



*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*



INDICE

INTRODUZIONE

RICHIAMI DI TEORIA CINETICA DEI GAS

La distribuzione statistica delle velocità di un gas ideale

Il trasporto

Le proprietà di trasporto

La velocità di pompaggio efficace

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

BIBLIOGRAFIA

INTRODUZIONE

Il termine "vuoto" è riferito alla situazione fisica che si verifica in un ambiente ove la pressione gassosa è minore di quella atmosferica. A seconda che la pressione sia poco o molto inferiore a quella atmosferica, i fenomeni che si verificano possono risultare 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 m² di superficie (1 Pa = 1 N/m²).

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 = 1 10³ mbar ~ 10⁵ Pa.
- il mm Hg o torr, pari 133.32 Pa, utilizzata ad esempio per misure di pressione sanguigna. 1 atmosfera = 1 10³ mbar = 760 mm Hg
- il kg/cm² pari a 9.81 10⁴ Pa ~ 1 Atmosfera. Si tratta di una unità molto amata dagli ingegneri del continente europeo.
- il psi (pound per square inch² → libbra inglese/pollice²), 1 psi è pari ~ 6.89473 10³ 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 ⁵ — 10 ²	Pa
<i>Vuoto medio</i>	10 ² — 10 ⁻²	Pa
<i>Alto vuoto</i>	10 ⁻² — 10 ⁻⁶	Pa
<i>Ultra-alto vuoto</i>	< 10 ⁻⁶	Pa
<i>Vuoto estremo</i>	< 10 ⁻¹⁰	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 H₂, He, Ne, Ar ad una pressione totale intorno a 10⁻⁶ Pa. Nello spazio interstellare ed intergalattico la pressione diventa ancora più piccola, tanto che si preferisce parlare in termini di densità delle particelle gassose (cioè numero di 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 cm³; nello spazio intergalattico questa densità è molto minore, ma non nulla e, secondo le migliori stime, corrisponde ad un atomo d' idrogeno in un m³.

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 ⁻³]
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	5×10^7
1000	$0,99 \times 10^{-8}$	1600	5×10^5

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 di 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 dell'ordine di 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 di alcuni settori della tecnologia. La tecnica di produzione del vuoto si applica quindi ad un grande numero di impianti con scopi e necessità di livello di vuoto anche molto diversi come appare, a titolo d'esempio, nella tabella 3.

Applicazione	Pressione (Pa)
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 ragioni per cui si desidera produrre il vuoto sono legate alla natura dell'applicazione considerata e quindi possono essere molteplici:

- 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 (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 O₂, H₂O e idrocarburi in tubi elettronici o in sistemi in cui si studia la scarica nei gas).
- Simulare particolari situazioni fisiche come quelle che si verificano 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: esse sono dovute alla complessità dei modelli di interazione tra particelle e tra esse e le pareti del recipiente, oltre che alla natura generalmente anisotropa della distribuzione delle velocità delle particelle. 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 delle molecole gas* λ

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. λ 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 $f(v)$.

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). Riportiamo qui soltanto l'espressione ad essa immediatamente legata che esprime la densità di volume delle particelle $dn=N f(v) dv$ con il modulo della velocità compreso tra v e $v+dv$:

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

dove N è il numero di particelle per unità di volume del gas e v_o

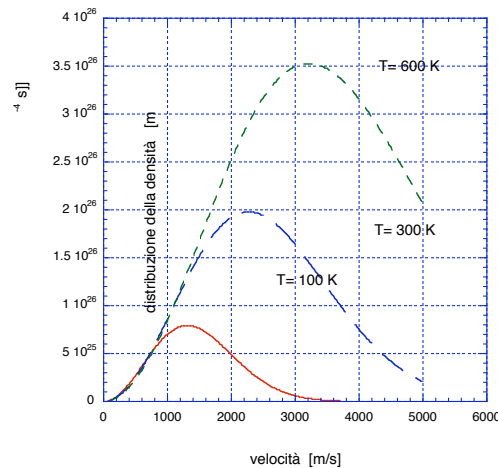
$$v_o = (2k T/M)^{1/2}$$

è la velocità per cui è massima la funzione $f(v)$. 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 $M \simeq 1.6 \cdot 10^{-27}$ kg). Ricordiamo che $f(v)$ rappresenta una densità di probabilità così che deve essere verificata la condizione di normalizzazione

$$\int_0^{\infty} f(v) dv = 1$$

In figura è riportato in grafico la funzione $Nf(v)$ 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

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

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

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

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). Riportiamo l'espressione per la generica componente cartesiana dato che, per l'ipotesi di isotropia, le altre sono assolutamente analoghe

$$dn_i = N f_i(v_i) dv_i = N \left(\frac{M}{2\pi kT} \right)^{1/2} \exp[-(v_i^2/v_o^2)] dv_i$$

con $i=x, y, z$.

Consideriamo ora 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 risulti perfettamente elastico e che la variazione di quantità di moto della particella sia pari a $2 M v_i$.

Sia Δn_i il numero d'urti nell'unità di tempo che avvengono contro un'area unitaria nella direzione i . Essendo nota la funzione densità di probabilità f_i possiamo dedurre esplicitamente Δn_i . 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

$$v_i d n_i = v_i N f_i(v_i) d v_i$$

e poi integrare su tutti i possibili valori di v_i

$$\Delta n_i = N \int_0^{\infty} v_i f_i(v_i) d v_i = [N/(2\sqrt{\pi})] \left(\frac{2kT}{M}\right)^{1/2} = (1/4)N v_m$$

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 di 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:

$$p = \int_0^{\infty} 2Mv_i v_i d n_i = 2NM \int_0^{\infty} v_i^2 f_i(v_i) d v_i$$

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 è per definizione il numero di particelle nell'unità di volume, n/V). Tuttavia la formula, scritta in questo modo, è estremamente utile: in essa è esplicitata la dipendenza da N , dalla pressione e dalla temperatura.

Osservando questa equazione concludiamo, come d'altronde aveva già fatto Avogadro nel 1811, che qualunque gas a parità di pressione e temperatura contiene un uguale numero di molecole. Dunque concludiamo che nel caso di una miscela di gas, è possibile separare il contributo di ciascun componente della miscela alla pressione totale del gas. Ciò si ottiene definendo la pressione associata a ciascun costituente che

chiameremo **pressione parziale**. La **pressione totale** della miscela è la **somma di tutte le pressioni parziali**.

Il trasporto

Per analizzare e discutere le proprietà di trasporto dei gas occorre introdurre ancora qualche concetto fondamentale quale il flusso $\bar{\Gamma}$ ed il cammino libero medio λ delle particelle.

Consideriamo ora 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 di 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.

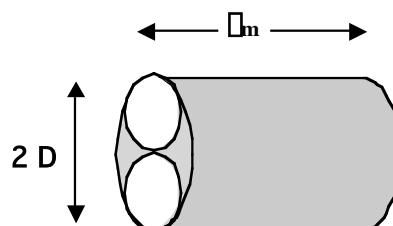
Calcoliamo il flusso delle particelle in un caso specifico. Supponiamo di considerare una superficie chiusa S immersa in un gas ideale a distribuzione isotropa. Nel paragrafo precedente, tenendo conto della distribuzione statistica delle velocità e dell'ipotesi d'isotropia, noi siamo giunti all'importante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

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

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

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

Vediamo ora di valutare il *cammino libero medio* λ , 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*. A questo scopo riferiamoci al modello di gas ideale costituito 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 che in media viene percorsa dalle particelle tra due collisioni successive. Il suo inverso rappresenta il numero di collisioni. Si noti come il cammino libero medio dipenda quadraticamente dall'inverso del diametro molecolare D .

In realtà questa è una valutazione rozza di λ , valida in condizioni di assoluta stazionarietà, supponendo cioè 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 λ 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 una condotta. In tal caso si ha:

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

Nel paragrafo precedente abbiamo dimostrato come N possa essere espresso in termini di p e T

$$N = p/kT$$

Allora, utilizzando le precedenti relazioni 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 dall'interazione della particella di tipo "i" con i membri della sua specie e dall'interazione del tipo "i" con tutti gli altri. Ad esempio per una miscela a due componenti (quindi $i=1,2$) avremo

$$\lambda_{i2} = \frac{\lambda_i}{\left(1 + \frac{M_1}{M_2}\right)^{1/2}} N_2 \frac{\lambda_i}{4} (D_1 + D_2)^2 \frac{\lambda_i}{\lambda_i}$$

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

$$\frac{1}{\lambda_{it}} = \sum_i \frac{1}{\lambda_{ii}}$$

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 λ .

Tipo di Molecola	Peso Molecolare	Diametro D (nm)	v_m (m/s) $\lambda = 300$ K	λp (m Pa) $\lambda = 300$ K
H ₂ - Idrogeno	2.106	0.27	1706	$1.23 \cdot 10^{-2}$
He - Elio	4.002	0.22	1255	$1.96 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O - Acqua	18.02	0.46	592	$4.40 \cdot 10^{-3}$
N ₂ - Azoto	28.02	0.38	475	$6.66 \cdot 10^{-3}$
O ₂ - 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 ed l'ossigeno; per essa avremo

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

Notiamo che per pressioni più basse di $10^{-3} - 10^{-2}$ Pa, valori per la maggior parte delle applicazioni per cui è necessario produrre il vuoto, il cammino libero medio sale a valori superiori al metro: esso diviene per lo meno comparabile con le tipiche dimensioni di un recipiente da laboratorio.

Le proprietà di trasporto

Nei sistemi in cui si pratica il vuoto, tipicamente si 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 lato una 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 ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$), 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 ($\text{m}^3 \text{ Pa s}^{-1}$) ed espressa dalla relazione

$$Q = p \dot{V}$$

Essa è direttamente connessa con il flusso di materia nel recipiente a pressione p . Infatti, ricordando che $p = N k T$, si ha

$$Q = N k T (dV/dt) = k T d(NV/dt) = k T dn/dt$$

dove dn/dt rappresenta il numero di molecole che attraversa la superficie nell'unità di tempo.

Supponiamo allora di avere un condotto che collega due recipienti alle pressioni p_1 e p_2 rispettivamente. A bassi valori di pressione, dove il cammino libero

medio è molto più grande delle dimensioni del condotto L , le collisioni delle molecole con le pareti sono assolutamente prevalenti di quelle tra le molecole stesse. In queste condizioni Knudsen ha dimostrato che per una distribuzione Maxwelliana di velocità la portata Q dipende dalla geometria del condotto e dalla differenza di pressione $p_2 - p_1$

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

dove il coefficiente C prende il nome di **conduttanza** e ha le stesse dimensioni della portata volumetrica \dot{V} (m^3/s). Quando tale legge è verificata lo stato del sistema viene denominato *regime di flusso molecolare*. Tale legge è nota anche 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 relative alla 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	$C \rightarrow 1/R$

A pressioni più elevate le collisioni con le altre molecole divengono preponderanti. Questo stato è denominato *regime di flusso viscoso*, perché la viscosità del fluido μ 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*). In loro assenza, cioè *in condizioni di regime laminare*, quando il profilo dei vettori velocità delle particelle avanzanti in un tubo cilindrico è parabolico, allora il problema del trasporto viene trattato sulla base della legge di Poiseuille. La quantità caratteristica che distingue il regime turbolento dal laminare è il numero di Reynolds Re

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

dove ρ 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 condizioni di flusso viscoso laminare si definisce ancora la conduttanza C ma essa è una funzione della pressione.

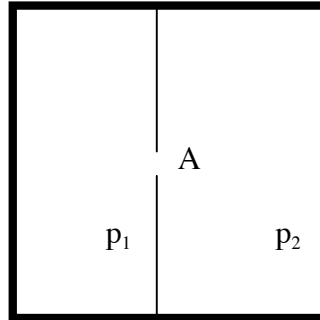
Il *regime molecolare* è dominante nei sistemi a vuoto medio-alto ed ultra alto; in queste condizioni quindi la conduttanza è una quantità indipendente dalla pressione ed è deducibile in modo esplicito nel caso di geometrie del condotto relativamente semplici.

Riportiamo qui l'esempio più semplice di calcolo di conduttanza, cioè il caso di un recipiente separato in due scomparti da una parete sottile nella quale viene praticato un foro di 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. Qui di seguito diamo alcune relazioni utili in alcuni casi comuni.

Si abbiano ad esempio due recipienti connessi da

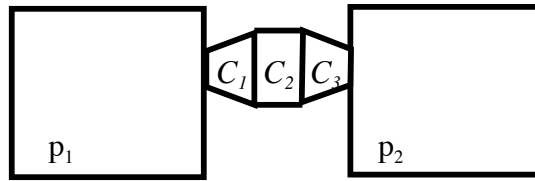
a) un condotto di lunghezza L ed avente una sezione costante A . Sia h il perimetro di tale sezione A (ad esempio per un tubo cilindrico di raggio R avremo $A = \pi R^2$, $h = 2\pi R$)

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

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

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

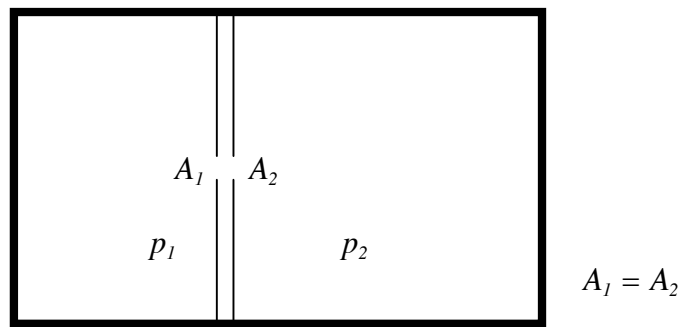
In generale nei sistemi da vuoto vi è un susseguirsi di elementi di connessione, ciascuno con la sua conduttanza caratteristica. In regime di flusso molecolare le conduttanze di tali elementi, se posti uno di seguito all'altro (elementi in serie), sono



equivalenti a considerare un' unica conduttanza tale che

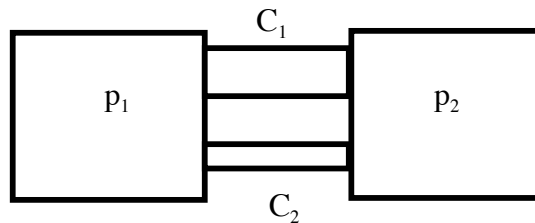
$$C_{eq}^{-1} = C_1^{-1} + C_2^{-1} + \dots + C_n^{-1}$$

Questa relazione ha senso fisico soltanto quando ciascuno degli elementi in serie determina una significativa perturbazione alla traiettoria delle particelle del fluido. Infatti, se consideriamo il caso di due aperture identiche, praticate in pareti sottili l'una molto vicino all'altra rispetto alle dimensioni del recipiente, la conduttanza totale sarà praticamente 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



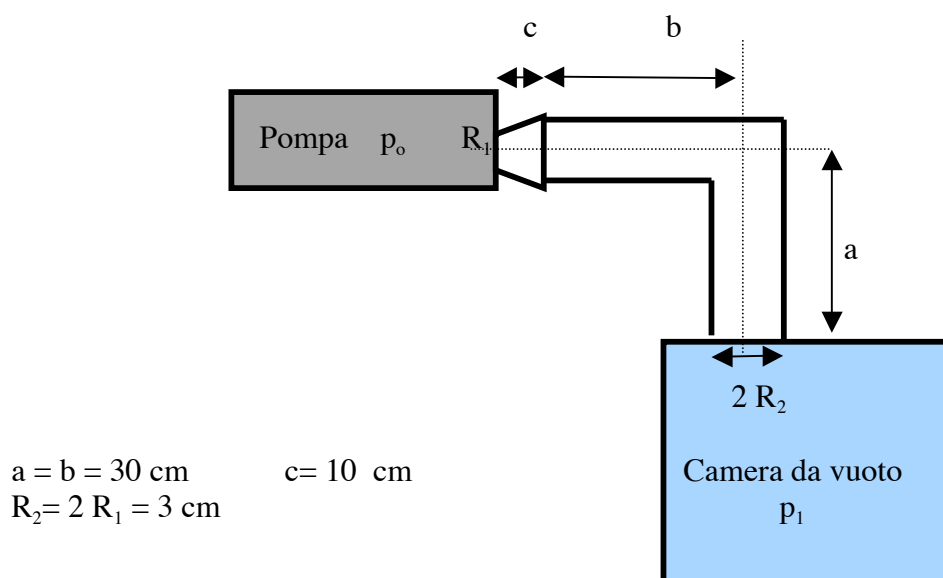
$$C_{eq} = C_1 + C_2 + \dots + C_n$$

Vediamo ora un semplice esempio di applicazione di questi concetti fondamentali.

Esempio

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) $\dot{Q} = 100$ l/s. La pompa è connessa ad una camera a vuoto tramite, un tronco di cono e due condotti cilindrici disposti ad L. Le dimensioni dei condotti sono riportate in figura. Vogliamo dedurre quale sia la pressione finale p_1 a cui si porta la camera da vuoto a regime.

(Si noti l'uso di 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.)



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 e quindi $v_m = 468$ m/s, avremo $C_{cilindro} = 0.070 \text{ m}^3/\text{s}$, $C_{cono} = 0.088 \text{ m}^3/\text{s}$ 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 sia 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

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

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 ci insegna immediatamente che non conviene connettere la camera da vuoto ad una pompa avente $\bar{p} \gg C_{equivalente}$, in quanto il costo della pompa cresce al crescere di \bar{p} e noi, usando questa configurazione di pompaggio, non usufruiremo della sua maggiore portata volumetrica. Va detto altresì che il calcolo relativo alla conduttanza totale del sistema è stato semplificato. Infatti, 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 onde poter percorrere tutto il condotto. Un calcolo più accurato in cui si tenga 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 l’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.

=====

La velocità di pompaggio efficace

In molte applicazioni la pressione della camera da vuoto p è il parametro principale di progetto dell'impianto e ciò che poi effettivamente si misura. Risulta allora molto pratico utilizzare il concetto di portata volumetrica efficace \dot{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 questa nuova quantità e ricaviamo come essa dipende da C_{tot} e \dot{Q} . Noi imponiamo consideriamo la portata Q alla pressione d'esercizio della camera da vuoto p . Scriviamo quindi la relazione

$$Q = p \dot{Q}_{eff}$$

che definisce implicitamente la velocità di pompaggio efficace \dot{Q}_{eff} . Trattiamo ora il problema del trasporto del fluido nel modo in cui abbiamo imparato a fare in precedenza e scriviamo che

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

Osserviamo che la pressione della pompa è $p_o = p (\dot{Q}_{eff} / \dot{Q})$ e con un semplice passaggio otteniamo

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

e quindi

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

Da questa formula risulta ancora più immediato quanto la conduttanza della connessione condizioni l'effettiva portata della pompa.

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 in vuoto dinamico a 10^{-4} Pa da una pompa: questo significa avere una densità di molecole allo stato gassoso a di $3 \cdot 10^{16}$ molecole/m³. Un monostrato di molecole, depositato sulla parete della camera, contiene circa $5 \cdot 10^{18}$ molecole/m².

In genere il rapporto superficie/volume di un impianto da vuoto può variare da 10^{-3} m⁻¹ ad 1 m⁻¹; se supponiamo di avere un rapporto unitario, possiamo notare come il distacco di un centesimo delle molecole distribuite su 1 m² 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 certa frazione vi aderisce concorrendo a formare un mono strato di ricopertura. Diremo

allora che le molecole che vi aderiscono sono **adsorbite**. In generale non tutta la superficie è soggetta all'adsorbimento. Si introduce quindi un parametro Γ , il “grado di ricopertura”, che rappresenta la frazione di superficie ricoperta.

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

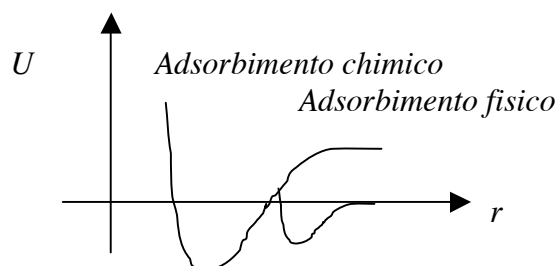
Infine, se le molecole del gas diffondono all'interno della matrice cristallina della parete o penetrano nelle sue porosità a tal punto da essere occluse, allora parleremo di fenomeno di **assorbimento** (o più semplicemente *assorbimento*). La quantità di gas che può essere assorbita da una parete dipende 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 da essa a seconda della distanza r a cui si trovano. La molecola che aderisce alla superficie e ne è catturata, si trova in uno stato corrispondente al minimo di energia potenziale. A seconda se tale minimo corrisponda a distanze nell'intervallo di 0.1 – 0.3 nm oppure a valori più alti dell'ordine di 0.4 nm, classificheremo il processo come

adsorbimento chimico (0.1–0.3 nm) o *adsorbimento fisico* (0.4 nm).

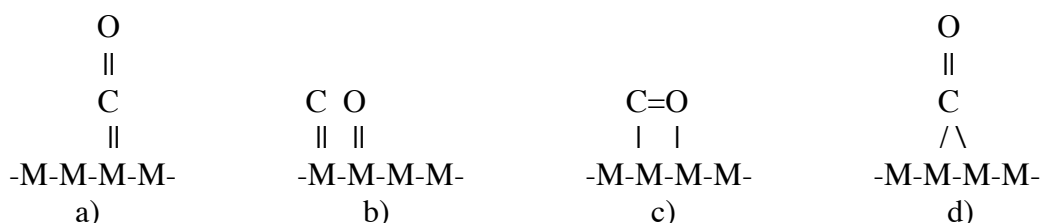
Se facciamo riferimento al grafico dell'energia potenziale U della molecola nei due casi, noteremo che, nel caso di adsorbimento chimico, il minimo corrisponde a valori di energia potenziale sensibilmente più bassi.



Nel caso di 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 di 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 mono molecolare soltanto, visto che 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 di attivazione E_a . La forma del legame chimico che si instaura dipende dalla struttura dell'elemento adsorbente e da quello adsorbito e dalla disponibilità di siti di 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 di 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 significativo 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 viene 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 rappresentata 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, cioè oscillano attorno ai loro rispettivi siti di adsorbimento.

Queste considerazioni ci portano a concludere che sia 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 . Quindi l'adsorbimento è accompagnato da una variazione negativa di entalpia ΔH (ΔH 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, cioè il rilascio di molecole dalle pareti, detto desorbimento o rilascio, avviene con assorbimento di calore da parte del gas. Detto u_a il numero di molecole adsorbite nell'unità di tempo, essendo il numero d'urti nell'unità di tempo contro la parete dato da

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

allora il rapporto (u_a / N') rappresenta la probabilità di adsorbimento p_a . La probabilità è molto diversa se si considera il caso di adsorbimento *fisico a bassa temperatura* dove si ha $p_a \sim 1$, o di 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 θ 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

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

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

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

essendo tale quantità direttamente confrontabile con i dati sperimentali.

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

$$\tau = \tau_0 \exp(-\Delta H_a / R T)$$

τ è il periodo d'oscillazione caratteristica dell'atomo (o molecola) attorno al sito d'adsorbimento (praticamente si assume pari al tempo di vibrazione caratteristico dell'atomo adsorbente, $10^{-14} - 10^{-12}$ s). τ dipende esponenzialmente da ΔH_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 $\tau_b \sim 10^{-13}$ s, i τ ottenuti nel caso in cui si abbia $\Delta H_{a1} = -4.19 \cdot 10^2$ J/mole e $\Delta H_{a2} = -1.25 \cdot 10^5$ J/mole è

$$\tau_a \sim 10^{-13} \text{ s} \qquad \tau_b \sim 10^9 \text{ s} \sim 100 \text{ anni}$$

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

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

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

$$\tau = \tau_b \exp[-(E_d - \Delta H_a)/RT]$$

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

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

dove $f_d(\tau)$ 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 $\Gamma = 0$.

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

Vediamo allora di concludere questo paragrafo riprendendo di nuovo l'esempio citato in precedenza di una camera da vuoto con $5 \cdot 10^{14}$ molecole/cm² 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 al prodotto $\mathcal{N} u_d$, quindi in generale il flusso specifico $[(d\mathcal{N}/dt) (1/\mathcal{N})]$ è esprimibile come

$$(d\mathcal{N}/dt) (1/\mathcal{N}) \simeq (1/\tau) \exp(-E_d/RT)$$

Assumendo $\tau \sim 10^{-13}$ s (valore di riferimento per un ampio numero di sistemi), e $E_d \sim |\Delta H_a| \sim 1 \cdot 10^5$ (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 cm⁻³ s⁻¹. Supponendo di avere una camera di 1 m³, la portata associata è

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

dove ricordiamo che n è il numero di molecole che fluiscono nella camera. Poiché tale flusso di materia deve essere compensato dalla pompa che aspira il fluido, converrà effettuare l'evacuazione dei gas desorbiti a pressioni di $10^{-3} - 10^{-4}$ Pa per non dover utilizzare pompe con alte velocità di pompaggio $\dot{V} = Q/p$ che, come abbiamo già ricordato, hanno alti costi.

Dalle considerazioni fatte in precedenza è evidente che, per accelerare il rilascio delle molecole adsorbite occorre fornire energia alle pareti. Ciò viene fatto nei modi più disparati, quali il bombardamento della superficie tramite particelle cariche o radiazione elettromagnetica. Tuttavia 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 di 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, a seconda della pressione finale d'esercizio dell'impianto. Spesso ciascun componente dell'impianto è trattato a parte prima dell'assemblaggio e la scelta dei materiali, lo stato delle superfici ed il tipo di guarnizioni giocano un ruolo determinante nella limitare i fenomeni di 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 si vuole evitare l'utilizzo di pompe che possono lasciare negli impianti tracce di idrocarburi dovuti all'olio utilizzato nelle pompe, allora si opta per questi sistemi basati sull'utilizzo di polveri o granuli di materiale che presenta un alto rapporto superficie/volume e che viene raffreddato a bassa temperatura. Ad esempio le Zeoliti sono portate a 77 K (temperatura d'ebollizione di N₂ 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 fisisorzione sono deboli e quindi

l'energia termica delle molecole deve essere ridotta in modo da consentire l'intrappolamento nella buca di potenziale, poco profonda, del sito d'adsorzione.

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 vengono 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 selezione dei gas rari. Questi ultimi sono tipicamente gas nobili che non reagiscono con i "getter" che al contrario adsorbono le impurezze presenti nel gas.

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)
- 10) *Un istruttivo esercizio sulla teoria cinetica dei gas è riportato nel sito Web: http://ww2.unime.it/dipart/i_fismed/wbt/ita/KineticTheory/kinetictheory_ita.htm*