

Termodiffusione di miscele liquide binarie. Sistema etanolo-tetracloroetano (*)

Summary: A new metallic diaphragm cell is presented. Diffusion factor at several molar fractions of diluent is reported for the binary mixture ethanol-1, 1, 2, 2-tetrachloroethane. Experimental results are compared with those derived by similar systems.

In una precedente Nota (1) è stata discussa la termodiffusione, condotta con metodo statico non stazionario, della miscela n. ottano-tetracloroetano; qui vengono riportati i risultati, ottenuti con metodo stazionario in celle a diaframma poroso, riguardanti la demiscelazione in gradiente termico della miscela etanolo-tetracloroetano.

Gli studi di termodiffusione di miscele binarie in cui un componente presenta fenomeni associativi risultano particolarmente interessanti; in miscele di questo tipo non solo l'entità della separazione è marcatamente dipendente dalla concentrazione del componente non associato, ma in certi casi, varia anche la direzione di migrazione dei componenti, ed è quindi ragionevole ipotizzare che un tale comportamento termodiffusivo sia da collegare a variazioni dei fenomeni associativi al variare della composizione della miscela. Le misure sperimentali dell'effetto Soret sono state quindi condotte in un ampio campo di concentrazioni di tetracloroetano e sono state effettuate, come si è detto, alla stazionarietà.

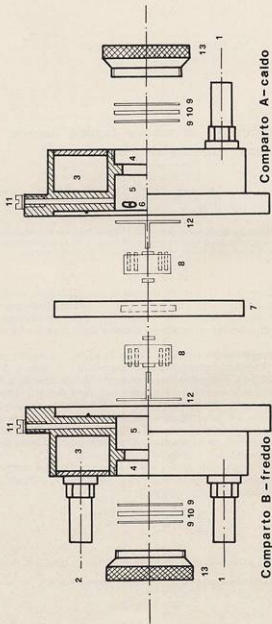
Come è noto (2, 3) allo stato stazionario le concentrazioni dei componenti la miscela binaria sottoposta a termodiffusione sono direttamente collegate al coefficiente di diffusione termica dall'equazione (1):

$$\ln \left[\left(\frac{X_1}{X_2} \right)^c \cdot \left(\frac{X_2}{X_1} \right)^T \right] = z \ln \frac{T_c}{T_t} \quad (1)$$

(*) Lavoro eseguito col contributo CNR CT73.00906.03 nell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna.

Memoria presentata dall'Accademico dei XL Prof. G. B. BOSSO il 7-2-1974.

Figura 1 - Cella di termodiffusione



- 1 - Entrata liquido termostatico
- 2 - Uscita liquido termostatico
- 3 - Intercoordini
- 4 - Vani finestre
- 5 - Cella in cui viene posta la miscela
- 6 - Termocoppia
- 7 - Disco di teflon contenente il setto

- 8 - Giranti magnetiche
- 9 - Guarnizioni di teflon
- 10 - Dischi di vetro delle finestre
- 11 - Fori per il riempimento e prelievo
- 12 - Portagiranti magnetiche
- 13 - Toppo a vite per chiusura finestre

dove X_1 = frazione molare del componente 1 (etanolo)

X_2 = frazione molare del componente 2 (Tetracloroetano)

T_+ = temperatura dello scomparto a temperatura maggiore

T_- = temperatura dello scomparto a temperatura minore

$\alpha = \sigma T$ = fattore di diffusione termica

σ = coefficiente di Soret.

PARTE SPERIMENTALE

In Fig. 1 è riportata la cella di misura usata: è costruita in acciaio inossidabile 18/8 e gli scomparti A e B sono ispezionabili dall'esterno tramite due finestre smontabili la cui tenuta è assicurata da guarnizioni in Teflon. Questo particolare permette di controllare il riempimento della cella, l'entità dell'agitazione e, soprattutto, l'eventuale presenza di bolle d'aria sul setto ed ogni altro inconveniente collegato a questi fenomeni. Il setto è costituito da vetro poroso (G4) ed è stato supportato su una corona circolare in Teflon. L'agitazione è ottenuta facendo ruotare all'esterno due magneti alla velocità di 60 giri/minuto.

La termostatazione dei due scomparti nei quali è introdotta la soluzione da sottoporre a termodiffusione è stata realizzata mediante l'impiego di termostati di precisione 0.01 C. Per una migliore riproducibilità delle varie esperienze due termocoppie sono poste in contatto con la miscela all'interno dei due scomparti nella ipotesi che non vi sia gradiente di temperatura apprezzabile, data la continua agitazione, tra la fase liquida e la parete del setto in ognuno dei due scomparti. Le misure di concentrazione sono state fatte utilizzando un rifrattometro di Abbe della Galileo termostato a 25 ± 0.01 °C.

Il tetracloroetano (1, 1, 2, 2, tetracloroetano) è stato distillato ed è stata poi utilizzata la frazione centrale.

L'etanolo è stato distillato su setacci molecolari (B.D.H. tipo 3A) e poi raccolto su setacci dello stesso tipo. Sia il tetracloroetano che l'etanolo usati erano prodotti Erba RPE.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Tab. 1 sono riportati gli indici di rifrazione n_D^{25} e gli incrementi di indice di rifrazione con la frazione molare dn_D^{25}/dX a 25 °C per la miscela etanolo-tetracloroetano alle diverse frazioni molari.

TABELLA I

INDICI DI RIFRAZIONI ED INCREMENTI CON LA FRAZIONE MOLARE. MISCELA ETANOLO-TETRACORO-ETANO. (T = 25 °C, RIGA D DEL SODIO)

Frazione molare di etanolo	Indice di rifrazione	$\frac{dn}{dP} \times X$
0.0000	1.4915	- 0.972
.0500	1.4879	- .974
.1000	1.4840	- .978
.1500	1.4801	- .982
.2000	1.4759	- .986
.2500	1.4715	- .990
.3000	1.4668	- .995
.3500	1.4620	- 1.000
.4000	1.4569	- 1.005
.4500	1.4515	- 1.111
.5000	1.4458	- 1.117
.5500	1.4397	- 1.125
.6000	1.4332	- 1.134
.6500	1.4262	- 1.144
.7000	1.4188	- 1.153
.7500	1.4107	- 1.167
.8000	1.4021	- 1.179
.8500	1.3927	- 1.194
.9000	1.3825	- 1.215
.9500	1.3712	- 1.240
.9800	1.3637	- 1.257
1.0000	1.3585	- 1.270

In Tab. II sono riportati i fattori di termodiffusione α ottenuti alle diverse frazioni molari di tetracloroetano ed alla temperatura media di 25°C.

TABELLA II

FATTORI DI TERMODIFFUSIONE α PER LA MISCELA ETANOLO (1)-TETRACOROETANO (2). VALORI POSITIVI DI α INDICANO CHE IL COMPONENTE (1) SI CONCENTRA ALLO SCOMPARTO CALDO.

Frazione molare di tetracloroetano	Fattore di termodiffusione
0.0495	1.19
0.1007	1.24
0.2002	0.81
0.3029	0.68
0.5012	0.41
0.6981	0.23

I dati di Tab. I e Tab. II sono stati ottenuti approssimando e regolarizzando i dati sperimentali con spline (4, 5) cubiche a quattro nodi (coefficienti di correla-

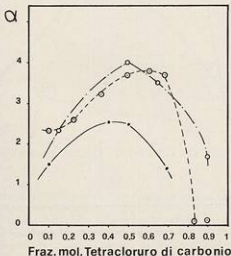
zione $R = 0.99996$ ed $R = 0.99992$). Il calcolo è stato eseguito con l'ausilio dell'elaboratore CDC 6600 del Centro di Calcolo interuniversitario dell'Italia Nord-Orientale; le cifre decimali sono indicate nella convenzione anglosassone.

DISCUSSIONE

Non risulta in letteratura che la termodiffusione del sistema etanolo-tetracloroetano sia stata studiata; sono però disponibili dati di termodiffusione dei sistemi metanolo-tetracloruro di carbonio ed etanolo-tetracloruro di carbonio.

In Fig. 2 sono riportati i valori del fattore di termodiffusione del sistema etanolo-tetracloruro di carbonio; in Fig. 3 sono riportati i valori di α per la termodiffusione del sistema metanolo-tetracloruro di carbonio.

Fig.2 Sistema Etanolo-Tetracloruro di carbonio

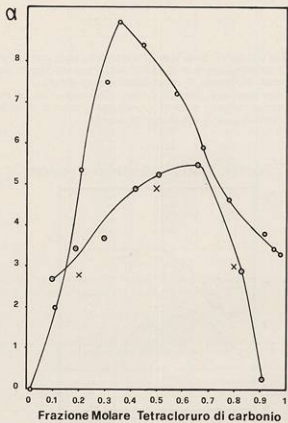


○ Sanchez, Brugel e Sagnes (6), 28 °C

○ Whitaker e Pigford (7), 35 °C

● Mizushima e Ito (8), 50 °C

Fig. 3 Sistema Metanolo-Tetracloruro di carbonio



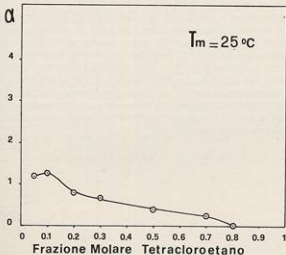
○ Story e Turner (9), 25°C

○ Whitaker e Pigford (7), 35°C

x Tichacek, Kmak e Drickamer (10), 40°C

Come si può rilevare dal confronto delle figure 2 e 3 con la Fig. 4, in cui è riportato l'andamento di α al variare della frazione molare di tetracloroetano utilizzando i dati della Tab. II, i risultati hanno un andamento comune: il componente polare migra verso lo scomparto mantenuto a temperatura maggiore ed il grado di demiscelazione diminuisce sensibilmente con l'aumento della concentrazione del componente non polare.

Fig.4 Sistema Etanolo-Tetracloroetano



Si può osservare che nella miscela etanolo-tetracloroetano l'andamento del fattore di termodiffusione α presenta un massimo spostato verso concentrazioni minori di diluente; in ogni caso non si osserva una inversione nel segno di α (*) anche alle alte concentrazioni di diluente, inversione che è stata invece osservata nella termodiffusione dei sistemi metanolo-benzene et etanolo-benzene (11).

(*) Dato l'andamento di dn_D^2/dX (Tab. I), per la frazione molare $X = 0.95$ di tetracloroetano si è ritenuto opportuno saggiare il grado di demiscelazione utilizzando un rifrattometro differenziale Brice-Phoenix modello BP-2000-V (precisione $3 \cdot 10^{-4}$). Anche a questa concentrazione di diluente le differenze di indice di rifrazione tra le miscele degli scomparti caldo e freddo cadono nella fascia di errore dello strumento.

In questi casi, ad alte concentrazioni di benzene, infatti, l'etanolo migra verso lo scomparto freddo; questo è stato interpretato (11) come caratteristico dell'alcol monomero, ammettendo che per sistemi di questo tipo il valore del fattore di termodiffusione sia sensibilmente influenzato dalla entalpia di associazione (12) e nell'ipotesi che la formazione della specie polimerica associata sia esotermica.

Il diverso comportamento della termodiffusione delle miscele etanolo-diluenti saturi, alle alte concentrazioni di diluente, può essere qualitativamente spiegato con una più favorevole energia di interazione tra il gruppo idrossilico e gli elettroni π di una molecola aromatica, rispetto all'interazione del gruppo idrossilico con i meno polarizzabili elettroni di una molecola satura (13) con conseguente rottura di un minor numero di clusters di etanolo.

La determinazione sperimentale dei coefficienti di termodiffusione α è comunque utile in quanto permette il calcolo dei calori di trasporto, che dipendono dalle interazioni molecolari, (una volta noti i coefficienti di attività del sistema etanolo-tetracloroetano), tanto più, come hanno mostrato Story (14) e Di Cave (15) la attuali teorie « cinetiche » (16, 17) e meccanico statistiche (18, 19) non sono in grado di fornire con sufficiente approssimazione valori di α calcolati direttamente.

Gli AA. ringraziano il prof. G. B. Bonino per l'incoraggiamento ed i suggerimenti, il prof. C. Trevisoli ed il prof. R. Francesconi per l'assistenza e le discussioni loro offerte ed il prof. G. Semeraro Direttore dell'Istituto S. Ciacician dell'Università di Bologna per le possibilità loro offerte.

BIBLIOGRAFIA

- 1) R. FRANCONSONI, C. CASTELLARI, *Rend. Accad. Naz. lo XI, Serie IV vol. XXII/XXIII*, 235 (1972).
- 2) D. FITTS, « Non Equilibrium Thermodynamics », Mc Graw-Hill (1962).
- 3) S. R. DE GROOT, P. MAZUR, « Non Equilibrium Thermodynamics », North-Holland (1969).
- 4) H. B. CURRY and SCHOENBERG, « On Polya frequency functions IV: The fundamental spline functions and their limits, *J. Analyse Math.*, **17** (1966), 71-107.
- 5) L. BACCARELLI MONTEFUSCO, *L'elaborazione Automatica*, **1**, (1973), 26.
- 6) V. SANCHEZ, P. BRUGHERI, M. SAGNES, *J. Chim. Phys.*, 933 (1972).
- 7) S. WHITAKER et R. L. PIPFORD, *Ind. Eng. Chem.*, 1958, **50**, 1026.
- 8) T. MIZUSHINA et T. R. ITO, *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 1963, **2** (2), 102-106.
- 9) M. J. STORVY and J. C. R. TURNER, *Trans. Faraday Soc.*, 1523 (1969).
- 10) L. TICHACEK, W. KMAK, H. DRICKAMER, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 660.
- 11) G. FABRANG, H. J. V. TYRRELL, *J. Chem. Soc. (A)*, 1969, 1839.
- 12) J. PRIGOGINE et R. BUERS, *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.*, 1932, **38**, 851.
- 13) J. S. ROWLINSON, « Liquids and Liquids Mixtures », Butterworth, London, 1959, p. 181.
- 14) M. J. STORVY et J. C. R. TURNER, *Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 349.
- 15) S. DI CAVE, *La ricerca Scientifica*, 1969, **38**, 1118.
- 16) K. G. DENBIGH, *Trans. Faraday Soc.*, 1952, **48**, 1.
- 17) E. L. DOUGHERTY et H. DRICKAMER, *J. Phys. Chem.*, **59**, 443 (1955).
- 18) R. J. BEARMAN, *J. Chem. Physics*, 1959, **30**, 835.
- 19) R. J. BEARMAN et F. H. HORNE, *J. Chem. Physics*, 1965, **42**, 2015.