

30. Giulio MILAZZO. — Su una possibile causa di errore dei micromanometri a capacità.

Riassunto. — Viene discussa la possibilità di un errore nelle misure di piccole pressioni di vapori di sostanze a momento dipolare notevole, errore prodotto da eventuali fenomeni di adsorbimento superficiale.

Con un calcolo di ordine di grandezza si mostra come tale errore non sia affatto trascurabile già per misure di moderata precisione in quanto esso può arrivare al valore di parecchie unità % ed in casi particolarmente sfavorevoli anche maggiore. Con opportuni accorgimenti di montaggio, che vengono descritti, è però possibile utilizzare senza alcuna preoccupazione il micromanometro a capacità anche per misure di piccole tensioni di vapore di sostanze a momento dipolare notevole.

Résumé. — On traite d'une erreur possible dans la mesure des petites pressions de vapeur de substances ayant un moment bipolaire remarquable, erreur due éventuellement à des phénomènes d'adsorption superficielle.

Avec un calcul d'ordre de grandeur on montre que cette erreur n'est pas du tout négligeable, même dans le cas de mesures de précision modérée puisqu'elle peut atteindre la valeur de plusieurs unités % et, dans des cas particulièrement défavorables, une valeur encore plus grande. Cependant par des systèmes de montage opportuns que l'on décrit, il est possible de se servir sans aucune préoccupation du micromanomètre à capacité même pour mesurer de petites tensions de vapeur de substances avec moment bipolaire remarquable.

Summary. — The possibility is discussed of an error in measuring small vapour pressures of substances with a considerable dipole-moment with capacity micromanometers, due to adsorption phenomena.

A calculation of orders of magnitude shows that this error is by no means negligible even for measurements of moderate precision; it may reach a value of several per cent., and even more in particularly unfavourable cases. However, with suitable precautions in mounting, which are described, the capacity micromanometer may safely be used even for small vapour pressure measurements on such substances.

Zusammenfassung. — Der Artikel behandelt die Möglichkeit von Fehlern bei der Messung kleiner Druckwerte von Dampf von Substanzen mit einem erheblichen Dipolmoment. Dieser Fehler wird durch Oberflächen-Adsorptionserscheinungen hervorgerufen.

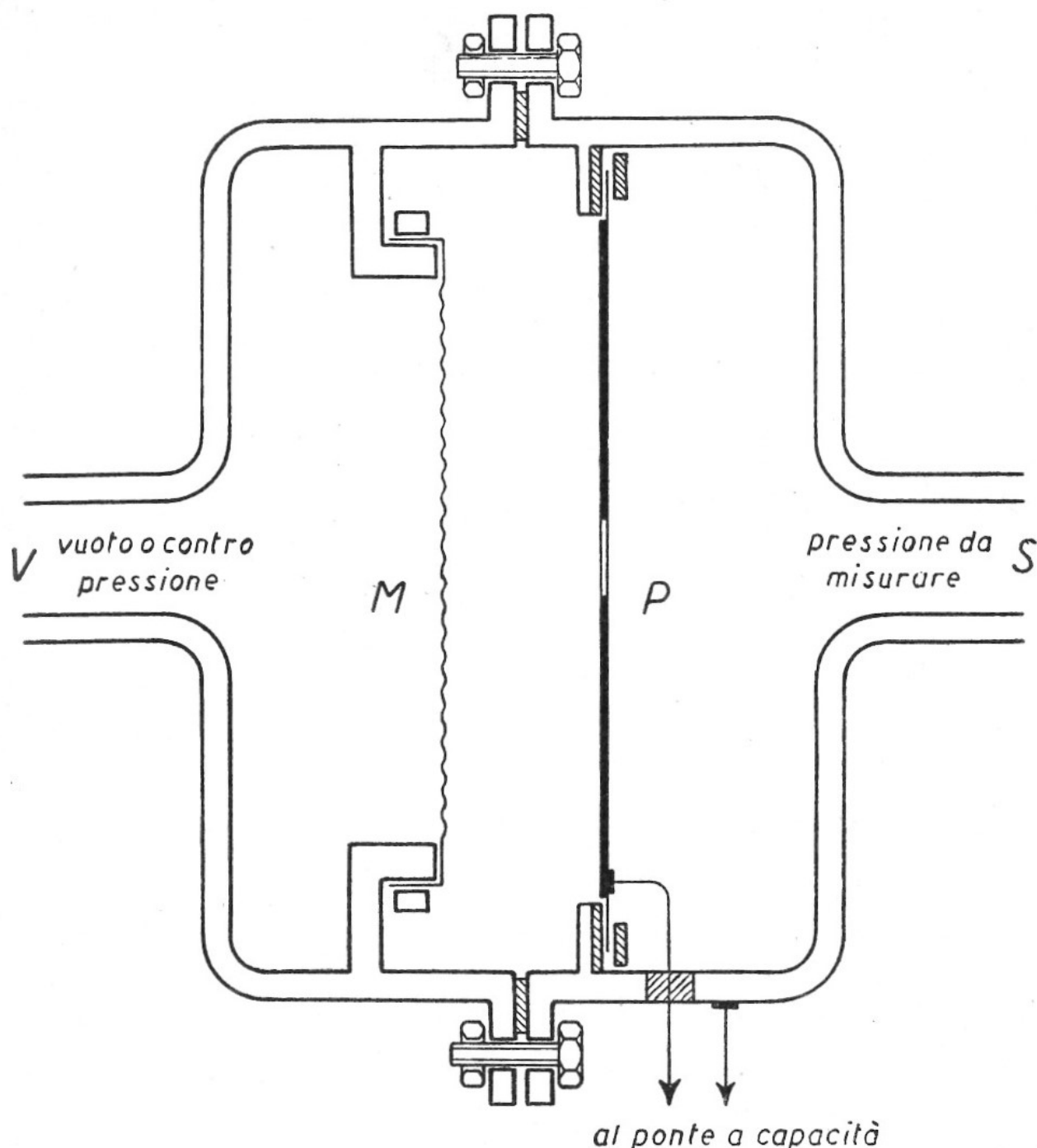
Mittels einer Grössenordnungsrechnung wird gezeigt, dass dieser Fehler als solcher keineswegs vernachlässigbar ist, auch wenn es sich um Messungen von nicht allzugrosser Präzision handelt, da dieser Fehler einen Wert von verschiedenen Prozenteinheiten und in besonders ungünstigen Fällen auch höhere Werte annehmen kann. Durch entsprechende Montagemassnahmen ist es jedoch möglich, das Mikromanometer ohne Sorge auch für Messungen kleiner Dampfdrucke solcher Stoffe zu verwenden.

Nella tecnica delle misure di piccole pressioni o di piccole differenze di pressione si comincia ad introdurre in scala sempre più vasta l'uso di micromanometri a capacità. Uno dei primi tipi descritti sembra essere quello di OLSON e HIRST ⁽¹⁾ i quali usarono una membrana di vetro. Da allora la tecnica dei micromanometri si è notevolmente sviluppata ed alcuni tipi recenti di micromanometri sono stati descritti da ALPERT, MATLAND e MC COUBREY ⁽²⁾, da BECKER e STEHL ⁽³⁾, da PRESSEY ⁽⁴⁾, da COOK e DANBY ⁽⁵⁾ e da PERLS, KAECHERLE e GOALWIN ⁽⁶⁾. Di essi si trovano oggi anche modelli commerciali (*).

Il principio sul quale essi funzionano è illustrato brevemente dalla figura (**). Una membrana metallica M separa a tenuta di vuoto gli ambienti V ed S . Nell'ambiente S , di fronte alla membrana M si trova una parete forata fissa, anche essa metallica o metallizzata, P , isolata elettricamente dagli elementi metallici formanti il micromanometro. Mediante un conduttore isolato l'elemento P è collegato elettricamente all'esterno. La membrana M e l'elemento P formano in tal modo le due armature di un condensatore piano, la cui capacità dipende dalla loro superficie A , dalla loro distanza d e dalla costante dielettrica del mezzo interposto. Se a destra e a sinistra della membrana M la pressione è la stessa, la membrana assume la sua posizione di riposo ed il condensatore assume la sua capacità di riposo C_0 . Se invece la pressione a destra ed a sinistra è differente la membrana si flette, la distanza tra le armature varia e varia anche la capacità del condensatore. La superficie delle armature è costante ed ammettendo costante, cioè indipendente dalla natura del gas o vapore in esame e dalla sua pressione, anche la costante dielettrica globale del mezzo, ne risulta che per un

(*) Costruiti per es. da Atlas-Werke Bremen o da Consolidated Engineering Corp. - Pasadena Cal.

(**) La figura non è in scala, nè è costruttiva: essa è solo schematica e serve ad illustrare il principio di funzionamento.



Schema di micromanometro a capacità.

certo intervallo di pressione (o di differenza di pressione) la capacità del condensatore, in un certo intervallo di pressione, è soltanto funzione della pressione stessa.

Per misure assolute di piccole pressioni il micromanometro viene usato normalmente collegando l'ambiente V ad una pompa che dia un vuoto finale molto spinto (almeno tre potenze decimali inferiore alla minima pressione misurabile) e l'ambiente S al sistema nell'interno del quale si voglia misurare la pressione. Per misure differenziali l'ambiente

V viene regolato ad una pressione nota di riferimento, di solito inferiore a quella da misurare.

La misura può essere fatta mediante tre metodi:

a) mediante misura diretta della capacità del condensatore, previa taratura;

b) compensando la pressione incognita nell'ambiente S con una contropressione di un gas permanente nell'ambiente V finchè la membrana M non abbia riassunto la sua posizione di riposo ed il condensatore la sua capacità C_0 , e misurando tale contropressione;

c) applicando tra M e P una differenza di potenziale continua (sovrapposta a quella alternata a frequenza elevata necessaria per la misura della capacità), la quale per attrazione elettrostatica riporta la membrana alla sua posizione di riposo, e misurando quindi la differenza di potenziale applicata quando la membrana M ha riassunto la sua posizione di riposo ed il condensatore la sua capacità C_0 .

L'intervallo di pressione (*) per il quale tali micromanometri sono stati particolarmente progettati ha di solito un limite superiore oscillante tra 1 e 10^{-3} Torr. (**) e dipende essenzialmente dalle dimensioni della membrana e del condensatore. Per pressioni così basse la costante dielettrica del mezzo, cioè del gas o vapore tra le armature del condensatore di misura può essere posta eguale ad 1 senza commettere alcun errore apprezzabile. Se, invece, in conseguenza delle caratteristiche chimico-fisiche del gas o vapore in esame e di quelle dei materiali costituenti le armature del condensatore, si verificano fenomeni di adsorbimento superficiale, e specialmente se le molecole del gas o vapore in esame, hanno un momento dipolare permanente o indotto (') (***) non trascurabile, ne risulta un dielettrico non omogeneo costituito dalla fase adsorbita, di costante dielettrica $\epsilon_{ads} > 1$, e dalla fase vapore, di costante dielettrica praticamente eguale ad 1. A questo dielettrico reale eterogeneo può essere sostituito, ai fini delle considerazioni che seguiranno, un dielettrico virtuale omogeneo, la cui costante dielettrica risultante è un po' maggiore di 1. Tale costante dielettrica ϵ_v è inol-

(*) Le considerazioni che seguono sono riferite al caso normale della misura assoluta di piccole pressioni nell'ambiente S , per cui in presenza di un gas o vapore di cui si desidera misurare la pressione la distanza iniziale d tra le armature del condensatore di misura è sempre maggiore della distanza d_0 nella posizione di riposo (posizione di zero). Esse sono però ugualmente valide, in linea di principio, anche per misure differenziali.

(**) 1 Torr = 1 mm Hg a 0° C, a 45° latitudine, al livello del mare.

(***) Tali momenti dipolari indotti possono talvolta assumere valori dello stesso ordine di grandezza dei momenti dipolari permanenti.

tre funzione della quantità di sostanza adsorbita e cioè fino ad un certo punto della pressione da misurare. Che tali fenomeni di adsorbimento superficiale possano verificarsi è stato dimostrato per es. da KARPATSCHEW, SMIRNOW e WOLTSCHENKOWA ⁽⁸⁾ i quali hanno misurato un calore di adsorbimento di ben 6 Kcal/mole per H₂O su Hg, nonchè da BERING e JOILEVA ⁽⁷⁾ i quali, mediante misure della variazione della tensione superficiale del mercurio hanno studiato l'adsorbimento di numerose sostanze organiche (alcoli, acetone, etere, eptano), su superfici di mercurio.

In presenza di fenomeni di adsorbimento tali da fare deviare sensibilmente da 1 il valore di ϵ_v , la misura della pressione diventa affetta da errori per le seguenti semplici considerazioni.

Metodo a. — In condizioni di riposo (vuoto in entrambe le camere del micromanometro, zero dell'apparecchio, $\epsilon=1$) la capacità C_0 del condensatore, trascurando gli effetti di bordo ed eventuali piccole deviazioni dal piano, è definita dalla superficie A delle armature e dalla loro distanza d_0 :

$$C = \frac{A}{4 \pi d_0} \quad (1)$$

in presenza di vapore adsorbito la capacità C misurata è

$$C = \frac{\epsilon_v A}{4 \pi d} \quad (2)$$

in cui ϵ_v , costante dielettrica globale, dipende dalla natura e dalla quantità del gas o vapore adsorbito. Tanto ϵ_v che d sono funzioni della pressione e di esse $\epsilon_v = f(p)$ di solito è incognita. La taratura in base alla quale ricavare la pressione p dal valore misurato C della capacità, viene sempre fatta con un gas apolare per il quale il valore globale di ϵ è costante ed eguale ad 1. La distanza d , e quindi la capacità C sono allora funzioni univoche della pressione p . Se però il valore di ϵ_v diventa maggiore di 1 e variabile con la pressione da misurare, la taratura in queste nuove condizioni non è più rigorosamente valida.

Metodo b. — Allo zero è nuovamente valida l'equazione (1); in condizioni di misura con gas adsorbito da una parte e pressione equilibrata da una contropressione esterna fino ad uguaglianza delle capacità,

$$C = C_0 \quad (3)$$

vale la relazione (2) ed essendo $\epsilon_v > 1$ dev'essere $d > d_0$, cioè l'equilibrio capacitativo si verifica per una contropressione *minore* di quella da misurare.

Metodo c. — In assenza di adsorbimento, all'equilibrio capacitativo [condizione (3)] la forza in un senso dovuta alla pressione da misurare (F_p) equilibra esattamente la forza elettrostatica di richiamo $-F_{el}$ in quanto la membrana del micromanometro è stata riportata nella sua posizione d_0 . Tale forza elettrostatica è espressa dalla relazione

$$-F_{el} = \frac{1}{2} \frac{C V^2}{d} = \frac{\epsilon_v A V^2}{8 \pi d^2} \quad (4)$$

per cui all'equilibrio capacitativo ($C=C_0$; $d=d_0$; $\epsilon=1$)

$$-F_{el} = \frac{A V_0^2}{8 \pi d_0^2} \quad (5)$$

La forza esercitata dalla pressione p è

$$F_p = p A \quad (6)$$

eguagliando la (5) alla (6) si ottiene

$$p = \frac{V_0^2}{8 \pi d_0^2} \quad (7)$$

In presenza di vapore adsorbito $\epsilon_v > 1$; nella posizione di equilibrio tra pressione da misurare e forza elettrica di richiamo vale la condizione $d=d_0$, per cui la forza elettrostatica diventa

$$-F_{el\ ads} = \frac{\epsilon_v A V^2}{8 \pi d_0^2} \quad (8)$$

eguagliando la (6) alla (8) si ottiene:

$$p_{ads} = \frac{\epsilon_v V^2}{8 \pi d_0^2} \quad (9)$$

La stessa pressione di un vapore non adsorbito e di uno adsorbito è data rispettivamente dalla (7) e dalla (9) che possono quindi essere eguagliate per cui

$$V_0^2 = \epsilon_v V^2 \quad (10)$$

Alla stessa pressione di un vapore non adsorbito e di uno adsorbito corrispondono alla *vera* posizione di equilibrio meccanico e geometrico del diaframma due valori differenti di V , che quindi non è più funzione univoca di p . Anche se fosse possibile rilevare con altri mezzi la posizione vera di equilibrio della membrana, per la quale in presenza di vapore adsorbito è $C > C_0$, essendo per la (10) $V < V_0$ la pressione calcolata in base alla (7) risulta inferiore alla vera.

Ma la posizione vera di equilibrio non è in realtà rilevabile altrimenti e quindi la lettura di V viene fatta quando si ristabilisce la condizione (3). In tal caso in presenza di vapore adsorbito, essendo $\varepsilon > 1$ per la (2) dev'essere anche $d > d_0$: la pressione calcolata in base alla (7) dalla V letta in questo punto per una posizione di equilibrio *apparente* della membrana è inferiore alla pressione vera.

E' difficile dire a priori per ogni singolo caso se l'errore nella determinazione della pressione introdotto dalla presenza di pellicole di vapori adsorbiti è di entità maggiore o minore dei limiti di errore propri dell'apparecchio. Tale errore dipende dalle caratteristiche della sostanza in esame e più precisamente dalla costante dielettrica della pellicola che si viene a formare e dal suo spessore. Non esistono ancora dati quantitativi attendibili relativi allo spessore ed alla costante dielettrica di pellicole di adsorbimento di vapori organici appartenenti a diverse classi di composti (idrocarburi alifatici ed aromatici, alcoli, derivati alogenati, derivati azotati, acidi ecc.) ed è quindi impossibile prevedere l'entità vera di tale errore. La possibilità che esso si verifichi va però tenuta presente, specialmente per misure di tensione di vapore di sostanze per le quali tale grandezza sia relativamente bassa, per le quali quindi l'uso del micromanometro sarebbe particolarmente indicato.

Il seguente calcolo di ordine di grandezza mostra chiaramente, come la possibilità dell'errore discusso sia realmente da tenere in considerazione. Un micromanometro in uso in questo Istituto ha le seguenti caratteristiche: distanza di riposo d_0 tra la membrana e la parete fissa $3 \cdot 10^{-3}$ cm, capacità di riposo C_0 600 $\mu\mu$ F; campo di misura 0—0,150 Torr; variazione di capacità per 0,001 Torr di sovrappressione 0,2 $\mu\mu$ F. Misurando con una sostanza di dimensioni molecolari medie capace di dare uno strato di adsorbimento dello spessore di 10 Å, risulta per le due armature uno spessore totale di $2 \cdot 10^{-7}$ cm. Il dielettrico eterogeneo ha una costante dielettrica media grossolanamente approssimata che è data dalla relazione seguente valida per un dielettrico eterogeneo senza superfici limiti di separazione tra fase adsorbita e fase vapore (⁹):

$$\varepsilon_m = \varepsilon_1 x_1 + \varepsilon_2 x_2$$

in cui $\epsilon_1 =$ costante dielettrica della fase gassosa $=1$, $\epsilon_2 =$ costante dielettrica della pellicola adsorbita, per es. 30 (*), x_1 ed x_2 frazioni di volume rispettivamente dello spazio occupato dalla fase gassosa di quello occupato dalla pellicola. Trattandosi di condensatore piano alle frazioni di volume possono essere sostituite le frazioni di spessore, per cui con i valori suddetti si ottiene

$$\epsilon_m = \frac{3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-3}} + 30 \frac{2 \cdot 10^{-7}}{3 \cdot 10^{-3}} = 1,0019 \approx 1,002$$

La variazione relativa della costante dielettrica rispetto al caso di gas non adsorbito è quindi in ordine di grandezza $2 \cdot 10^{-3}$, che, data la capacità di riposo del condensatore, porta ad una variazione della capacità C_0 eguale a $1,2 \mu\text{F}$, corrispondente ad un errore assoluto della pressione di 0,006 Torr, errore tutt'altro che trascurabile in quanto equivale già al 4% della pressione massima misurabile.

Esiste tuttavia ancora la possibilità di utilizzare il micromanometro a capacità per misure su gas o vapori capaci di dare fenomeni di adsorbimento, tali da far deviare dal valore 1 la costante dielettrica globale del mezzo interposto tra le armature del condensatore.

I) Col metodo *b*, qualora il micromanometro venga invertito immettendo il vapore da misurare nella camera *V* ed utilizzando per la contropressione di equilibrio la camera *S* con un gas permanente che non dia fenomeni di adsorbimento, che non abbia alcun momento dipolare permanente e la cui pressione possa essere comodamente ed esattamente misurata per es. mediante un manometro di Mc LEOD;

III) col metodo *c*, sempre a manometro invertito immettendo nell'ambiente *S* un gas, come per il punto precedente, a pressione nota e leggermente maggiore di quella incognita e misurando col dispositivo di attrazione elettrostatica soltanto il piccolo eccesso di contropressione. La pressione del sistema risulta allora data dalla pressione del gas permanente diminuita del valore letto al dispositivo elettrostatico del micromanometro. Se la testa del micromanometro è costruita come condensatore differenziale, anzichè come condensatore semplice, il suo im-

(*) In mancanza di dati precisi si ammette che la costante dielettrica delle pellicole adsorbite sia uguale a quella del liquido, il che non è rigorosamente esatto. Dato però che interessa rendersi conto solo dell'ordine di grandezza è lecito servirsi di questa grandezza come tale.

piego per misure di piccole tensioni di vapore di sostanze capaci di dare origine agli inconvenienti descritti è ancora possibile, purchè la metà del condensatore differenziale contenente il vapore sia disinserita dal ponte a capacità.

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

- ¹⁾ A. R. OLSON, L. L. HIRST: J. Amer. chem. Soc., 51: 2378 (1929).
 - ²⁾ D. ALPERT, C. G. MATLAND, A. O. MC COUBREY: Rev. sci. Instruments, 22: 370 (1951).
 - ³⁾ E. W. BECKER, O. STEHL: Z. angew. Physik, 4: 20 (1952).
 - ⁴⁾ D. C. PRESSEY: J. sci. Instruments, 30: 20 (1953).
 - ⁵⁾ D. B. COOK, C. J. DANBY: J. sci. Instruments, 30: 238 (1953).
 - ⁶⁾ T. A. PERLS, W. A. KAECHLE, D. S. GOALWIN: N.B.S. Report No. 2165 (1953).
 - ⁷⁾ B. P. BERING, K. A. JOILEVA: Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 9: 216 (1955).
 - ⁸⁾ S. W. KARPATSCHEW, M. W. SMIRNOW, S. SS. WOLTSCHENKOWA: J. physik. Chem. USSR, 27: 1228 (1953), Chem. Zentralbl. 4100 (1954).
 - ⁹⁾ s. z. B. G. H. ARGUE, O. MASS: Canad. J. Res. B., 13: 156 (1955); J. Higuti, Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Japan, 20: 489 (1941).
-