

Diffusività molecolari da esperienze in celle a diaframma verticale in condizioni isoterme e non isoterme (*)

Summary: Diffusion coefficients of the binary mixture n-Octane tetrachloro-Ethane were measured in isothermal conditions with a vertical sintered-glass membrane cell and compared with those obtained previously by thermal diffusion measurements. When sufficient large differences of concentration between the two compartments of the cell are considered, a good agreement is found between the two sets of data.

La termodiffusione di un sistema liquido binario in celle a diaframma poroso è regolata in regime transitorio dall'equazione (1) [1]

$$\Delta \bar{p}_1 = \sigma_1 \Delta T \bar{p}_1^0 (1 - e^{-\beta D_{11} t}) + \Delta \rho_1^0 e^{-\beta D_{11} t} \quad (1)$$

σ_1 = coefficiente di Soret;

β = costante di cella;

D_{11} = diffusività molecolare;

$\Delta \rho_1^0$ = differenza di densità del componente 1 al tempo iniziale;

t = tempo;

ΔT = differenza di temperatura assoluta tra i due scomparti;

\bar{p}_1^0 = densità media del componente 1 al tempo iniziale.

(*) Memoria presentata dall'Accademico dei XL G. B. BOZZO l'1-6-1974.

Lavoro eseguito col contributo CNR CT 73.0096.03 nell'Istituto Chimico G. Ciamician dell'Università di Bologna.

L'equazione (1) in condizioni isoterme si riconduce alla nota equazione della diffusione ordinaria nelle forme esponenziale e lineare

$$\Delta \rho_1 = \Delta \rho_1^0 e^{-3D_{11}t} \quad (2a)$$

$$\ln \frac{\Delta \rho_1^0}{\Delta \rho_1} = 3 D_{11} t \quad (2b)$$

Appare quindi interessante confrontare i valori di D_{11} da noi ottenuti da misure di termodiffusione della miscela n-Ottano/tetracloro-Etano [1] con quelli ricavati dalle misure di diffusione isoterma condotte sulla stessa miscela e con il medesimo tipo di cella. I valori delle diffusività molecolari ottenuti in condizioni isoterme e non isoterme non dovrebbero a priori risultare dissimili, qualora si consideri trascurabile la diversa dipendenza dei D_{11} dalla temperatura e dalla concentrazione nei due processi considerati. Allo scopo, tenuto conto che il cambiamento di concentrazione dovuto alla termodiffusione è piccolo, sembrerebbe giusto condurre le esperienze di diffusione isoterma con differenze di densità iniziali piccole, così come fatto da Di Cave ed Emery [2] per la miscela 1, 1, 2, 2-tetracloro-Etano/1, 1, 2, 2 tetrabromo-Etano.

Introducendo però nelle equazioni 2 a e 2 b un valore di D_{11} arbitrario e calcolando l'andamento della diffusione isoterma per la miscela n-Ottano/tetracloro-Etano per tempi sufficientemente lunghi [3-4] si è potuto constatare che per differenze di densità iniziali dell'ordine di grandezza di quelle finali ottenute in termodiffusione, la dispersione dei dati causata dall'errore di misura massimo dell'indice di rifrazione (± 0.0002 unità) è tale da rendere problematica una corretta elaborazione dei dati stessi con sistemi di « minimi quadrati ». In Tab. I sono riportati i D_{11} ottenuti dalle 2 a e 2 b con vari metodi di minimi quadrati e gli errori percentuali rispetto al valore « teorico » di D_{11} (1.7×10^{-5}) (**).

TABELLA I

VALORI DI D_{11} (CM²/SEC) OTTENUTI CON VARI PROCEDIMENTI DI MINIMI QUADRATI UTILIZZANDO LE EQUAZIONI 2 a e 2 b PER LA MISCELA N-OTTANO/TETRACLORO-ETANO A VARIE DIFFERENZE DI DENSITÀ INIZIALI. VALORE « TEORICO » DI $D_{11} = 1.7 \times 10^{-5}$

$\Delta \rho_1^0$ (g/100)	$D_{11} \times 10^5$ (1)	Errore %	$D_{11} \times 10^5$ (2)	Errore %	$D_{11} \times 10^5$ (3)	Errore %	$D_{11} \times 10^5$ (4)	Errore %
1.090	1.691	- .511	1.695	- .304	1.702	- .107	1.692	- .497
.700	1.688	- .728	1.693	- .435	1.698	- .101	1.698	- .707
.431	1.637	- 3.714	1.659	- 2.386	1.649	- 2.999	1.638	- 3.834
.100	1.619	- 4.784	1.646	- 3.150	1.631	- 4.055	1.620	- 4.693
.025	1.430	-15.854	1.478	-13.042	1.435	-15.560	1.429	-15.971
.020	1.381	-18.756	1.424	-16.207	1.381	-18.760	1.376	-19.030

(1) = equazione 2 b, minimi quadrati [6].

(2) = equazione 2 a, minimi quadrati [6].

(3) = equazione 2 b, minimi quadrati [7].

(4) = equazione 2 b, minimi quadrati [5].

(**) Altri esempi di calcolo condotti con altre dispersioni casuali danno valori diversi dei D_{11} al variare della differenza di densità iniziali. Resta però comune il progressivo allontanamento del D_{11} « calcolato » da quello « teorico » al diminuire del $\Delta \rho_1^0$ e la diversa attendibilità dei vari metodi di calcolo.

Alla luce di questi risultati si sono utilizzate per le esperienze di diffusione isoterma qui riportate differenze di densità iniziali dell'ordine di 1.5×10^{-1} g/cc rispetto alle differenze di densità finali dell'ordine di 2.10^{-2} g/cc ottenute in termodiffusione.

PARTE SPERIMENTALE

Le misure di diffusione isoterma sono state condotte utilizzando la miscela e le apparecchiature descritte in [1] e termostatao la cella di misura a $25^{\circ} \pm 0.01$ C°. Le esperienze sono state condotte secondo le modalità descritte in [2].

RISULTATI E DISCUSSIONI

Nelle Tab. II, III, IV sono riportati i dati sperimentali ottenuti dalla diffusione isoterma della miscela n-Ottano (1)/tetracloro-Etano (2) alle frazioni molari di circa 0.5, 0.4, 0.3, del componente 1.

I risultati delle Tabelle sono stati utilizzati per il calcolo della costante D_{11} mediante le equazioni 2 a e 2 b. I metodi di elaborazione numerica sono stati pro-

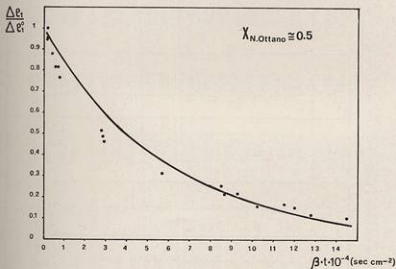


Fig. 1. - Diffusione isoterma della miscela n-Ottano (1)/tetracloro-Etano (2)

TABELLA II
 INDICI DI REFRAZIONE n_D^{20} , DENSITÀ (GR./CC.) ρ_4 , E DIFFERENZE DI INDESSO Δn_D DELLE SOLUZIONI NEI PUNTI COMPLETI A, B, DELLA CELLA
 AL VARIARE DEL PESO V (GRC) PER LA DIFFERENZA DI TEMPERATURA ($T = 25^\circ\text{C}$) DELLA MISCELA SOTTOFASIA (1) E DI UNO DEI COMPONENTI (2) ALLA PRESSIONE MOLARE X_1 DEL SOTTOFASIA

n_D^{20} puro	n_D^{20} puro	t (sec)	ρ_4 (g/cc)	Δn_D (gr/cm ³)	ρ_4 (g/cc)	ρ_4 (g/cc)	$\frac{\Delta n_D}{\rho_4}$	$\frac{\Delta n_D}{\rho_4}$ (gr/cm ³)
1	1	3600.0	1.4254	.4818	1.4434	.3508	0.0080	.1310
2	4	3600.0	1.4260	.4774	1.4430	.3337	.0572	.1237
3	2	4500.0	1.4256	.4803	1.4428	.3552	.0455	.1252
4	4	12000.0	1.4265	.4738	1.4423	.3388	.1304	.1160
5	4	16200.0	1.4269	.4769	1.4416	.3639	.2025	.1070
6	3	18000.0	1.4267	.4723	1.4414	.3654	.2025	.1070
7	3	21600.0	1.4271	.4694	1.4409	.3690	.2057	.1004
8	1	80100.0	1.4306	.4440	1.4399	.3793	.0604	.0677
9	4	81300.0	1.4300	.4483	1.4387	.3850	.7270	.0633
10	3	82800.0	1.4299	.4491	1.4383	.3879	.7021	.0611
11	1	162900.0	1.4319	.4345	1.4376	.3930	1.1499	.0415
12	5	244200.0	1.4310	.4410	1.4356	.4076	1.3042	.0335
13	1	248400.0	1.4328	.4279	1.4367	.3996	1.5294	.0284
14	2	296400.0	1.4325	.4301	1.4364	.4017	1.5294	.0284
15	2	292800.0	1.4328	.4279	1.4356	.4076	1.8608	.0204
16	5	331200.0	1.4326	.4338	1.4350	.4119	1.7918	.0218
17	1	344700.0	1.4335	.4229	1.4363	.4025	1.8608	.0204
18	2	367500.0	1.4333	.4243	1.4354	.4090	2.1484	.0153
19	5	417200.0	1.4325	.4301	1.4346	.4148	2.1484	.0153

TABELLA III

INDICI DI RIFRAZIONE n_D^{25} , DENSITÀ (GR./CC) ρ , E DIFFERENZE DI DENSITÀ $\Delta \rho$, DELLE SOLUZIONI NEI DUE SCORFARTI A E B DELLA CELLA AL VALORE DEL TEMPO t (SEC) PER LA DIFFERENZA ISOTERMA ($T = 25^\circ\text{C}$) DELLA MISCELA S-GOTTANO (1)/TETRACLORO-ETANO (2) ALLA FRAZIONE MOLARE X_1 DEL S-GOTTANO

$X_1 \approx 0.4$

n_D^{25} pura	n_D^{25} sol. pura	t (sec)	n_D^{25} (B)	ρ (B) (gr/cm ³)	n_D^{25} (A)	ρ (A) (gr/cm ³)	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$	$\frac{\Delta n_D^{25}}{\rho}$
1	2	8100.0	1.4324	.4399	1.4514	.2926	0.0069	.1383
2	2	11700.0	1.4335	.4229	1.4510	.2953	.0822	.1274
3	2	15300.0	1.4341	.4185	1.4504	.2999	.1533	.1186
4	1	19050.0	1.4346	.4148	1.4499	.3035	.2166	.1114
5	1	23100.0	1.4348	.4134	1.4497	.3049	.2431	.1084
6	5	63600.0	1.4378	.3916	1.4501	.3020	.4348	.0895
7	4	69300.0	1.4383	.3879	1.4502	.3013	.4079	.0866
8	3	70200.0	1.4379	.3968	1.4502	.3013	.4348	.0895
9	6	74100.0	1.4385	.3865	1.4494	.3071	.3557	.0793
10	1	81600.0	1.4375	.3937	1.4471	.3229	.6827	.0699
11	1	124000.0	1.4382	.3886	1.4460	.3319	.8903	.0568
12	6	159000.0	1.4406	.3712	1.4477	.3195	.9843	.0517
13	6	246900.0	1.4411	.3675	1.4465	.3282	1.2589	.0393
14	3	249400.0	1.4416	.3639	1.4475	.3210	1.1095	.0429
15	4	327900.0	1.4419	.3617	1.4464	.3290	1.4404	.0228
16	5	408000.0	1.4425	.3574	1.4456	.3348	1.8130	.0226
17	5	499500.0	1.4424	.3581	1.4451	.3384	1.9512	.0197
18	4	499800.0	1.4427	.3559	1.4453	.3370	1.9889	.0189
19	6	596100.0	1.4422	.3595	1.4448	.3406	1.9889	.0189

TABELLA IV

INDICI DI REPERAZIONE N_1 , DENSITÀ (GR/CC) ρ_1 E DIFFERENZE DI DENSITÀ $\Delta \rho_1$ DELLE SOLUZIONI NEI DUE SCOMPARTI A E B DELLA CELLA AL VARIARE DEL TEMPO t (SEC) PER LA DIFFUSIONE ISOTERMA ($T = 25^\circ\text{C}$) DELLA MISCELA X-OTTANO (1)/TETRACILORO-ETANO (2) ALLA FRAZIONE MOLARE N_1 DEL X-OTTANO

$N_1 \approx 0,3$

N_1 piedi	N_1 piedi	t (sec)	$\frac{N_1}{N_2}$ (B)	$\frac{N_1}{N_2}$ (A)	ρ_1 (GR/CC)	ρ_1 (GR/CC)	$\frac{\Delta \rho_1}{\Delta P_1}$	$\frac{\Delta \rho_1}{\Delta P_1}$ (GR/CC)
1	1	16800,0	1,4436	1,4635	3,493	2,045	0,0090	1,448
2	2	76200,0	1,4475	1,4599	3,210	2,297	4,730	0,962
3	2	87600,0	1,4478	1,4595	3,188	2,336	3,311	0,852
4	1	162000,0	1,4497	1,4574	3,049	2,489	9,495	0,600
5	2	163500,0	1,4497	1,4576	3,049	2,475	9,239	0,575
6	2	182700,0	1,4502	1,4573	3,013	2,486	1,0396	0,517
7	2	247500,0	1,4509	1,4565	2,962	2,535	1,2689	0,408
8	1	247800,0	1,4509	1,4563	2,962	2,569	1,3043	0,393
9	2	333100,0	1,4516	1,4558	2,911	2,666	1,3556	0,366
10	1	337200,0	1,4516	1,4558	2,911	2,696	1,3556	0,366

grammati sulla base di [6] per la 2 a e [7] per la 2 b. In quest'ultimo metodo è stato possibile tener conto del fatto che nelle misure di diffusione isoterma, a differenza di quanto avviene in esperienze di termodiffusione, il tempo iniziale è determinato con minor precisione e che quindi anche i valori della variabile indipendente sono da considerare soggetti ad errore. Questa più accurata elaborazione numerica nel caso dell'utilizzazione dell'equazione 2 b è richiesta anche dal fatto che nella forma lineare dell'equazione di diffusione isoterma compare il logaritmo del rapporto delle differenze di densità e normali metodi di « minimi quadrati » rendono problematico, come si è detto, il calcolo della costante D_{11} per piccoli valori di $\Delta \rho^0$ [8].

In Tab. V sono riportati i valori delle diffusività molecolari ottenuti in condizioni isoterme e quelli ricavati dalla termodiffusione in regime transitorio [1].

In fig. 1 è riportato infine l'andamento della diffusione isoterma, sempre per la miscela n-Ottano/tetracloro-Etano alla frazione molare di 0.5. Andamenti analoghi si ottengono per le frazioni molari 0.4 e 0.3 (***) .

TABELLA V

VALORI DI D_{11} PER LA MISCELA N-OTTANO/TETRACLORO-ETANO ALLE FRAZIONI MOLARI DI N-OTTANO $X \approx 0.5, 0.4, 0.3$. $T_m = 25^\circ \text{C}$

X	$D_{11} \times 10^6$ (1)	$D_{11} \times 10^6$ (2)	$D_{11} \times 10^6$ (3)
0.5	1.72	1.77	1.72
0.4	1.40	1.49	1.37
0.3	1.52	1.52	1.50

- (1) = diffusione isoterma, equazione 2 a, minimi quadrati [6].
 (2) = diffusione isoterma, equazione 2 b, minimi quadrati [7].
 (3) = termodiffusione [1].

Come si può osservare dai risultati riportati in tabella V vi è sufficiente accordo, tenuto conto del grado di precisione delle misure analitiche, tra i valori delle diffusività molecolari ottenuti in condizioni isoterme e per termodiffusione; è quindi probabile che le differenze in precedenza osservate tra i valori dei D_{11} « isotermi » e « non isotermi » mediante l'impiego di celle a diaframma verticale [2] non siano tanto da attribuire all'inadeguatezza del metodo sperimentale usato [9], quanto all'utilizzazione di differenze di concentrazione iniziali non sufficientemente elevate nelle esperienze di diffusione isoterme.

(***) I calcoli numerici sono stati svolti utilizzando l'elaboratore elettronico CDC 6600 del Centro di Calcolo Interuniversitario dell'Italia Nord-Orientale, si è quindi mantenuta la convenzione anglosassone per indicare le cifre decimali.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. FRANCESCOINI, C. CASTELLARI, *Rend. Accad. Naz.le XL, Serie IV, vol. XXII-XXIII, 235 (1972)*.
- [2] S. DI CAVE, A. H. EMERY, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 7, 95, (1968).
- [3] R. L. ROBINSON, W. C. EDMISTER e F. A. L. DULLIEN, *J. Phys. Chem.*, 69, 258 (1965).
- [4] A. L. VAN GREEK, L. W. ADAMSON, *J. Phys. Chem.*, 68, 238 (1964).
- [5] W. E. DEMING, «*Statistical Adjustment of Data*» Dover Pub. N. Y.
- [6] CERN, *Computer 6000 Series Program Library, E 200*.
- [7] J. B. SCARBOROUGH, «*Numerical Mathematical Analysis*», J. Hopkins Press, 1966 Pag. 551.
- [8] P. A. JOHNSON e A. L. BABB, *Chem. Reviews*, 56, 402 (1956).
- [9] M. STORY, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 8, 777 (1969).