

MARIO PEDINELLI

STUDI SUL SISTEMA BINARIO MONOCLOROETANO - FURFUROLO

Nel corso di alcune esperienze di separazione estrattiva ho avuto occasione di effettuare qualche studio preliminare sulle tensioni di vapore e sugli equilibri del sistema binario « monocloroetano - furfurolo ».

Poichè non mi risulta che tali osservazioni siano note ritengo possa essere di qualche utilità riferire alcune delle determinazioni sperimentali effettuate e qualche risultato ottenuto, analogamente a quanto altri Autori, in forma più estesa, avevano fatto per sistemi binari diversi ⁽¹⁾.

Riporto anzitutto nella Tabella I le tensioni di vapore, espresse in mm Hg, dei due componenti puri, P_1 del monocloroetano (C_2H_5Cl) e P_2 del furfurolo ($C_4H_3O.CHO$) avvertendo che di qui innanzi gli indici 1 e 2 nei vari simboli si riferiranno rispettivamente ai due componenti del sistema studiato: soluto (monocloroetano) e solvente (furfurolo).

Tab. I

Temp. °C	Tensioni di vapore in mm Hg	
	Monocloroetano P_1	Furfurolo P_2
- 20	187,6	—
- 10	302,1	0,4
0	465,2	0,9
+ 10	691,1	1,5
+ 20	996,2	2,1
+ 30	1399,0	4,0
+ 40	1919,6	6,9
+ 50	2579,4	11,5

Dati dedotti da ⁽²⁾ e ⁽³⁾.

Nella Tabella II invece, e nel corrispondente grafico di fig. 1, sono esposti i risultati sperimentali ottenuti con miscele binarie di 1 e 2 a varia concentrazione: le curve di fig. 1 sono pertanto delle isoterme.

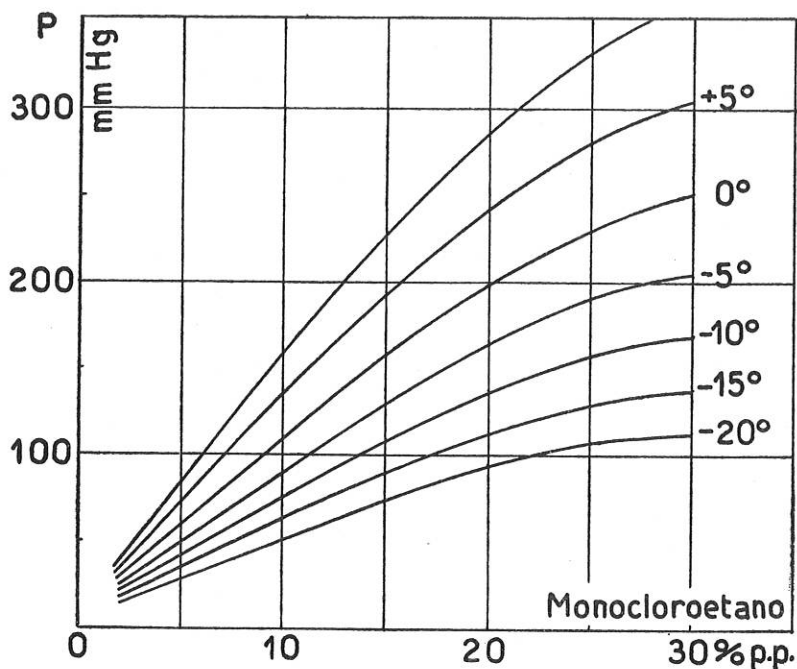


FIG. 1

Le determinazioni di tensione di vapore furono eseguite con un dispositivo torricelliano in cui l'altezza della colonna barometrica veniva letta mediante un catetometro. L'insieme veniva termostato a varie temperature nel campo fra -20° e $+10^{\circ}$, non potendosi evidentemente superare il punto d'ebollizione del monocloroetano ($12,3^{\circ}\text{C}$), prima di ogni lettura. Le miscele binarie erano state previamente preparate per pesata e conservate in frigorifero. Mediante una pipetta ricurva, pure raffreddata, esse venivano introdotte dal di sotto nel tubo torricelliano goccia a goccia fino ad equilibrio.

Tab. II

C ₂ H ₅ Cl %	Tensione di vapore in mm Hg alle temperature di						
	- 20°	- 15°	- 10°	- 5°	0°	+ 5°	+ 10°
4 %	25,0	31,5	36,0	41,9	50,0	59,8	68,2
5 %	30,0	36,0	42,4	50,2	59,5	72,1	86,0
8 %	42,1	53,0	61,0	76,1	91,9	113,0	134,5
10 %	52,0	64,1	76,5	91,0	110,0	136,0	161,2
15 %	74,2	90,0	109,0	130,0	159,0	192,0	230,0
16 %	78,5	93,9	114,0	138,0	168,0	203,1	238,0
20 %	96,8	112,9	138,5	166,5	197,0	245,0	288,0
25 %	107,0	130,0	158,0	190,0	228,0	280,0	332,2
30 %	110,5	137,0	169,0	202,5	250,1	302,0	366,5

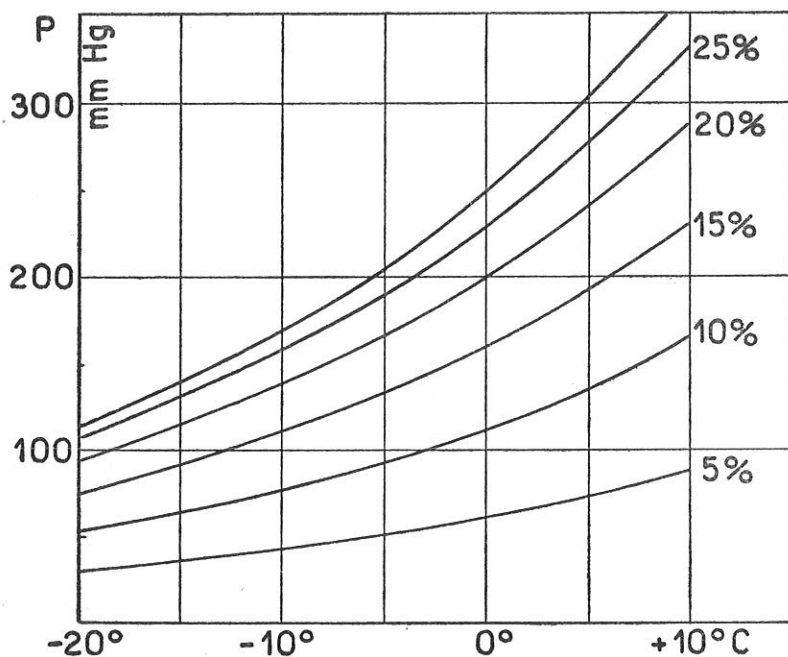


FIG. 2

Dalla stessa Tabella II, seguendo le linee orizzontali possono essere dedotte le curve della tensione di vapore di miscele ad uguale concentrazione, in funzione di t e di P_1 , e la fig. 2 ne rappresenta graficamente l'andamento.

Esso indica che il sistema esaminato segue con buona approssimazione la legge di Henry:

$$P = k \cdot x_g \quad [1]$$

la quale dice che la quantità di gas disciolta in una data quantità di solvente è proporzionale alla sua pressione parziale sulla soluzione (⁴).

Come è noto tale legge è applicabile oltre che ai gas anche alle tensioni parziali di vapore di liquidi volatili (come il monocloroetano) sciolti in altri liquidi, alle basse concentrazioni.

Nell'equazione [1] P è la tensione di vapore del soluto volatile, k è il coefficiente della legge d'Henry, che varia con la temperatura, e x_g indica la frazione molare del soluto stesso nella soluzione ($x_g = N_1 / N_0 + N_1$, ove N_0 e N_1 sono risp. le moli di solvente e di soluto).

CALCOLO DEI COEFFICIENTI DI HENRY

Per calcolare come variano tali coefficienti con la temperatura, relativamente al sistema studiato, occorre preventivamente conoscere i valori della frazione molare x_1 del soluto, corrispondente alle varie concentrazioni sperimentate. Ponendo perciò:

$$C = \text{concentrazione in peso del soluto} \left(= \frac{\text{grC}_2\text{H}_5\text{Cl}}{\text{grC}_2\text{H}_5\text{Cl} + \text{grC}_4\text{H}_8\text{O.CHO}} \right)$$

$$C_m = \text{concentrazione molare del soluto} \left(= C \cdot \frac{96,03}{64,50} \right)$$

$$x_1 = \text{frazione molare del soluto 1} \quad \left(= \frac{C_m}{1 + C_m} \right)$$

e deducendo dalla Tab. II i valori di P (= tensioni di vapore del monocloroetano disciolto, alle varie temperature) espressi in mm Hg, avremo:

C	=	0,05	0,10	0,15	0,20	0,25
C_m	=	0,0744	0,1488	0,2233	0,2978	0,3722
x_1	=	0,0692	0,1295	0,1834	0,2294	0,2712

Di qui, utilizzando la [1], si ottengono i valori del coefficiente k ($= P/x_1$), nell'intervallo da -15° a $+10^\circ$ C. (Vedi Tab. III).

Tab. III

x_1	-15°		-10°		-5°	
	P	k	P	k	P	k
0,0692	35,0	505,8	42,0	605,9	50,2	725,4
0,1295	64,5	498,2	76,5	590,7	91,0	702,7
0,1834	90,0	490,7	109,0	594,3	130,0	709,3
0,2294	112,0	488,2	138,5	603,6	166,5	725,5
0,2712	130,0	479,3	158,0	582,6	190,0	700,6
Valori medi k	492,4		595,6		712,0	

x_1	0°		$+5^\circ$		$+10^\circ$	
	P	k	P	k	P	k
0,0692	59,5	859,8	72,1	1041,9	86,0	1242,8
0,1295	110,0	849,4	136,0	1042,5	161,2	1244,8
0,1834	159,0	867,0	192,0	1046,9	230,0	1254,8
0,2294	197,0	858,5	243,0	1059,3	288,0	1255,1
0,2712	228,0	840,7	280,0	1032,5	332,0	1224,2
Valori medi k	855,1		1044,6		1244,2	

Da questa appare evidente come alla concentrazione del 25 % ($x_1 = 0,2712$) si abbiano notevoli scostamenti dalla legge di Henry, mentre per le concentrazioni inferiori l'accordo è eccellente.

Calcolando i logaritmi decimali dei valori medi di k ora trovati e portandoli in grafico in funzione della temperatura assoluta, o meglio

del suo inverso ($1/T$), come risulta dalla Tab. IV, si ottiene la retta rappresentata dalla fig. 3, la quale segue esattamente l'equazione:

$$\log_{10} k = 7,225 - 1170 (1/T) \quad [2]$$

Tab. IV

t °C	T °K	1/T	k	log ₁₀ k
- 15°	258	0,003875	492,4	2,69232
- 10°	263	0,003800	595,6	2,77495
- 5°	268	0,003729	712,0	2,85248
0°	273	0,003661	855,1	2,93202
+ 5°	278	0,003597	1044,6	3,01895
+ 10°	283	0,003532	1244,2	3,09489

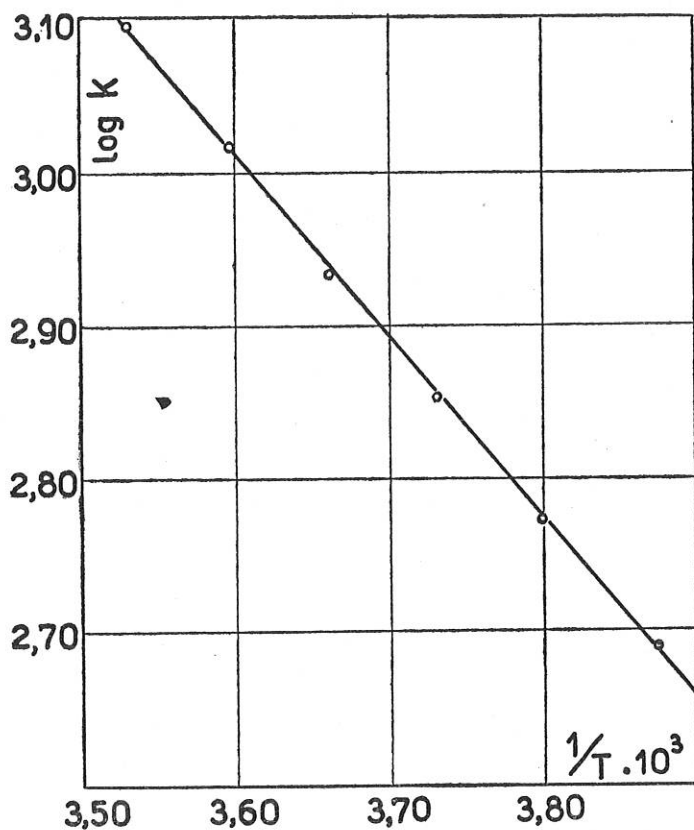


FIG. 3

CALCOLO DEI COEFFICIENTI D'ATTIVITÀ

Gli equilibri liquido-vapore di sistemi binari possono anche essere studiati mediante i « coefficienti d'attività » (γ_i), considerati quali fattori moltiplicatori esprimanti la deviazione del sistema dalla idealità.

Quando infatti i vapori possono essere considerati come gas ideali l'espressione dei coefficienti d'attività (γ_1 e γ_2) dei componenti 1 e 2 d'un sistema binario può esser scritta come segue:

$$\gamma_1 = P_{y_1} / P_1 \cdot x_1 \quad [3]$$

$$\gamma_2 = P_{y_2} / P_2 \cdot x_2 \quad [4]$$

ove P_1 e P_2 sono, come già detto, le tensioni di vapore dei singoli componenti 1 e 2, x_1 e x_2 sono le loro frazioni molari e P_{y_1} e P_{y_2} sono rispettivamente le loro pressioni parziali.

Per contro nei sistemi reali, quando le deviazioni dalla « idealità » sono relativamente basse, in modo che si possa ritenere valida l'equazione corretta di stato:

$$P V = R T + B_1 P \quad [5]$$

BENEDICT e Collab. ⁽⁵⁾ hanno indicato che le condizioni d'equilibrio possono venire espresse dalla seguente equazione.

$$\log \gamma_1 = \log \frac{P_{y_1}}{P_1 \cdot x_1} - \frac{(P - P_1)(V_1 - B_1)}{2,303 R T} \quad [6]$$

$$\text{ossia } \gamma_1 = z_1 \cdot P_{y_1} / P_1 \cdot x_1 \quad [7]$$

$$\text{con } (P - P_1)(V_1 - B_1) / 2,303 R T = \log_{10} z_1 \quad [8]$$

ove P = pressione totale all'equilibrio (vedi Tab. II); V_1 = volume specifico molare del compon. 1 allo stato liquido; B_1 = coefficiente di correzione dell'equaz. [5]; R = costante dei gas (= 62,365 (cc) (mm Hg) / (°K) (gr mol)); T = temperatura assoluta (in °K), mentre per P_1 , P_{y_1} e x_1 valgono i chiarimenti dati più sopra.

Pertanto per giungere al calcolo dei coefficienti d'attività del soluto (monocloroetano) a varie temperature occorre anzitutto predisporre il calcolo dei coefficienti B_1 di correzione e dei fattori z_1 .

Per i primi ci si può giovare dell'equazione di WOHL (6):

$$B_1 = \frac{R T_c}{P_c} \left(0,197 - 0,012 \cdot T_r - \frac{0,4}{T_r} - \frac{0,146}{T_r^{3,27}} \right) \quad [9]$$

in cui T_c è la temperatura critica del componente 1 (in °K); P_c è la pressione critica del componente 1 (in atm); T_r è la temperatura ridotta ($= T/T_c$); R è la costante dei gas ($= 82,057$ atm/cc).

Per il monocloroetano i valori critici (4) sono:

$$T_c = 187,2 \text{ °C} = 460,2 \text{ °K} \quad P_c = 52 \text{ atm}$$

da cui mediante la [9] si ricavano i coefficienti B_1 , specificati dalla Tabella V.

Tab. V

temp. °C	T °K	T_r	Coefficienti B_1 cc/gr mol
- 15	258	0,560	- 1096
- 10	263	0,571	- 1033
- 5	268	0,582	- 988
0°	273	0,593	- 940
+ 5	278	0,604	- 873

Per calcolare i fattori z_1 è necessario conoscere i volumi molari specifici V_1 del componente 1 allo stato liquido, alle varie temperature studiate. Essi vengono riportati appresso nella Tab. VI, quali si sono ottenuti per interpolazione dei dati dell'enciclopedia KIRK-OTHMER (7), confermati da determinazioni densimetriche dell'autore di questa nota.

Tab. VI

°K T	Vol. molar spec. del C ₂ H ₅ Cl liquido in cc/gr mol
258	68,326
263	68,796
268	69,355
273	69,841
278	70,415

Il calcolo viene effettuato utilizzando l'equazione [8] da cui consegue che:

$$Z_1 = 10 (P - P_1) (V_1 - B_1) / 2,303 RT \quad [10]$$

ed i valori ottenuti dalla [10] per le varie temperature e per le varie concentrazioni sono riepilogati nella seguente Tabella VII.

Tab. VII

T °K	Fattore z_1 alle concentraz.			
	2 %	3 %	5 %	8 %
258	1,0162	1,0157	1,0120	1,0136
263	1,0190	1,0185	1,0176	1,0162
268	1,0223	1,0229	1,0215	1,0190
273	1,0263	1,0257	1,0244	1,0225
278	1,0297	1,0290	1,0274	1,0250

A questo punto vi sono ormai tutti gli elementi per poter passare al calcolo dei coefficienti d'attività del monocloroetano disciolto a varie concentrazioni nel furfurolo (e precisamente al 2 %, 3 % e 5 %) ed i valori ottenuti sono riportati nella seguente Tabella VIII, nella quale per maggior chiarezza ho inquadrato tutti i termini parziali e tutti i valori numerici necessari per poter seguire il calcolo finale, secondo l'espressione [7].

Tab. VIII

Temperatura all'equilibrio (°C) Concentraz. del componente 1	- 15°				- 10°			
	2 %	3 %	5 %	8 %	2 %	3 %	5 %	8 %
	19,5 0,0298 0,9702 0,15 240,0 0,145 19,355 2,708 1,0162 2,752	25,0 0,0427 0,9573 0,15 240,0 0,143 24,857 2,426 1,0157 2,464	36,0 0,0632 0,9308 0,15 240,0 0,139 35,861 2,159 1,0120 2,185	53,5 0,1191 0,8809 0,15 240,0 0,132 53,368 1,867 1,0136 1,892	22,0 0,0298 0,9702 0,4 302,1 0,388 21,612 2,402 1,0190 2,447	29,0 0,0427 0,9573 0,4 302,1 0,383 28,617 2,218 1,0185 2,259	42,4 0,0692 0,9308 0,4 302,1 0,372 42,028 2,011 1,0176 2,046	63,6 0,1191 0,8809 0,4 302,1 0,352 63,248 1,758 1,0162 1,761
Press. tot. all'equil. (P mm Hg)								
Fraz. molare del comp. 1 (x_1)								
Fraz. molare del comp. 2 (x_2)								
Tens. di vap. del comp. 2 (P_2)								
Tens. di vap. del comp. 1 (P_1)								
Press. parz. di 2 ($= x_2 P_2$)								
Press. parz. di 1 ($P_1 = P - x_2 P_2$)								
Rapporto $P_{y_1} / (P_1 x_1)$								
Fattore correttivo z_1								
Coefficienti d'attività γ_1								

Temperatura all'equilibrio (°C) Concentraz. del componente 1	- 5°				0°			
	2 %	3 %	5 %	8 %	2 %	3 %	5 %	8 %
	24,0 0,0298 0,9702 0,7 375,0 0,679 23,321 2,089 1,0223 2,136	32,2 0,0427 0,9573 0,7 375,0 0,670 31,530 1,969 1,0229 2,014	50,2 0,0692 0,9308 0,7 375,0 0,651 49,549 1,909 1,0215 1,950	75,0 0,1191 0,8809 0,7 375,0 0,617 74,383 1,665 1,0190 1,696	27,0 0,0298 0,9702 0,9 465,2 0,873 26,127 1,886 1,0263 1,936	38,0 0,0427 0,9573 0,9 465,2 0,860 37,140 1,879 1,0257 1,927	59,5 0,0692 0,9308 0,9 465,2 0,838 58,660 1,822 1,0244 1,866	92,0 0,1191 0,8809 0,9 465,2 0,793 91,207 1,645 1,0225 1,682
Press. tot. all'equil. (P mm Hg)								
Fraz. molare del comp. 1 (x_1)								
Fraz. molare del comp. 2 (x_2)								
Tens. di vap. del comp. 2 (P_2)								
Tens. di vap. del comp. 1 (P_1)								
Press. parz. di 2 ($= x_2 P_2$)								
Press. parz. di 1 ($P_1 = P - x_2 P_2$)								
Rapporto $P_{y_1} / (P_1 x_1)$								
Fattore correttivo z_1								
Coefficienti d'attività γ_1								

Ho limitato il calcolo alle temperature al di sotto dello zero poichè al di sopra di esso risultano frequentemente valori anomali, come si potrebbe facilmente rilevare portando in grafico i risultati.

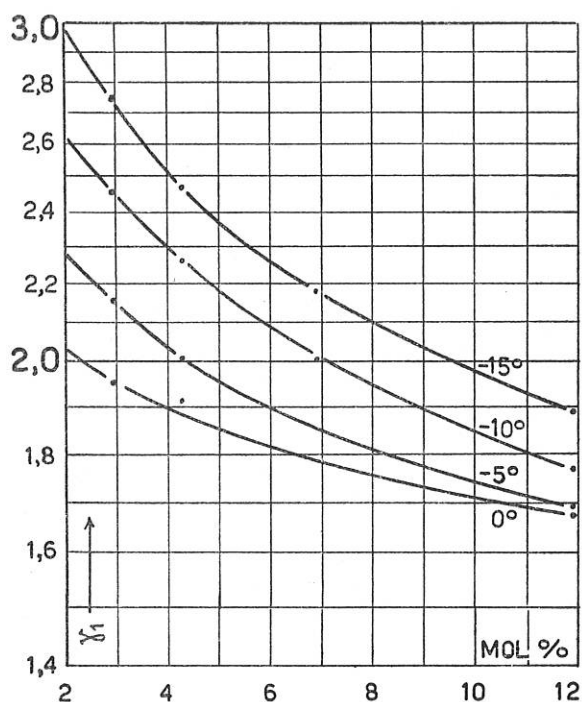


FIG. 4

La fig. 4 rappresenta appunto tale grafico, limitatamente alle temperature fino allo zero, nel quale i valori trovati per γ_1 sono riportati in scala semilogaritmica in funzione della concentrazione, espressa in moli %: da esso appare evidentemente come i coefficienti d'attività tendano verso l'unità col crescere della temperatura e della concentrazione. Si rileva pure come alle minime concentrazioni l'andamento delle curve possa considerarsi rettilineo.

CALCOLO DELL' EFFETTO TERMICO

L'importanza di conoscere i coefficienti d'attività di un sistema binario è notevole soprattutto agli effetti di poter calcolare con facilità i calori di soluzione.

Questi infatti sono legati dalla semplice relazione:

$$\frac{d \log \gamma_1}{d (1/T)} = \frac{Q_1}{2,303 R} \quad [11]$$

da cui:

$$Q_1 = 2,303 R \frac{d \log \gamma_1}{d (1/T)} \quad [12]$$

ove: Q_1 = calore molare parziale di soluz. di 1 (liq.) in 2; R = costante dei gas ($= 1,987 \text{ cal/mol } (^{\circ}\text{K})$); $1/T$ = inverso della temperatura assoluta.

Ma poiché $d \log \gamma_1 / d (1/T)$ non è altro che la pendenza della retta che esprime i logaritmi dei coefficienti d'attività, tracciati in funzione dell'inverso della temperatura assoluta, basterà costruire praticamente tale grafico per ricavarne la pendenza, e cioè i valori di $Q_1 / 2,303 R$.

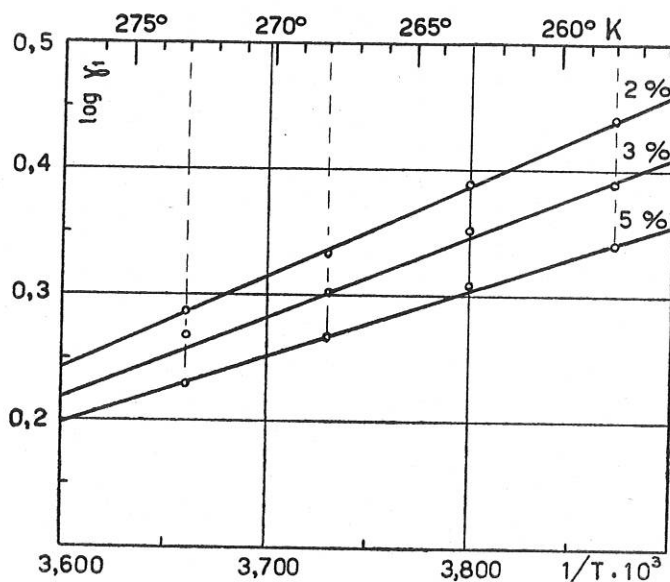


FIG. 5

Come si desume infatti dalla fig. 5 le pendenze delle rette che esprimono l'andamento di $\log \gamma_1$ rispetto a $(1/T)$, relativamente alle concentrazioni del 2 %, 3 % e 5 % (monocloroetano in furfurolo), sono espresse rispettivamente dai valori: 700, 600 e 500, per cui i corrispondenti calori differenziali di soluzione risultano essere:

$$\begin{aligned} Q_1 &= 3203 \text{ cal/mol di monocloroetano alla conc. di } 2,98 \text{ mol \% (2\%)} \\ &= 2745 \text{ cal/mol di monocloroetano alla conc. di } 4,27 \text{ mol \% (3\%)} \\ &= 2288 \text{ cal/mol di monocloroetano alla conc. di } 6,92 \text{ mol \% (5\%)} \end{aligned}$$

Il segno è positivo trattandosi di calore assorbito nella soluzione del monocloroetano liquido in furfurolo. Per valutare l'effetto termico globale (qualora il monocloroetano sia allo stato gassoso) occorrerà evidentemente tener conto del calore latente di vaporizzazione che nel caso in oggetto è di 5992 cal/mol.

La precisione dei risultati sin qui esposti è limitata da quella con cui sono state sperimentalmente condotte le determinazioni della tensione di vapore delle miscele binarie del sistema studiato: tuttavia l'approssimazione raggiunta è più che largamente sufficiente per le possibili applicazioni a processi di separazione estrattiva.

Trento - Laboratori della S. L. O. I. (Società Lavorazioni Organiche Inorganiche).

BIBLIOGRAFIA

- (¹) MERTES T. S. e COLBURN A. P. - *Ind. Eng. Chem.* 39, 787 (1947).
- (²) MINER LABORATORIES - *Bull.* 2, (1928)
- (³) STULL D. R. - *Ind. Eng. Chem.* 39, 517 (1947)
- (⁴) PERRY J. H. - *Chem. Engineers' Handbook*, McGraw-Hill Co. New York 1950.
- (⁵) BENEDICT M., JOHNSON C. A., SOLOMON E. e RUBIN L. C. - *Trans Am. Inst. Chem. Eng.* 41, 371 (1945).
- (⁶) WOHL K. - *Z. physik. Chem. B* 2, 77 (1929).
- (⁷) KIRK-OTHMER - *Encycl. of Chem. Technology*, Interscience Publ. New York 1955.

RIASSUNTO - Giovandosi di una serie di misure tensiometriche eseguite su miscele di monocloroetano in furfurolo, a varie temperature e concentrazioni, l'A. giunge a calcolare le costanti di Henry, i coefficienti di attività e l'effetto termico di soluzione del monocloroetano, relativamente al sistema binario suaccennato.

ZUSAMMENFASSUNG - Mittels einiger Dampfspannungsmessungen, rechnet der Verfasser die Henrykoeffizienten, die Aktivitätskoeffizienten und die Lösungswärme fuer den « Monochloraethan-Furfurol » System.

RESUME - Au moyen d'une série de déterminations de pression l'Auteur developpe le calcul des coefficients d'Henry, des coefficients d'activité et des chaleurs de solution, relatifs au système binaire « Monochloroéthane-Furfurol ».