondono all'interno della matrice cristallina della parete o penetrano nelle sue porosità a tal punto da essere occluse, allora parleremo di fenomeno di **assorbimento** (o più semplicemente *assorbimento*). La quantità di gas che può essere assorbita da una parete dipende dal coefficiente di solubilità e dalla costante di diffusione del gas nel solido. In realtà pochi gas diffondono significativamente nei materiali solidi, fatta eccezione per l'idrogeno e l'elio.

Torniamo ora a discutere in maggior dettaglio dell'*adsorbimento*.

Le molecole allo stato gassoso che si avvicinano alla parete del recipiente a vuoto dell'impianto, possono essere attratte o respinte secondo la distanza  $r$  a cui si trovano. La molecola che aderisce alla superficie si trova in uno stato corrispondente al minimo d'energia potenziale. Possiamo classificare il processo d'adsorbimento sulla base del valore di distanza a cui cade questo minimo:

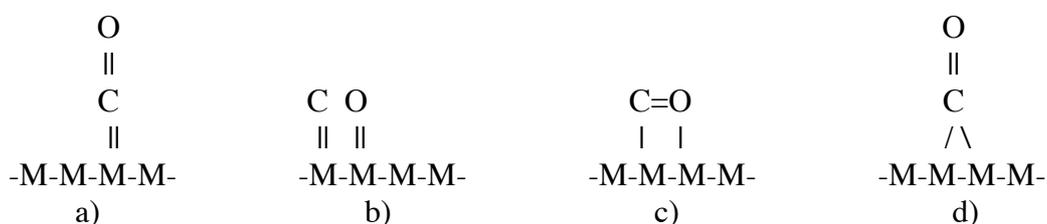
- adsorbimento chimico  $r_{min} = 0.1-0.3 \text{ nm}$
- adsorbimento fisico  $r_{min} = 0.4 \text{ nm}$

Inoltre, se facciamo riferimento al grafico dell'energia potenziale  $U$  della molecola nei due casi, notiamo che, nel caso di adsorbimento chimico, il minimo corrisponde a valori di energia potenziale sensibilmente più bassi.



Nel caso d'adsorbimento chimico (*chemisorzione*) l'adesione della molecola alla parete è il frutto della formazione di un legame chimico che implica quindi la messa in comune degli elettroni di valenza dei costituenti del gas e della parete. Tale processo è selettivo, nel senso che dipende fortemente dalla natura del gas e delle pareti con cui interagisce. Inoltre l'adsorbimento chimico è responsabile della formazione di uno strato monomolecolare soltanto, poiché esso può aver luogo sino a che vi siano legami di valenza disponibili. È per questo motivo che lo stato legato è caratterizzato da una buca di potenziale più profonda rispetto al caso dell'adsorbimento fisico (*fisisorzione*).

La chemisorzione è spesso accompagnata da rotture di legami chimici con conseguente dissociazione molecolare: a tale processo è associata un'energia d'attivazione  $E_a$ . La forma del legame chimico che s'instaura dipende dalla struttura dell'elemento adsorbente e da quello adsorbito e dalla disponibilità di siti d'assorbimento. A titolo d'esempio riportiamo in figura varie possibili forme d'adsorbimento chimico nel caso di una molecola di CO sul reticolo metallico M.



Nel primo caso da sinistra a) la molecola di CO occupa *un* sito d'adsorbimento, negli altri casi *due* siti. Nel caso b) abbiamo poi un esempio di dissociazione molecolare.

L'adsorbimento fisico (detto anche di Van der Waals) è determinato dall'azione di forze d'interazione più deboli quali

- a) interazioni tra i dipoli elettrici permanenti delle molecole adsorbite,
- b) forze di polarizzazione, legate alla distorsione della distribuzione di carica nelle molecole adsorbite
- c) forze repulsive a corto raggio: esse nascono quando si ha compenetrazione delle nuvole elettroniche degli atomi interagenti. Per questo sono repulsive ed hanno un ruolo rilevante solo a corta distanza
- d) forze di dispersione che traggono origine dai momenti elettrici indotti dalle nuvole elettroniche delle molecole o degli ioni adiacenti in movimento.

Le forze del tipo c) e d) sono sempre presenti. Alle forze di dispersione è associata un'energia potenziale che, secondo il modello di London, ha un andamento con la distanza del tipo

$$U_A = -c / r^6$$

dove  $c$  è una costante che dipende dalle proprietà fisiche degli atomi, quali la loro polarizzabilità.

Le forze repulsive a corto raggio sono rappresentate dalla relazione empirica

$$U_C = b / r^{12}$$

dove  $b$  è una costante caratteristica del sistema interagente.

Sommando  $U_c$  e  $U_A$  otteniamo la funzione potenziale complessiva che rende conto dell'esistenza di un valor minimo  $U_o$  in corrispondenza della distanza  $r_o$ . In generale la funzione potenziale viene riscritta nella forma nota come potenziale di Lenard-Jones

$$U_c = U_o [ (r_o / r)^{12} - 2 (r_o / r)^6 ]$$

L'esistenza di questo minimo nel potenziale implica che gli atomi (o molecole) adsorbiti perdono il grado di libertà traslazionale verticale alla superficie, ma in linea di principio possono ancora traslare parallelamente ad essa. Il loro insieme è quindi modellabile come un gas bidimensionale. In realtà questo è vero se il gas adsorbito ha ancora sufficiente energia termica da poter scorrere lungo la parete adsorbente. A bassa temperatura questo non è più vero e quindi gli atomi (o molecole) mantengono solo i gradi di libertà vibrazionali, in altre parole oscillano attorno ai loro rispettivi siti d'adsorbimento.

Queste considerazioni ci portano a concludere che l'adsorbimento (sia *chimico* che *fisico*) comporta una riduzione dei gradi di libertà delle particelle del gas. Questo implica da un punto di vista macroscopico, che a parità di temperatura si ha una variazione negativa dell'entropia  $S$ . Se ne deduce che l'adsorbimento è accompagnato da una variazione negativa d'entalpia  $\Delta H$  ( $\Delta H$  rappresenta il calore scambiato dal gas con la parete). Ciò significa che quando una molecola passa dalla fase gassosa a quella adsorbita viene liberato calore. In altre parole il processo d'adsorbimento è *esotermico*. Il fenomeno opposto, ovvero il rilascio di molecole dalle pareti, detto *desorbimento o rilascio*, avviene con assorbimento di calore da parte del gas.

La probabilità d'adsorbimento  $p_a$  è esprimibile dal rapporto

$$p_a = (u_a / N')$$

dove  $u_a$  è il numero di molecole adsorbite nell'unità di tempo,  $N'$  è il numero d'urti nell'unità di tempo contro la parete

$$N' = p / (2 \Delta M k T)^{1/2},$$

Il valore della probabilità è molto diverso se si considera il caso d'adsorbimento *fisico* a bassa temperatura dove si ha  $p_a \sim 1$ , o d'adsorbimento *chimico* dove possiamo avere valori anche molto minori dell'unità nel caso in cui ci sia già un'accentuata ricopertura delle pareti con conseguente saturazione dei siti d'adsorbimento. In questo caso la probabilità è una complessa funzione del parametro di ricopertura  $\Delta$  e dipende dall'eventuale energia d'attivazione  $E_a$  necessaria alla formazione dei nuovi legami chimici. Essa è esprimibile in termini delle grandezze fisiche sinora introdotte nella forma

$$p_a = f_a(\Delta) \exp(-E_a / R T)$$

dove con  $R = 8.3146 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$  abbiamo indicato la costante di Reydelberg dei gas.  $f_a(\Delta)$  assume forme diverse a seconda della mobilità dell'adsorbato e del tipo d'adsorbimento. I vari modelli d'adsorbimento sono basati su ipotesi concernenti la struttura analitica di questa funzione. Sulla base di queste ipotesi su  $f_a(\Delta)$  si calcola l'andamento velocità d'adsorbimento  $u_a$ ,

$$u_a = [p / (2 \pi M k T)^{1/2}] f_a(\theta) \exp(-E_a/RT)$$

essendo tale quantità direttamente confrontabile con i dati sperimentali.

Le molecole o gli atomi adsorbiti possono ritornare nella fase gassosa. Esiste quindi un tempo  $\theta$  di permanenza caratteristico dell'adsorbato sulla superficie. Esso è legato al calore liberato nel processo e viene espresso tramite l'equazione di Frenkel

$$\theta = \theta_0 \exp(-\theta H_a / R T)$$

$\theta_0$  è il periodo d'oscillazione caratteristica dell'atomo (o molecola) attorno al sito d'adsorbimento (in pratica si assume pari al tempo di vibrazione caratteristico dell'atomo adsorbente,  $10^{-14} - 10^{-12}$  s).  $\theta$  dipende esponenzialmente da  $\theta H_a$ , quindi variazioni di un ordine di grandezza nell'entalpia si riflettono in cambiamenti enormi nel tempo di permanenza dell'atomo nel sito d'adsorbimento. Ad esempio a  $T=298$  K, assumendo  $\theta_0 \sim 10^{-13}$  s, i  $\theta$  ottenuti nel caso in cui si ha  $\theta H_{a1} = -4.19 \cdot 10^2$  J/mole e  $\theta H_{a2} = -1.25 \cdot 10^5$  J/mole è

$$\theta_1 \sim 10^{-13} \text{ s}$$

$$\theta_2 \sim 10^9 \text{ s} \sim 100 \text{ anni}$$

I siti di adsorbimento che diventano liberi sono poi disponibili ad accogliere nuove particelle del gas. In condizioni stazionarie s'instaura un equilibrio dinamico tra particelle adsorbite e quelle rilasciate che determina la pressione limite raggiunta nell'impianto a vuoto.

Il rilascio o desorbimento è caratterizzato da un'energia d'attivazione  $E_d$  data da

$$E_d = -\theta H_a + E_a$$

dove  $E_a$  è l'energia d'attivazione della chemisorzione. Il tempo di permanenza dell'atomo sul sito è allora dato da

$$\theta = \theta_0 \exp[-(E_a - \theta H_a) / R T]$$

e la velocità di rilascio ha una forma analoga a quella della velocità d'adsorbimento

$$u_d = K f_d(\theta) \exp(-E_d/RT)$$

dove  $f_d(\theta)$  rappresenta la frazione di siti disponibili al rilascio e  $K$  è una costante di velocità.

#### Tabella 4

Calori d'adsorbimento di gas su metalli in forma di film evaporati. Il fattore di ricoprimento è assunto  $\theta = 0$ .

Gas		Metallo ( film sottile)		$\Delta H_a$ (J/mole)
Idrogeno molecolare	H <sub>2</sub>	Tantalio	Ta	1.9 · 10 <sup>5</sup>
Idrogeno molecolare	H <sub>2</sub>	Molibdeno	Mo	1.7 · 10 <sup>5</sup>
Idrogeno molecolare	H <sub>2</sub>	Tungsteno	W	2.2 · 10 <sup>5</sup>
Ossigeno molecolare	O <sub>2</sub>	Titanio	Ti	9.9 · 10 <sup>5</sup>
Ossigeno molecolare	O <sub>2</sub>	Niobio	Nb	8.7 · 10 <sup>5</sup>
Ossigeno molecolare	O <sub>2</sub>	Tantalio	Ta	8.9 · 10 <sup>5</sup>
Ossigeno molecolare	O <sub>2</sub>	Molibdeno	Mo	7.2 · 10 <sup>5</sup>
Ossigeno molecolare	O <sub>2</sub>	Tungsteno	W	8.1 · 10 <sup>5</sup>
Azoto molecolare	N <sub>2</sub>	Tantalio	Ta	5.9 · 10 <sup>5</sup>
Azoto molecolare	N <sub>2</sub>	Tungsteno	W	3.8 · 10 <sup>5</sup>
Ossido di carbonio	CO	Oro	Au	3.8 · 10 <sup>4</sup>
Ossido di carbonio	CO	Ferro	Fe	1.3 · 10 <sup>5</sup>
Ossido di carbonio	CO	Nichel	Ni	1.5 · 10 <sup>5</sup>
Etilene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Tantalio	Ta	5.8 · 10 <sup>5</sup>
Etilene	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Tungsteno	W	4.3 · 10 <sup>5</sup>

Dalle considerazioni fatte in precedenza è evidente che, per accelerare il rilascio delle molecole adsorbite occorre fornire energia alle pareti. Ciò è fatto nei modi più disparati, quali il bombardamento della superficie tramite particelle cariche o radiazione elettromagnetica. Il modo più semplice, suggerito da tutte le relazioni scritte in precedenza ed applicato sistematicamente nei sistemi d'alto vuoto, è il riscaldamento delle pareti dell'impianto. Questa operazione è indicata con il termine tecnico di "*degasaggio*" (ottenuto storpiando la parola inglese *degassing*). Negli impianti d'alto vuoto tale operazione è ritenuta indispensabile ed è attuata riscaldando l'impianto tra i 200 °C e i 450 °C per ore o addirittura per diversi giorni secondo la pressione finale d'esercizio dell'impianto. In genere ciascuna parte dell'impianto è trattata separatamente prima dell'assemblaggio; inoltre la scelta dei materiali, lo stato delle superfici ed il tipo di guarnizioni giocano un ruolo decisivo nel limitare i fenomeni d'adsorbimento e assorbimento facilitando il degasaggio.

Tuttavia, se da un lato l'adsorbimento costituisce un aspetto negativo per il raggiungimento di un alto vuoto, dall'altro esso è abilmente sfruttato in alcuni casi fondamentali.

L'adsorbimento fisico è alla base delle pompe chiamate comunemente criogeniche. Quando bisogna evitare l'utilizzo di pompe che lasciano negli impianti tracce d'idrocarburi (*back stream* dell'olio utilizzato dalle pompe), allora si opta per questi sistemi basati sull'uso di polveri o granuli di materiale raffreddati a bassa temperatura. Sono materiali porosi che hanno un alto rapporto superficie/volume. Ad esempio le Zeoliti sono portate a 77 K (temperatura d'ebollizione di N<sub>2</sub> a pressione atmosferica), mentre le temperature d'esercizio delle pompe a carbone attivo sono tipicamente più basse (da 4 a 20 K).

L'uso delle basse temperature è cruciale perché come abbiamo visto i legami dovuti alle forze di Van der Waals della fisiorzione sono deboli e quindi l'energia termica delle molecole deve essere ridotta in modo da consentire l'intrappolamento nella buca di potenziale del sito d'adsorbimento.

L'adsorbimento chimico trova applicazione in diversi tipi di pompe dette "getter", la cui utilità è notevole soprattutto se i gas da adsorbire sono attivi. Tali pompe sono costituite da sottilissimi strati di metallo quali Ti, Ba, Zr, Ta o leghe come Zr-Al, Ti-Zr che sono portate ad una temperatura d'esercizio tra i 20 °C e 400 °C. Il titanio (Ti) è impiegato spesso in sistemi che sono destinati a sopportare

numerosi cicli di pressione tra la condizione di vuoto e quella di pressione atmosferica, mentre il bario (Ba) lo troviamo depositato all'interno di piccoli sistemi da vuoto, come le valvole elettroniche e i tubi a raggi catodici dei cinescopi che, una volta costruiti, restano sotto vuoto tutta la loro vita.

Infine ricordiamo che l'adsorbimento chimico è un processo selettivo e questa proprietà è sfruttata nel processo di purificazione dei gas rari. Questi ultimi sono generalmente i gas nobili che non reagiscono con i "getter" che al contrario adsorbono le impurezze presenti nel gas.

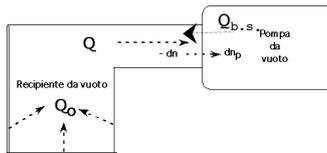
### **Velocità di pompaggio e portata.**

In precedenza abbiamo definito le due quantità  $\bar{v}$  e  $Q$ . Tuttavia, dopo l'introduzione del concetto di conduttanza  $C$  che apparentemente ha le stesse dimensioni di  $\bar{v}$ , è bene far notare che si tratta di concetti ben diversi. La velocità di pompaggio  $\bar{v}_p$  associata ad una macchina che produce il vuoto è definita operativamente misurando il volume di gas che transita nell'unità di tempo attraverso la sezione che delimita l'imbocco della pompa. Lungo i punti di quella superficie la pressione  $p_p$  è definita in modo univoco e ne consegue l'espressione definente  $\bar{v}_p$  in funzione della portata  $Q$

$$\bar{v}_p = Q/p_p$$

Si noti allora la differenza concettuale con la definizione di conduttanza  $C$ : in questo caso stiamo considerando un condotto ai capi del quale è applicata una differenza di pressione  $\Delta p$ .  $C$  è definita come il rapporto tra la portata  $Q$  ed il salto di pressione ai capi del condotto.

In realtà, quando una pompa è connessa ad una camera da vuotare, la sua velocità effettiva d'aspirazione non è costante.



Infatti, alla portata  $Q$  associata al trasporto delle molecole del gas aspirato via dal recipiente verso la pompa occorre

- sommare la portata  $Q_o$  il trasporto di materia "entrante" nel recipiente, dovuto al fenomeno di degassamento delle pareti e
- sottrarre l'inevitabile flusso all'indietro (*back stream*) dalla pompa verso il recipiente  $Q_{b.s.}$ , la cui entità dipende dalla tensione di vapore dei fluidi presenti nella pompa.

Vediamo allora come si modifica  $\bar{v}_p$  tenendo conto di questi effetti. La portata complessiva, misurata all'imbocco della pompa, è

$$Q + Q_o - Q_{b.s.} = p \bar{v}_p$$

Ponendo

$$Q = p \bar{v}_p^{(tot)} \qquad Q_o - Q_{b.s.} = p_{lim} \bar{v}_p$$

dove  $p_{lim}$  è la pressione limite della pompa, otteniamo l'effettiva velocità di pompaggio:

$$\bar{v}_p^{(tot)} = \bar{v}_p ( 1 - p_{lim}/p )$$

### ***Andamento nel tempo della pressione durante la fase di pompaggio.***

Vediamo ora di ricavare qual è l'andamento nel tempo della pressione di un recipiente di volume  $V$ , quando ad esso è attaccata una pompa avente una velocità di pompaggio nominale indipendente dal tempo  $\bar{Q}_p$ .

Supporremo il gas contenuto nel recipiente in condizioni isoterme, quindi

$$kT \, dn/dt = d(pV) / dt = p \, dV/dt + V \, dp / dt = V \, dp / dt$$

L'ultimo passaggio di questa sequenza deriva dall'aver osservato che il gas occupa sempre il volume  $V$  del recipiente in qualunque momento del pompaggio.

Le molecole del gas che nell'unità di tempo abbandonano il recipiente ( $-dn$ ), entrano nella pompa di portata  $Q$  alla pressione  $p$ , per questo formalmente scriveremo:

$$Q = p \, \bar{Q}_p = kT \, dn_p/dt = -kT \, dn/dt = -V \, dp/dt$$

avendo indicato con  $dn_p$  il numero di molecole estratte dalla pompa ed avendo assunto per ovvie ragioni di conservazione della materia  $dn_p = -dn$ .

Ne segue che

$$p \, \bar{Q}_p = -V \, dp/dt$$

Nell'ipotesi  $\bar{Q}_p = \text{costante}$ , questa equazione è risolvibile per separazione di variabili ottenendo

$$p(t) = p(0) \exp(-t/\bar{\tau})$$

dove  $\bar{\tau} = V / \bar{Q}_p$  è il tempo caratteristico di svuotamento e  $p(0)$  il valore della pressione all'istante iniziale.

Se si tiene conto dell'effetto di degassamento del recipiente e dell'esistenza di una pressione limite  $p_{lim}$ , allora dovremmo modificare la relazione precedente imponendo che

$$p \, \bar{Q}_p^{(tot)} = -V \, dp/dt = p \, \bar{Q}_p (1 - p_{lim} / p)$$

che sviluppata porta all'equazione a variabili separate

$$dp / (p - p_{lim}) = - (V / \bar{Q}_p) \, dt$$

che ammette come soluzione

$$p(t) - p_{lim} = [p(0) - p_{lim}] \exp(-t/\bar{\tau}) \simeq p(0) \exp(-t/\bar{\tau})$$

essendo tipicamente  $p(0) \gg p_{lim}$ .

### ***La velocità di pompaggio efficace***

In genere le specifiche pubblicate dai costruttori di pompe da vuoto indicano l'andamento della velocità di pompaggio in funzione la pressione nella condizione in

cui la pompa è opera chiusa su se stessa. In fase di reale utilizzo dell'oggetto, occorre studiare in modo accorto le limitazioni introdotte dai condotti di connessione per prevedere in modo corretto quale è il tempo di svuotamento caratteristico del sistema e la pressione a cui si riesce a portare la camera da vuoto.

È allora molto pratico utilizzare il concetto di portata volumetrica efficace  $\bar{Q}_{eff}$  (o velocità di pompaggio efficace) che consente di includere nella velocità di pompaggio della pompa anche l'effetto della presenza delle conduttanze dei tubi di connessione alla camera da vuoto. Definiamo ora questa nuova quantità e ricaviamo la sua dipendenza da  $C_{tot}$  e  $\bar{Q}_p$ . In condizioni stazionarie del sistema pompa – camera da vuoto la portata  $Q$  assume ovunque lo stesso valore. Sia  $p$  la pressione nella camera e  $p_o$  la pressione all'imbocco della pompa.

Definiamo la velocità di pompaggio efficace  $\bar{Q}_{eff}$

$$\bar{Q}_{eff} = Q / p$$

Trattiamo ora il problema del trasporto del fluido nel modo in cui abbiamo imparato a fare in precedenza e scriviamo che

$$p_o \bar{Q}_p = Q = C_{tot} (p - p_o) = p \bar{Q}_{eff}$$

Sostituendo  $p_o = p (\bar{Q}_{eff} / \bar{Q}_p)$  otteniamo

$$C_{tot} [1 - (\bar{Q}_{eff} / \bar{Q}_p)] = \bar{Q}_{eff}$$

da cui

$$\bar{Q}_{eff}^{-1} = C_{tot}^{-1} + \bar{Q}_p^{-1}$$

Questa formula consente di valutare quanto la conduttanza della connessione condiziona la portata efficace della pompa.

### **Metodi di misura della velocità di pompaggio.**

Riportiamo brevemente i metodi usuali per la determinazione della velocità d'aspirazione delle pompe.

#### *Metodo a volume costante.*

Questo metodo è applicabile per misurare piccole velocità d'aspirazione. In questo caso la pompa è collegata ad un gran recipiente di volume  $V$  e si osserva la diminuzione esponenziale di pressione nel tempo durante la fase di svuotamento.

In realtà la velocità misurata è quella effettiva, quindi l'andamento  $p(t)$  è

$$p(t) \simeq p(0) \exp(-t/\bar{Q}) + p_{lim}$$

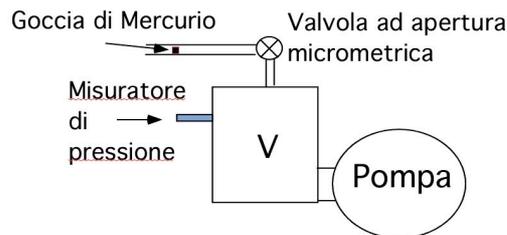
Inoltre, se la conduttanza di collegamento ha un valore  $C$  comparabile alla velocità di pompaggio allora il tempo caratteristico misurato, è

$$\bar{Q} = V \bar{Q}_{eff}^{-1} = V (C^{-1} + \bar{Q}_p^{-1})$$

Conoscendo  $V$  e  $C$  si deduce  $\tau_p$  dalla misura del tempo caratteristico  $\tau$

*Metodo a pressione costante.*

Per grandi velocità d'aspirazione la variazione di pressione nel tempo è troppo rapida e difficilmente si riesce a dedurre l'andamento esponenziale della funzione  $p(t)$ . In tal caso si presta bene il metodo indicato in Figura. In essa è disegnato un recipiente di volume  $V$  connesso alla pompa di cui si deve misurare la velocità di pompaggio.

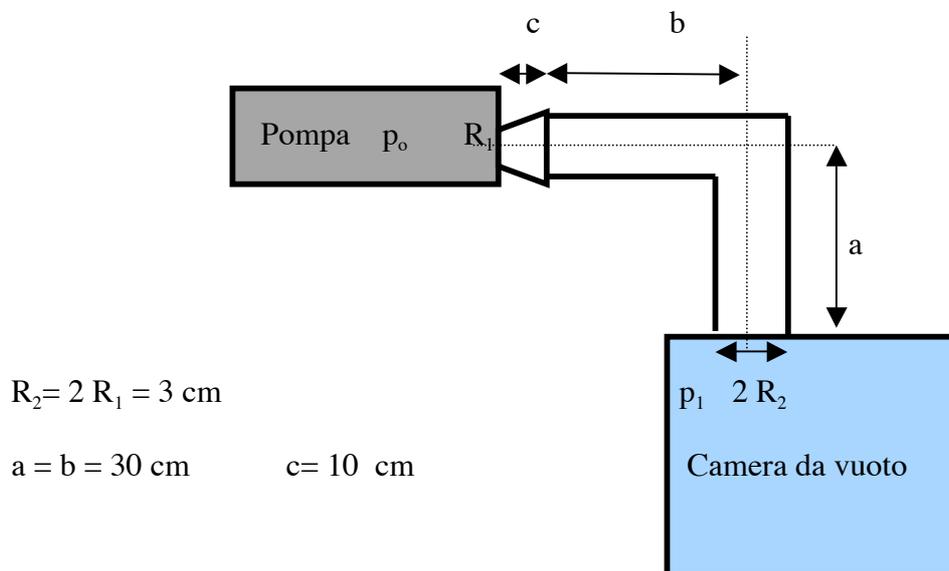


La camera da vuoto  $V$  è connessa ad un tubicino di vetro tramite una valvola ad apertura micrometrica (valvola a spillo). La valvola consente di regolare la pressione della camera ad un valore costante. Il tubicino di vetro contiene una goccia di mercurio. In fase di pompaggio, l'aria aspirata muove la goccia. Monitorando questo movimento si deduce la velocità del fluido aspirato dalla pompa.

*Un esempio di calcolo di un sistema da vuoto.*

Supponiamo di avere a disposizione una pompa da vuoto che, alla pressione  $p_o = 10^{-6}$  mbar ha una portata volumetrica (indicata spesso dai costruttori di pompe da vuoto come velocità di pompaggio)  $\dot{V} = 100$  l/s. La pompa è connessa ad una camera a vuoto tramite, un tronco di cono e due condotti cilindrici disposti a L. Le dimensioni dei condotti sono riportate in figura. Vogliamo dedurre qual è la pressione finale  $p_1$  a cui si porta la camera da vuoto a regime.

*Si noti l'uso d'unità di misura diverse da quelle del sistema internazionale. Si tratta dell'usuale problema in cui il fisico si trova ad operare partendo da dati forniti dagli ingegneri delle case costruttrici di materiale da vuoto.*



$$R_2 = 2 R_1 = 3 \text{ cm}$$

$$a = b = 30 \text{ cm} \quad c = 10 \text{ cm}$$

Calcoliamo innanzitutto la conduttanza equivalente del condotto, come somma delle conduttanze dei due cilindri e del tronco di cono. Assumiamo che il gas pompato sia aria a 300 K ( $v_m = 468$  m/s) abbiamo  $C_{cilindro} = 0.070$  m<sup>3</sup>/s,  $C_{cono} = 0.088$  m<sup>3</sup>/s e quindi

$$C_{equivalente} = (2 C_{cilindro}^{-1} + C_{cono}^{-1})^{-1} = 0.025 \text{ m}^3/\text{s} = 25 \text{ l/s}$$

Facciamo notare come in questo caso il valore della conduttanza è più basso della velocità di pompaggio della pompa a disposizione. Questo, come vedremo dal valore finale di  $p_1$ , si riflette in modo significativo sullo stato d'equilibrio dinamico del sistema.

La portata della pompa per  $p_o = 10^{-6}$  mbar =  $10^{-4}$  Pa è

$$Q = p_o \square = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar l/s}$$

Ne segue che

$$p_1 = p_o + Q/C_{equivalente} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mbar} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$$

Questo semplice esempio c'insegna immediatamente che non conviene connettere la camera da vuoto ad una pompa avente  $\square \gg C_{equivalente}$ , perché il costo della pompa cresce al crescere di  $\square$  e con queste connessioni di pompaggio non usufruiamo della sua elevata portata volumetrica. Va detto altresì che il precedente calcolo della conduttanza totale del sistema è stato semplificato: non abbiamo tenuto conto della configurazione a "gomito" dei due tubi cilindrici che sono montati in forma di L "rovesciata". Noi abbiamo calcolato la conduttanza come se fosse la serie di due tubi cilindrici messi in linea: in realtà, nel caso del *gomito*, le molecole del gas devono urtare almeno una volta la parete del tubo per poter percorrere tutto il condotto. Un calcolo più accurato in cui si tiene conto dell'effettiva dinamica del fluido nei tubi ad L, porta ad un aumento della conduttanza complessiva. In pratica tutto va come se i due tubi fossero ancora in linea uno rispetto all'altro, ma ad essi è associata una lunghezza equivalente  $L_{eq}$  pari a

$$L_{eq} = L + (8/3) R$$

dove  $R$  è il raggio interno dei tubi cilindrici.

Vediamo allora di concludere questo paragrafo affrontando in concreto la questione del degassamento della camera da vuoto. Riferiamoci di nuovo all'esempio citato in precedenza della camera da vuoto con  $5 \cdot 10^{14}$  molecole/cm<sup>2</sup> depositate sulla superficie delle pareti ed avente un rapporto volume/superficie dell'ordine di 1. Il flusso di particelle rilasciato da uno strato di molecole  $\mathcal{N}$  adsorbite per unità di superficie è proporzionale a  $\mathcal{N}$  ed inversamente proporzionale al tempo caratteristico di rilascio  $\square$

In generale il flusso specifico  $[(d \mathcal{N}/dt) (1/\mathcal{N})]$  è esprimibile come

$$(d \mathcal{N}/dt) (1/\mathcal{N}) \simeq [\square \exp(E_d/RT)]^{-1}$$

Assumendo  $\tau \sim 10^{-13}$  s (valore di riferimento per un ampio numero di sistemi), e  $E_d \sim |\tau H_a| \sim 1 \cdot 10^5$  (J/mole), il flusso specifico è dell'ordine di  $10^{-4}$ , che corrisponde, tenuto conto del rapporto unitario volume/superficie del contenitore da vuoto, ad un'immissione nella camera di  $\sim 5 \cdot 10^{10}$  molecole  $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ . Supponendo di avere una camera di  $1 \text{ m}^3$ , la portata associata è

$$Q = k T dn/dt \sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa m}^3/\text{s}$$

essendo  $n$  il numero di molecole che fluiscono nella camera.

Tale flusso di materia deve essere compensato dalla pompa che aspira il fluido, quindi converrà evacuare i gas desorbiti a pressioni di  $10^{-3} - 10^{-4}$  Pa per non utilizzare le costose pompe con alte velocità di pompaggio  $\tau = Q/p$ .

## BIBLIOGRAFIA

- 1) M. W. Zemansky, *Calore e Termodinamica*, Zanichelli (1970)
- 2) E. Fermi, *Termodinamica*, Boringhieri (1972)
- 3) P. Fleury, J. P. Mathieu *Calore, Termodinamica Stati della Materia*, Zanichelli (1968)
- 4) C. Mencuccini, V. Silvestrini, *Fisica I - Meccanica e Termodinamica*, Liguori Editore – Napoli (1987)
- 5) A. Roth, *Vacuum technology*, Elsevier North Holland Inc. (1978)
- 6) A. Guthrie, *Vacuum Technology*, John Wiley & Sons (1963)
- 7) M. Bertolotti, T. Papa, D. Sette, *Metodi d'Osservazione e Misure*, Virgilio Veschi Editore - Roma (1968)
- 8) E. Acerbi, *Metodi e Strumenti di Misura*, CittàStudi Edizioni s.r.l. – Milano (1999)
- 9) B. Ferrario, *Introduzione alla Tecnologia del Vuoto*, edizione riveduta da A. Calcatelli, Patron Editore – Bologna (1999)