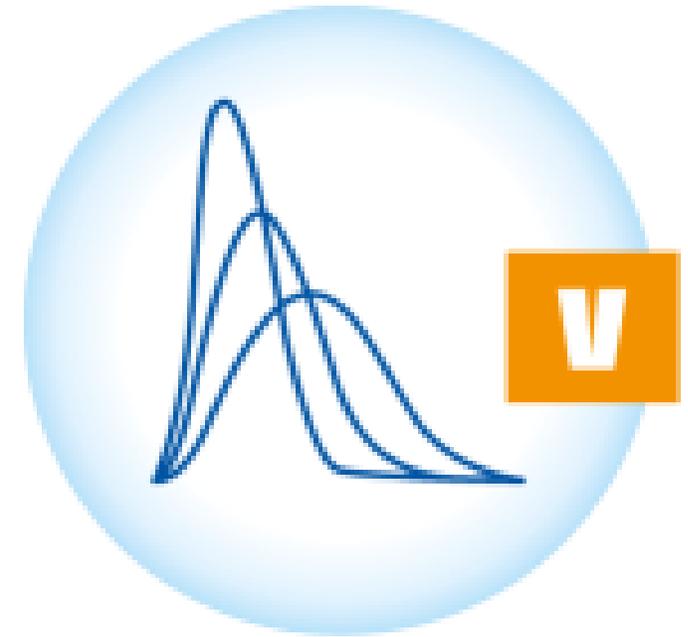




**ASSOCIAZIONE ITALIANA
di SCIENZA & TECNOLOGIA**



CORSO DI TECNOLOGIA DEL VUOTO

Giuseppe Firpo
Giuseppe.firpo@unige.it

PROGRAMMA

Le leggi dei gas Boyle, Gay Lussac e Dalton (composizione dell'aria)
10 minuti

Teoria cinetica Le velocità molecolari

30 minuti Gli urti su una superficie

Il libero cammino medio

La tensione di vapore e umidità relativa

PAUSA 10 MINUTI

Flussi e Regimi di flusso
conduttanze

40 minuti Portata/ velocità di pompaggio/ conduttanza

Esempi pratici

Calcoli di conduttanze

Eq. del pompaggio per dimensionamenti ((cenno)



Definizioni, Proprietà dei Gas e Teoria Cinetica

DEFINIZIONI

GAS

PRESSIONE

$$p = \frac{\text{Forza}}{\text{Superficie}} \text{ [Pa], [mbar], [atm], [Torr], [mmHg], [psi], [psig], ...}$$

GAS IN CONDIZIONI STP

(Standard Temperature and Pressure) gas a 0 °C (273.15 K, 32 °F) e 10⁵ Pa – (IUPAC)

GAS IN CONDIZIONI NTP

(Normal Temperature and Pressure) gas a 20 °C (293.15 K, 68 °F) e 101325 Pa

VUOTO

Volume in cui la pressione è < pressione atmosferica

NUMERO ATOMICO

Z = Numero di protoni

NUMERO DI MASSA A

A = protoni + neutroni

UNITA' DI MASSA ATOMICA (AMU)

dodicesima parte della massa di un atomo di Carbonio 12 (quantità adimensionale, è una massa relativa)

MOLE

quantità di sostanza che contiene tante entità elementari, atomi o molecole, quanti sono gli atomi presenti in 12 g di Carbonio 12

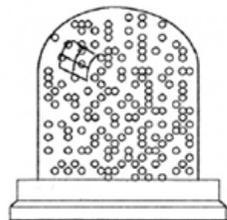
MASSA/PESO MOLECOLARE

Massa di una mole di sostanza in grammi (massa molecolare), o in amu (peso molecolare)
(ES: una mole di CO (PM=28 amu) pesa 28 g)

NUMERO DI AVOGADRO

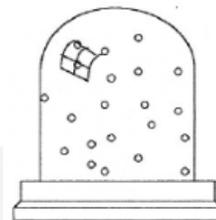
N_0 Numero di particelle contenute in 1 mole = 6.023×10^{23} particelle.
(occupa un volume di 22.4 litri in condizioni STP)

GRADO DI VUOTO



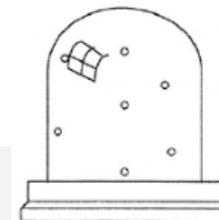
Basso Vuoto
Low Vacuum

$$10^{-3} \text{ mbar} < p < \text{atm}$$



Alto Vuoto
High Vacuum

$$10^{-9} \text{ mbar} < p < 10^{-3} \text{ mbar}$$



Ultra Alto Vuoto
Ultra High Vacuum

$$p < 10^{-9} \text{ mbar}$$

LE LEGGI DEI GAS PERFETTI

TRASFORMAZIONE TERMODINAMICA DI UN GAS
Stato iniziale $(p_0, V_0, T_0) \rightarrow$ Stato finale (p_f, V_f, T_f)

a) TRASFORMAZIONE a Temperatura T e numero N di particelle costanti
(LEGGE DI BOYLE $pV = \text{costante}$) 1662

$$(p_0, V_0, T_0) \rightarrow (p_f, V_{fi}, T_0) \text{ con } p_0 \cdot V_0 = p_f \cdot V_{fi}$$

b) TRASFORMAZIONE a Pressione p e numero N di particelle costanti
(LEGGE DI CHARLES $V/T = \text{costante}$) 1787

$$(p_f, V_{fi}, T_0) \rightarrow (p_f, V_f, T_f) \text{ con } \frac{V_{fi}}{T_0} = \frac{V_f}{T_f}$$

c) TRASFORMAZIONE a Temperatura T e Volume V costanti
(LEGGE DI AVOGADRO $p/T = \text{costante}$) 1811

La costante non dipende dal tipo di gas ma solo dalla sua quantità

$$p_f = \frac{p_0 \cdot V_0}{V_{fi}}$$
$$\frac{p_0 \cdot V_0}{T_0} = \frac{p_f \cdot V_f}{T_f} = \text{costante}$$

$$V_{fi} = \frac{V_f \cdot T_0}{T_f}$$

$$\longrightarrow \boxed{pV = nRT}$$

$n = N/N_0$ Numero di moli $R = 8.3146 \text{ J / (K mol)}$ costante universale dei gas

LE LEGGI DEI GAS PERFETTI

In presenza di una miscela di gas si definisce:

Pressione parziale – pressione dovuta ad un solo particolare gas componente la miscela come se da solo occupasse tutto il volume a disposizione

LEGGE DI DALTON (1801)

$$p = \sum_{i=1}^M p_i$$

p_i = pressione parziale i – esimo gas,
 M = numero totale di gas presenti nella miscela

COMPOSIZIONE ATMOSFERA

GAS	PERCENTUALE PER VOLUME	PRESSIONE PARZIALE (mbar)
Azoto (N ₂)	78	780
Ossigeno (O ₂)	21	207
Argon (Ar)	0,93	94
An. Carbonica (CO ₂)	0,03	0,33
Neon (Ne)	0,0018	0,018
Elio (He)	0,0005	5,3x10 ⁻³
Krypton (Kr)	0,0001	1,1x10 ⁻³
Acqua (H ₂ O)	Variabile	Da 6,65 a 66,5

LE LEGGI DEI GAS PERFETTI

LA LEGGE DI BOYLE E L'ESPANSIONE DEI GAS

$$pV = \text{costante}$$

Un esempio:

Recipiente di $V = 100$ litri alla $p_i = 1 \times 10^{-4}$ mbar

Aggiungo 1 cc STP di gas.....

che succede alla pressione finale nel recipiente?

$$p_f = p_i + p(\text{dovuta al ccSTP})$$

Il cc di gas in condizioni STP si espande nel volume del recipiente a Temperatura costante:

$$p(\text{dovuta al ccSTP}) = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 1 \text{ cc}}{\text{Volume recipiente}} = \frac{10^5 \text{ Pa} \cdot 10^{-3} \text{ litri}}{100 \text{ litri}} = 1 \text{ Pa} = 10^{-2} \text{ mbar}$$

$$p_f = 10^{-2} \text{ mbar!}$$



Immagine da slide, Agilent

Attenzione alle impronte digitali e alla sporcizia in vuoto!

TEORIA CINETICA DEI GAS

IPOTESI DI VALIDITA'

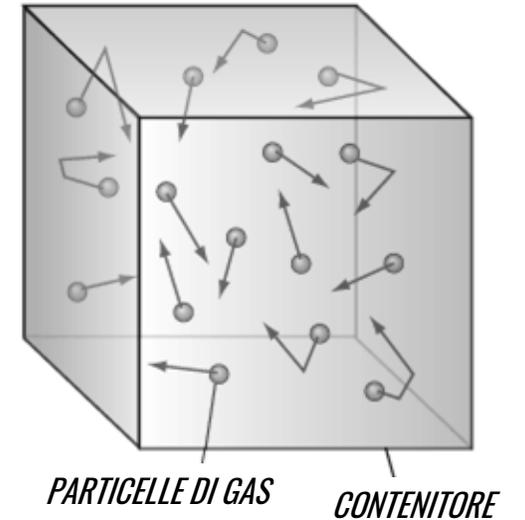
Le particelle costituenti il sistema:

- ✓ hanno un volume proprio (*covolume*) trascurabile rispetto al volume occupato dal gas
- ✓ non esercitano alcuna forza reciproca se non durante gli urti, ipotizzati elastici
- ✓ sono in moto casuale e ogni direzione della velocità è equiprobabile
- ✓ hanno effetti quantistici e relativistici trascurabili

QUANDO POSSIAMO UTILIZZARLA?

Un gas rarefatto ($p < p$ atmosferica), lontano dal suo punto di liquefazione, è una buona approssimazione di gas perfetto

Alcuni gas reali come H_2 , Ar , He , N_2 , O_2 , Kr , Xe , Ne soddisfano a queste ipotesi già a pressione atmosferica



TEORIA CINETICA DEI GAS

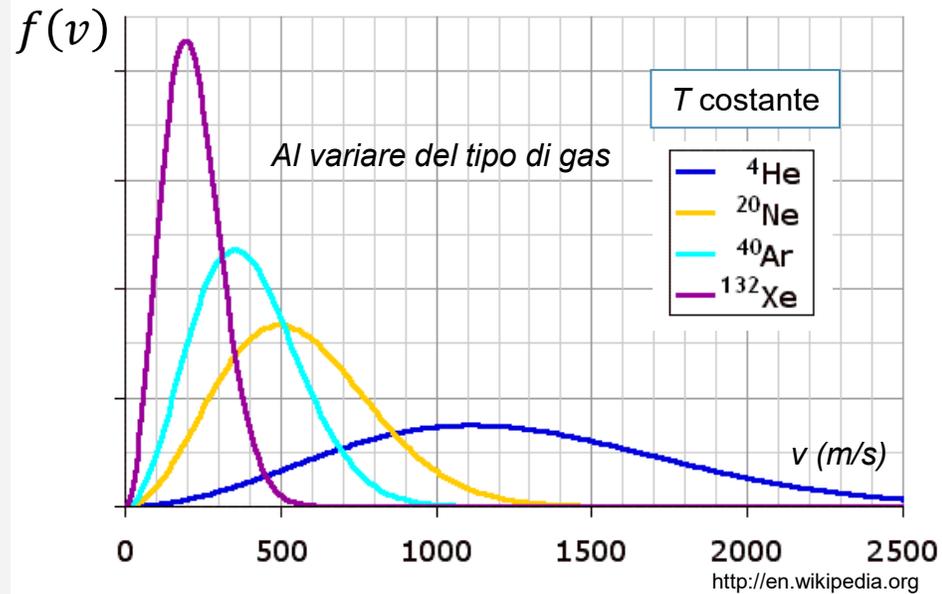
LA VELOCITA' DELLE PARTICELLE

- ✓ Le particelle NON hanno tutte la stessa velocità
- ✓ Tutte le velocità sono possibili, ma NON con uguale probabilità

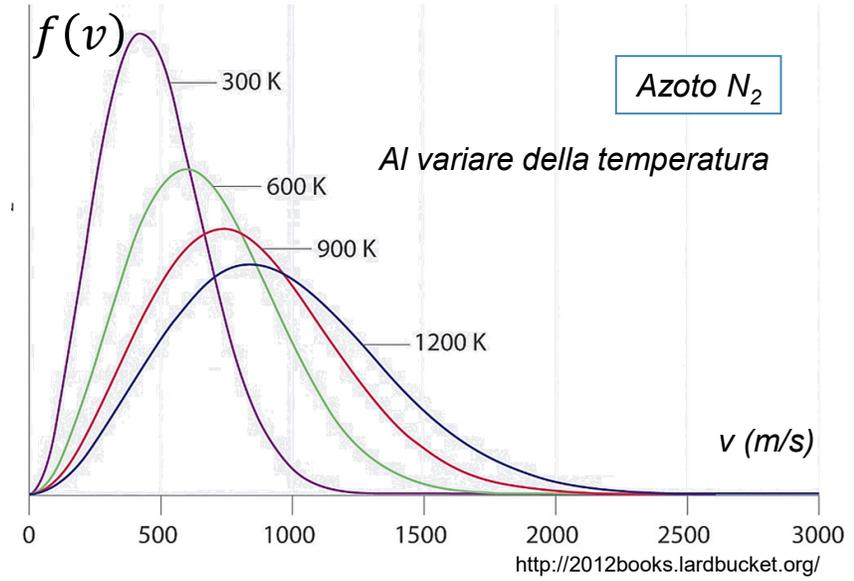


Distribuzione di Maxwell Boltzmann

$$f(v) = \frac{dN}{dv} = \frac{2N}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT} \right)^{3/2} \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot v^2$$

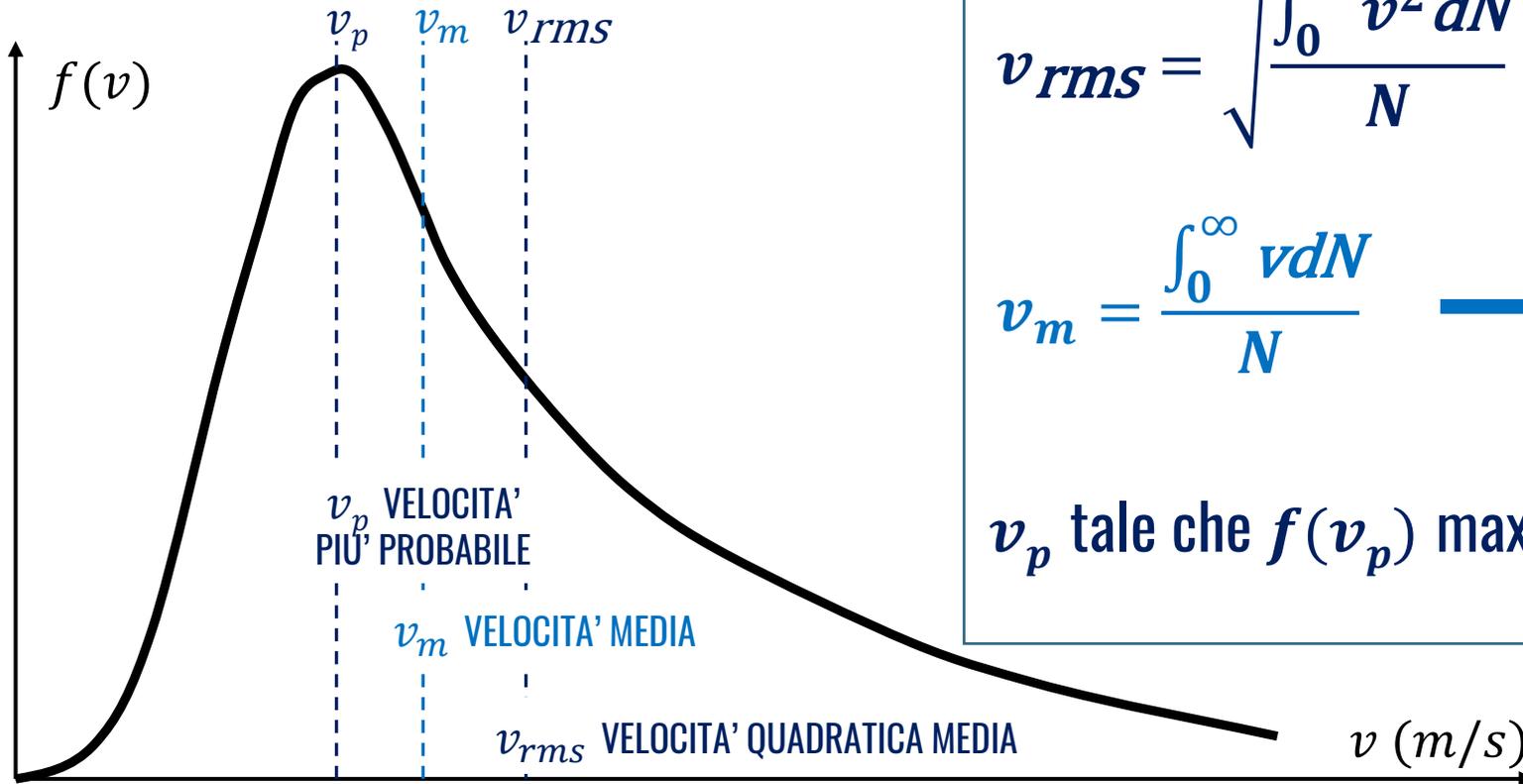


$f(v) = \frac{dN}{dv}$ funzione di
distribuzione delle velocità
 dN : numero di particelle con
velocità compresa tra v e $v + dv$
 N : numero totale di particelle
 v : velocità particelle
 m : massa particelle
 k : costante di Boltzmann = $\frac{R}{N_0} =$
 $1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$



TEORIA CINETICA DEI GAS

LA VELOCITA' DELLE PARTICELLE



$$v_{rms} = \sqrt{\frac{\int_0^{\infty} v^2 dN}{N}} \longrightarrow v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$
$$v_m = \frac{\int_0^{\infty} v dN}{N} \longrightarrow v_m = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$
$$v_p \text{ tale che } f(v_p) \text{ max} \longrightarrow v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

TEORIA CINETICA DEI GAS

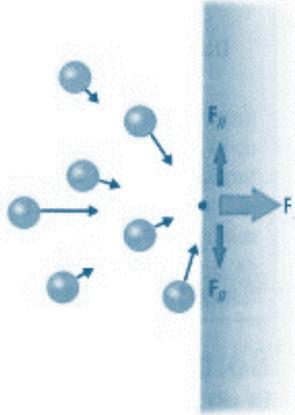
Le particelle di un gas perfetto in condizioni di ultra alto vuoto:

- a. Hanno velocità in modulo costante, che aumenta all'aumentare della temperatura, ma direzione casuale.**
- b. Subiscono urti elastici quasi esclusivamente le une con le altre.**
-  **c. Hanno una velocità media che è più alta per particelle leggere rispetto a quelle più pesanti.**
- d. Subendo urti quasi esclusivamente con le pareti del recipiente, possono assumere qualsiasi valore di velocità in modulo, con uguale probabilità.**

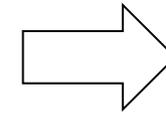
TEORIA CINETICA DEI GAS

LA PRESSIONE

LE PARTICELLE URTANDO LE PARETI DEL CONTENITORE TRASFERISCONO UN IMPULSO ALLE STESSE, ESERCITANDO QUINDI UNA FORZA SULLE PARETI



La pressione esercitata sulle pareti dalle particelle di gas si ottiene scrivendo la variazione di quantità di moto per unità di tempo e superficie in seguito agli urti da tutte le direzioni. Pertanto dopo alcune integrazioni si ottiene



$$p = \frac{1}{3} \rho (v_{rms})^2$$

ρ densità (mN/V), m massa particella

Equazione di stato
dalla Teoria Cinetica

$$pV = \frac{1}{3} Nm(v_{rms})^2$$

$$E = \frac{1}{2} m(v_{rms})^2$$

Confrontando l'equazione di stato teorica con quella sperimentale e ricordando l'espressione dell'Energia cinetica media per particella

$$E = \frac{3}{2} kT$$

*Valido solo per particelle monoatomiche
(trascurata energia vibrazionale e
rotazionale)*

LA PRESSIONE

Digressione

La forza di pressione sui contenitori in vuoto

PRESSIONE NEL CONTENITORE mbar	FORZA VERSO ESTERNO Kg/cm ²	FORZA VERSO INTERNO Kg/cm ²	FORZA RISULTANTE Kg/cm ²
100	0,1	1	0,9
10	0,01	1	0,99
1	0,001	1	0,999
10⁻³	0,000001	1	0,999999



Se si deve verificare la tenuta meccanica di una flangia di un materiale particolare da impiegare in una camera da ultra alto vuoto



NON SERVE RAGGIUNGERE 10⁻¹⁰ mbar !

TEORIA CINETICA DEI GAS

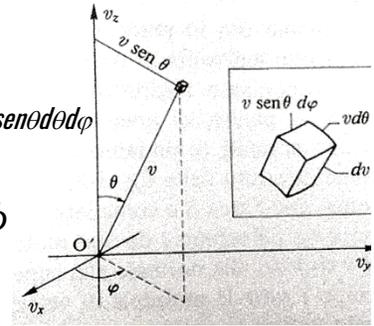
URTI SU SUPERFICIE

Si ricorda che:

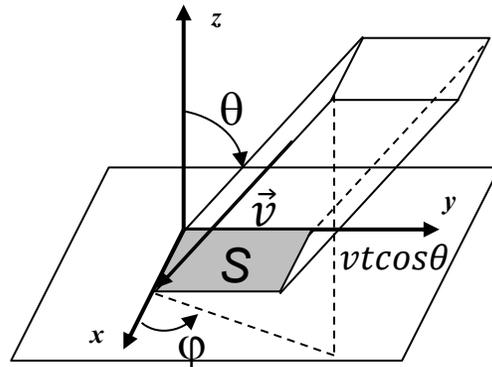
$$dN_{v_x, v_y, v_z} = f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \quad \text{Ma per Ip. 3 Th Cinetica} \quad f(v_x, v_y, v_z) = f(v), \text{ che qui chiamo } N(v)$$

$$dN_{v_x, v_y, v_z} = N(v) dv_x dv_y dv_z \quad \text{in coordinate polari} \quad dN_{v, \theta, \phi} = N(v) v^2 \sin\theta dv d\theta d\phi = N(v) v^2 dv d\Omega \quad d\Omega \text{ angolo solido} = \sin\theta d\theta d\phi$$

Integrando su tutti i $d\Omega$ $dN_v = 4\pi N(v) v^2 dv$ Per cui il $dN_{v, \theta, \phi}$ lo possiamo riscrivere in maniera più utile così: $dN_{v, \theta, \phi} = \frac{1}{4\pi} dN_v \sin\theta d\theta d\phi$



Chiamo $A_{v, \theta, \phi}$
Numero particelle all'interno del parallelepipedo con velocità \vec{v}



$$A_{v, \theta, \phi} = \frac{dN_{v, \theta, \phi}}{V} \times S v t \cos\theta = \frac{S t}{4\pi V} v dN_v \cos\theta \sin\theta d\theta d\phi$$

Densità di particelle Volume parallelepipedo

Dividendo $A_{v, \theta, \phi}$ per $S t$ e integrando su tutti i possibili v , ϕ , e θ da 0 a $\pi/2$

NUMERO TOTALE DI URTI PER UNITA' DI SUPERFICIE E DI TEMPO

$$v = \frac{1}{4} \frac{N}{V} v_m$$

Ricordando l'equazione di stato dei gas perfetti ($N/V = p/kT$) e l'espressione di v_m

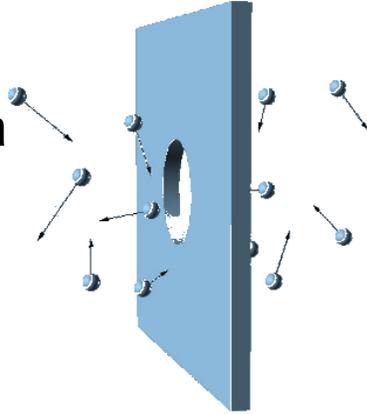
$$v = \frac{p}{\sqrt{2\pi k m T}}$$

TEORIA CINETICA DEI GAS

URTI SU SUPERFICIE – FLUSSO DI PARTICELLE

2 risultati utili nella tecnologia del vuoto

Efflusso di gas da un forellino nel vuoto



Riprendiamo $A_{v,\theta,\phi}$ e ricaviamo il numero di urti/(tempo x superficie x angolo solido)

$$v_{\theta} = \frac{1}{4\pi} \frac{N}{V} v_m \cos\theta$$

Legge del coseno

Se le dimensioni del foro sono tali da non influenzare il moto delle particelle

$S_V = \#$ particelle che escono dal foro / tempo, S area del foro

$S_{V_{\theta}} = \#$ particelle che escono dal foro / (tempo x angolo solido)

$S_{V_{\theta}} \propto \cos\theta$, max per $\theta = 0$
urti incidenza normale

Tempo di formazione di un monostrato

Supponendo che tutto ciò che arriva si fermi, e che ogni particella occupi una superficie pari a δ^2 :

$$t_{ML} = \frac{1}{v\delta^2} = \frac{\sqrt{2\pi kmT}}{p\delta^2}$$

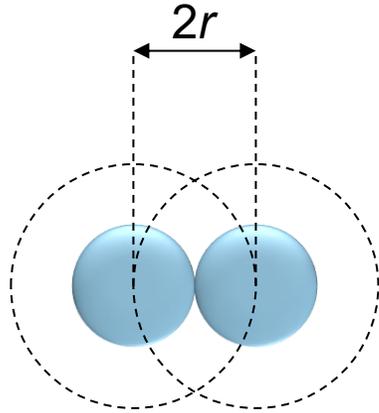
Un esempio

Azoto	
p 10 ⁻⁶ mbar	p 10 ⁻¹⁰ mbar
t _{ML} ≈ secondi	t _{ML} ≈ ore

Ecco perché la necessità dell'UHV in certi esperimenti

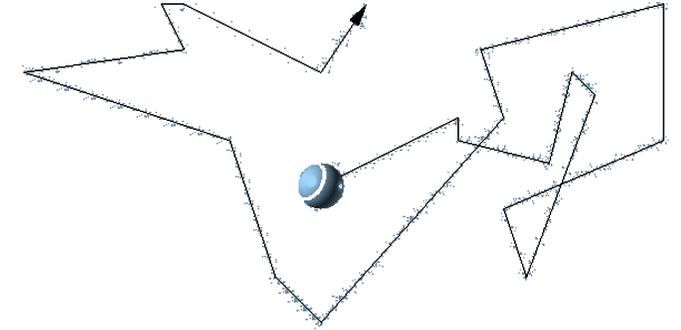
TEORIA CINETICA DEI GAS

LIBERO CAMMINO MEDIO



Urto tra due particelle
quando i centri delle 2 particelle
si trovano ad una distanza = $2r$

σ (sezione efficace) = $4\pi r^2$
 r raggio della particella



Dalla
Th cinetica classica



$\frac{\text{\# urti intermolecolari}}{\text{tempo} \times \text{volume}} = \text{frequenza di collisione } f$



$$f = 4\sqrt{2}\pi r^2 \frac{N}{V} v_m$$

LIBERO CAMMINO
MEDIO
 λ

distanza media percorsa da una
particella prima di urtarne un'altra

$$\lambda = v_m / f$$

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \times \sigma^2 \times p}$$

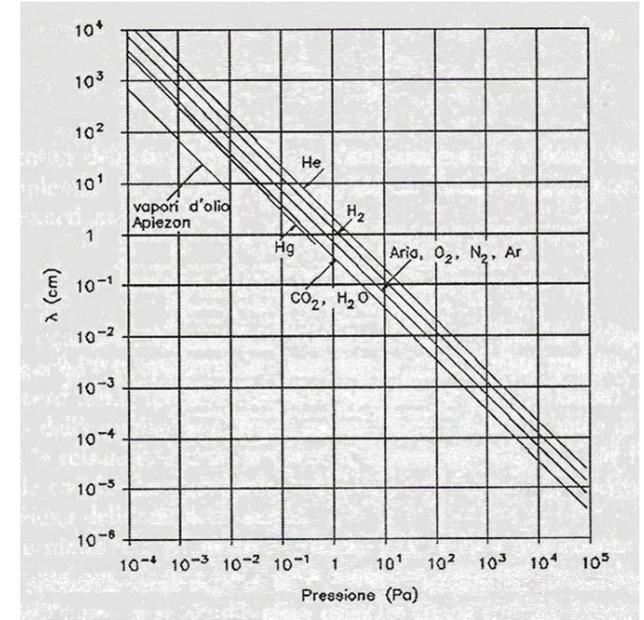
$$\lambda = \lambda(p)$$

$\sqrt{2}$ nelle formule è presente se si considerano urti con molecole in movimento. Viceversa, se si considera l'urto di una molecola supponendo le altre ferme $\sqrt{2}$ non c'è

TEORIA CINETICA DEI GAS

LIBERO CAMMINO MEDIO

GAS	Diametro molecolare (cm) Da Van der Waals	Frequenza di collisione (urti al secondo) a 20°C e a 10 ⁵ Pa	Massa (kg)	Libero Cammino Medio (nm) a 10 ⁵ Pa
Ar	2.49 · 10 ⁻⁸	4000 · 10 ⁶	61 · 10 ⁻²⁷	72
CO ₂	3.23 · 10 ⁻⁸	6120 · 10 ⁶	72.5 · 10 ⁻²⁷	45
He	2.65 · 10 ⁻⁸	4540 · 10 ⁶	6.6 · 10 ⁻²⁷	196
H ₂	2.34 · 10 ⁻⁸	10060 · 10 ⁶	3.3 · 10 ⁻²⁷	125
N ₂	3.15 · 10 ⁻⁸	5070 · 10 ⁶	46.2 · 10 ⁻²⁷	67
O ₂	2.92 · 10 ⁻⁸	4430 · 10 ⁶	52.8 · 10 ⁻²⁷	72



Eq di Van der Waals
(Gas reali)

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

Parametri a e b

a: interazione tra le molecole
b: covolume (volume molare)

Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 53 Ed., 1972/73

B. Ferrario, Introduzione alla tecnologia del Vuoto, ed. 1999

Per aria, $T_{ambiente}$, p in Pascal

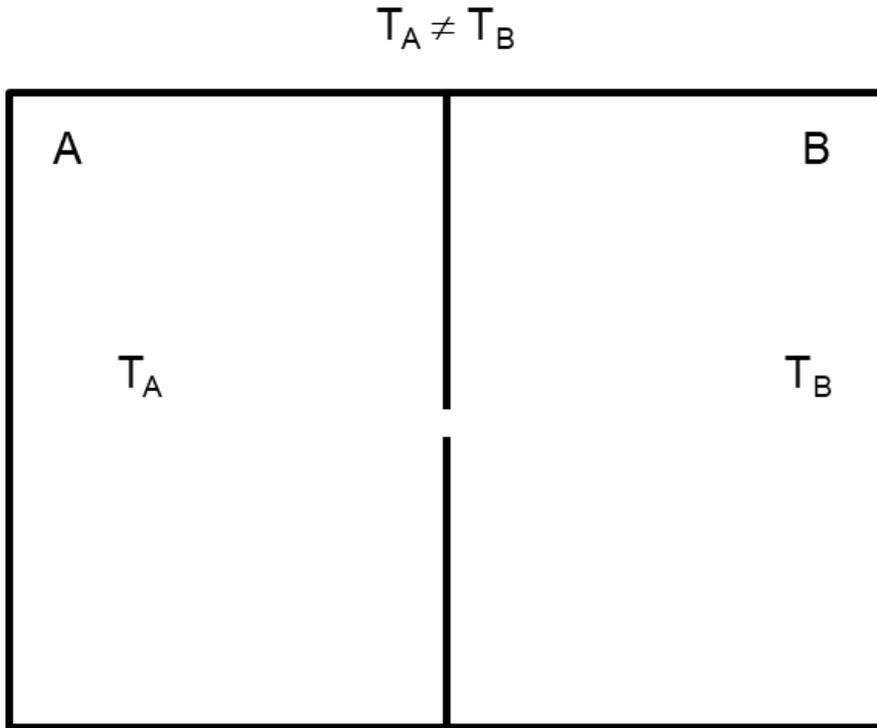


$$\lambda(mm) = \frac{6,6}{p}$$

Pressione	1013 mbar	10 ⁻³ mbar	10 ⁻⁹ mbar
Libero cammino medio	6 x 10 ⁻⁵ mm	7 cm	70 Km

FENOMENI DI TRASPORTO NEI GAS

TRASPIRAZIONE TERMICA



RISULTATO UTILIZZATO NELLE «POMPE DI KNUDSEN»

Se $\lambda >$ dimensioni foro

Ricordando l'espressione del numero di urti

$$v_A = \frac{p_A}{\sqrt{2\pi k m T_A}}$$

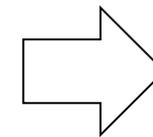
da A a B

$$v_B = \frac{p_B}{\sqrt{2\pi k m T_B}}$$

da B a A

All'equilibrio

$$v_A = v_B$$



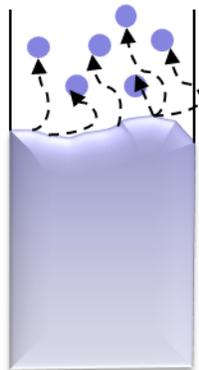
$$\frac{p_A}{p_B} = \sqrt{\frac{T_A}{T_B}}$$

TENSIONE DI VAPORE

VAPORE: Gas vicino alla sua temperatura di condensazione- VAPORIZZAZIONE: passaggio di particelle allo stato di vapore

TENSIONE DI VAPORE: Pressione di un vapore, p_s , quando è in equilibrio con la sua fase solida o liquida (tante particelle condensano quante ne vaporizzano)

VAPORIZZAZIONE



EQUILIBRIO



Clapeyron

$$\log p_s = A - \frac{B}{T}$$

*A, B parametri caratteristici della sostanza
T temperatura*

T (°C)	Acqua	p_s (mbar)
100	Ebollizione	1013
25	Ambiente	32
0	Congelamento	6,4
-40		0,13
-78,5	Ghiaccio secco	$6,6 \times 10^{-4}$
-196	Azoto liquido	10^{-24}

presente nell'aria in condizioni STP, condensa sulle superfici a T ambiente



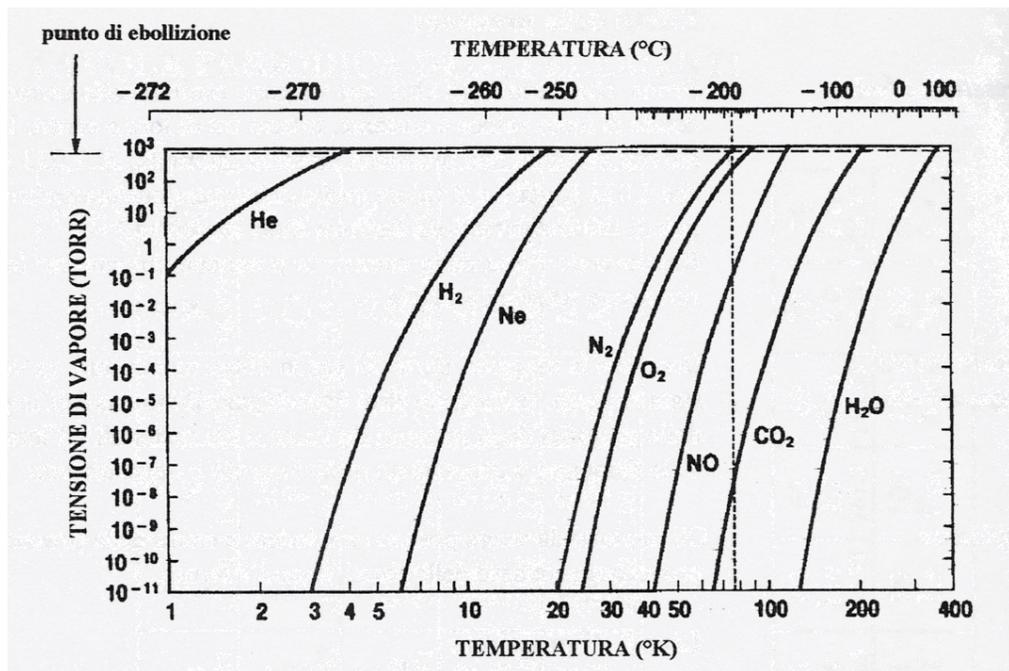
DIFFICILE DA RIMUOVERE IN VUOTO

in camere da vuoto impiegare materiali con bassa p_s

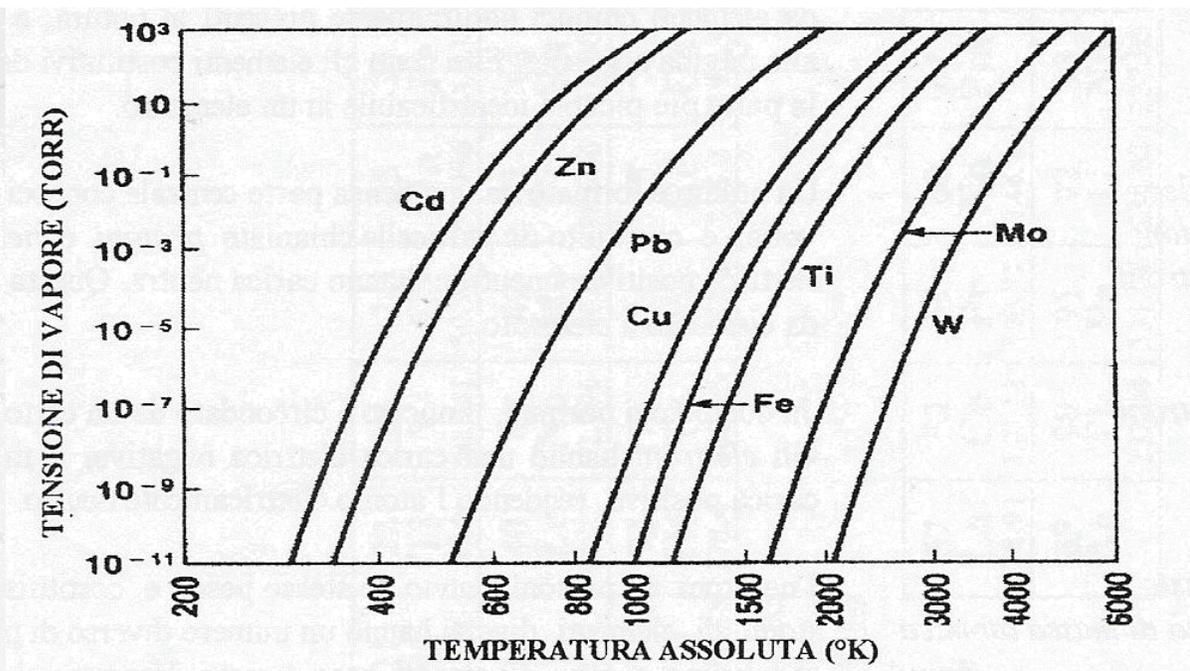
p_s elemento limitante nel raggiungimento di basse pressioni
Viceversa
Conveniente per deposizioni di film di quel materiale

TENSIONE DI VAPORE

Gas comuni



Sostanze allo stato solido



Per tensione di vapore di una sostanza si intende:

- a. La sollecitazione meccanica superficiale a cui è sottoposta nel momento in cui viene inserita in una camera da vuoto**
- b. La pressione massima a cui può essere sottoposta oltre la quale la sostanza è completamente allo stato solido**
- c. La pressione minima al disotto della quale la sostanza è completamente evaporata**
-  **d. La pressione di equilibrio con il suo vapore**

UMIDITA'

quantità d'acqua o di vapore acqueo
contenuta nell'atmosfera

UMIDITA'

Si può esprimere come

- densità (massa/volume),
- in termini di pressione parziale del vapore acqueo (Pa)
- massa di vapore su massa d'aria (Kg/Kg)

POCO UTILE

UMIDITA' RELATIVA

Pressione parziale del vapore acqueo in atmosfera

p_{va}

Tensione di vapore del vapore acqueo alla temperatura dell'atmosfera

p_{sva}



$$\text{Umidità Relativa HR} = \frac{p_{va}}{p_{sva}} \times 100$$

PUNTO DI RUGIADA

Punto di rugiada = la temperatura alla quale inizia a crearsi la condensazione.

La condensazione si crea in funzione dell'umidità relativa e della temperatura dell'aria.

Temp. amb.	Il punto di rugiada dell'aria in ° C in funzione dell'umidità relativa										
	45%	50%	55%	60%	65%	70%	75%	80%	85%	90%	95%
17°C	5.00	6.48	7.92	9.18	10.39	11.48	12.54	13.57	14.50	15.36	16.19
18°C	5.90	7.43	8.83	10.12	11.33	12.44	13.48	14.56	15.41	16.31	17.25
19°C	6.80	8.33	9.75	11.09	12.26	13.37	14.49	15.47	16.40	17.37	18.22
20°C	7.73	9.30	10.72	12.00	13.22	14.40	15.48	16.46	17.44	18.36	19.18

Grandezze utili per le pompe primarie: **Gas ballast – Water Vapor capacity – Water Vapor tolerance**