

AUGUSTO ANGELI

SULLA EBULLIOMETRIA DEI LIQUIDI IDROALCOOLICI

Punti di ebollizione e loro rettifica in funzione dell'altitudine.

Presentato dal Socio Pres. F. TRENTINI

L'argomento che stiamo per svolgere mira ad approfondire le basi della conoscenza del procedimento eno-ebullimetrico come metodo per la determinazione quantitativa dell'alcool nell'analisi dei vini.

Il metodo ebullimetrico è conosciuto da oltre un secolo; esso è andato a mano a mano perfezionandosi e questo, soprattutto, per la perfezione tecnica raggiunta nella costruzione dello strumento.

Dall'ebullimetro di Tabarié (1833) si passa all'ebullimetro di Malligand (1874) dal quale derivano altri strumenti analoghi, informati allo stesso principio.

Il concetto su cui si basa l'ebullimetro è il seguente: a pari pressione esterna, il punto di ebollizione di una soluzione idroalcolica è funzione del suo titolo alcolico; la funzione è decrescente. L'acqua è una soluzione di titolo zero. Variando la pressione esterna variano i punti di ebollizione dei liquidi idroalcolici ai vari titoli, compreso lo zero, secondo funzioni ad immagini parallele, cioè ad eguale scarto rispetto ad una funzione scelta come base di riferimento (per una pressione esterna di 760 m/m Hg). Si vedrà in seguito che quest'ultima condizione non è vera.

Data la grande diffusione assunta dall'ebullimetro come strumento base di valutazione nel mercato vinicolo, gli interessati a questa attività, quali i commercianti, gli industriali ed i produttori esigono dallo stesso strumento un'alta precisione, che esso non può offrire se non si

tiene conto di tutti i fattori che influiscono sui risultati; l'ebullimetro, così come si presenta oggi, è uno strumento incompleto.

Esso dovrà, pertanto, essere opportunamente modificato, e liberato dall'errore in esso insito, dovuto questo alla variazione della pressione atmosferica, variazione che accompagna costantemente l'altitudine del luogo.

Un vino « provato » con lo stesso apparecchio in due luoghi di altitudine diversa (supponiamo a Verona ed a San Michele all'Adige), si presenterà con due titoli diversi; San Michele presenterà un titolo più basso di Verona. Il che varrebbe il principio di mercato, di acquistare in alto e vendere in basso.

Analizziamo ora da vicino il fenomeno.

Dipendendo i punti di ebollizione dalla pressione atmosferica regnante in quel momento, ogni qualvolta si ricorre all'ebullimetro bisogna azzerare la scala dello strumento; questa operazione la si esegue provando, ovviamente, una soluzione del titolo zero, cioè acqua pura.

Interessa, pertanto, una legge che stabilisca la variazione della temperatura di ebollizione dell'acqua al variare della pressione esterna.

Alla pressione di 760 m/m Hg l'acqua bolle a 100° C.

Evitando l'equazione di Clapeyron e ricorrendo ad una relazione empirica, la variazione del punto di ebollizione viene stabilita dalla seguente formula:

$$100 - t = 0,0367(760 - p) + 0,000023(760 - p)^2, (1)$$

dove p rappresenta la pressione barometrica dominante in quel momento, t , la temperatura di ebollizione.

La pressione atmosferica varia con l'altitudine in modo così regolare che l'ebullimetro, in mani esperte, può, con le dovute correzioni, diventare un buon altimetro. Si può stabilire sin d'ora che il punto di ebollizione dell'acqua varia di un grado per ogni trecento metri di dislivello.

Vediamo ora come si comportano le soluzioni idroalcoliche agli effetti dei loro punti di ebollizione.

Evidentemente qui interessa determinare una legge che, fissa restando la pressione barometrica al valore di 760 m/m Hg, stabilisca l'andamento delle variazioni ebullimetriche al variare del titolo della soluzione.

La ricerca di una legge che risulti giustificata alla luce della termodinamica non è impossibile individuarla, ma comporterebbe un lavoro così complesso da fiaccare la volontà dello stesso Regnault.

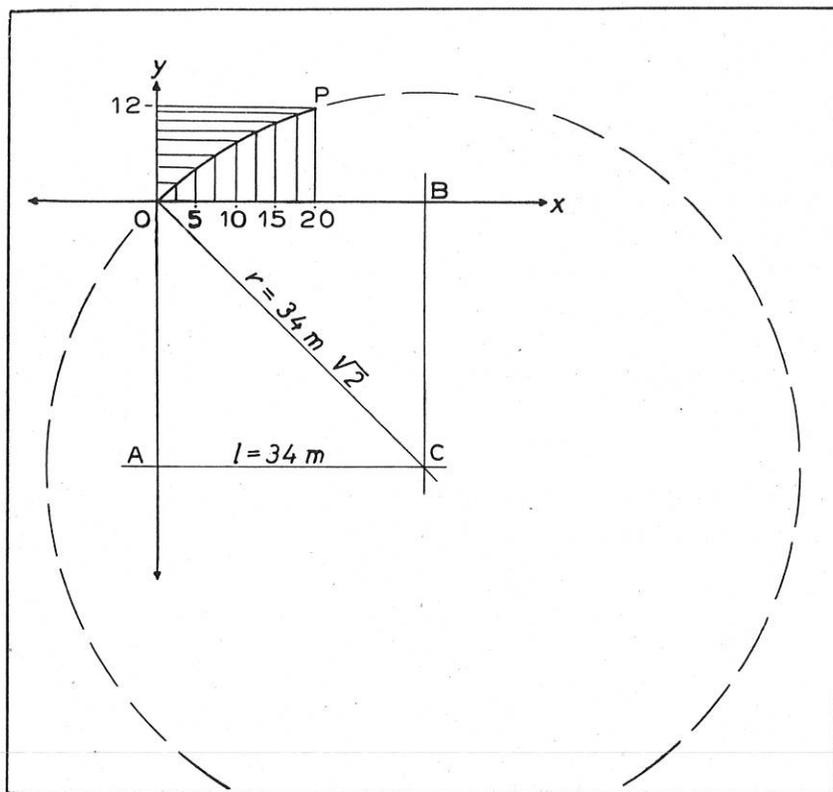


Fig. 1. - Impostazione geometrica per la costruzione del diagramma ebullimetrico.

Invero, tanto l'acqua come l'alcool etilico sono liquidi che presentano di per se stessi delle anomalie e le loro soluzioni reciproche presentano delle caratteristiche alquanto distanti da quelle presentate dalle soluzioni ideali. Dovremo pertanto ricorrere ad una legge che non trova giustificazione scientifica nel senso stretto del significato, ma una giustificazione statistica; ricorremo, pertanto, alla costruzione di un diagramma e dallo stesso ricaveremo una legge empirica esprimibile mediante una relazione matematica, dalla quale partiremo per dedurre quelle considerazioni che rappresentano il tema della presente nota.

Fissato un piano cartesiano ortogonale con gli assi x ed y ; stabilito che la variabile x rappresenti il titolo della soluzione idroalcolica, titolo espresso, come di consuetudine in questo campo, in percento alcool volume e con y la variazione del punto di ebollizione delle soluzioni, secondo il titolo e fino ad un massimo del 20 % alcool/volume, variazione da considerarsi positiva anche se realmente essa risulta negativa. Riportati i singoli valori nel piano cartesiano secondo i dati forniti dall'esperienza; eseguita una interpolazione grafica in modo che il tracciato ottenuto risulti assimilabile ad una curva, si tratta ora di interpretare la stessa in modo da individuarne la genesi analitica, cioè l'equazione di cui la curva stessa ne è immagine.

La fig. 2 rappresenta il risultato finale; la curva non è se non un arco di cerchio del quale la fig. 1 ne dà la rappresentazione completa.

La funzione analitica che ne risulta è la seguente:

$$y = \sqrt{2312 - (34 - x)^2} - 34 \quad , \quad (2)$$

limitatamente al campo 0 gradi - 20 gradi Alc./Vol.

La sua derivata prima è la seguente:

$$\frac{dy}{dx} = \frac{34 - x}{34 + y} \quad . \quad (3)$$

Evidentemente, di fronte allo stesso diagramma, e non disponendo di alcuna legge formulata a priori, la scelta di una funzione rappresentativa del fenomeno o, meglio diremo, del diagramma, poteva risultare la più varia possibile; accenneremo a proposito ad una funzione analoga dovuta al prof. De Astis che analiticamente si presenta più complessa. Ricorrendo ai nostri simboli essa si presenta nel modo seguente.

$$y = 0,98216 \frac{1 - 0,944^x}{0,056} \quad . \quad (4)$$

Per lo stesso campo di applicazione le due formule risultano equivalenti; la prima noi l'abbiamo studiata e scelta per il facile maneggio aritmetico che essa presenta.

Abbiamo allegato in appendice una tabella dei valori ricavati dalle 2 e 3.

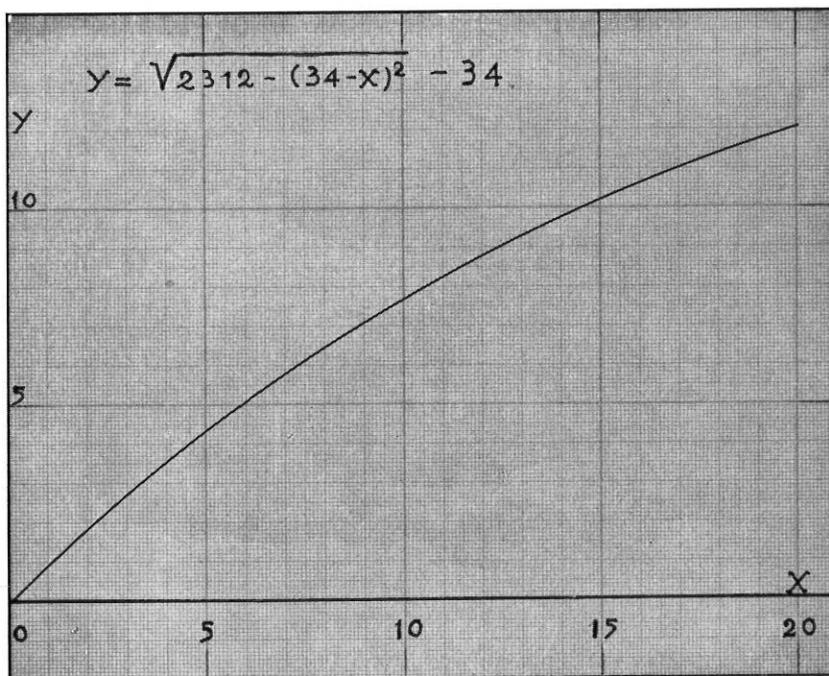


Fig. 2. - Diagramma ebullimetrico ottenuto dalla impostazione geometrica e dalla costruzione indicata nella fig. 1.

Si è visto come una delle condizioni postulate dai costruttori di ebullimetri consista nel dichiarare come costanti le differenze fra i punti di ebollizione dell'acqua ed i corrispondenti punti di ebollizione delle soluzioni idroalcoliche indipendentemente dalla pressione atmosferica esistente. Vero è invece che costanti rimangono le differenze fra i logaritmi delle temperature assolute dei punti di ebollizione in parola.

Ricaviamo alcuni dati forniti dal prof. De Astis in base ad esperienze da lui condotte in quattro luoghi ad altitudini diverse:

p. e H ₂ O	100°,00	98°,90	98°,22	92°,52
id. sl. 20%	88°,22	87°,19	86°,55	81°,19
differenza	11°,78	11°,71	11°,67	11°,33

Logaritmi delle temperature assolute e loro differenze:

2,57171	2,57043	2,56963	2,56291
2,55777	2,55654	2,55576	2,54925
0,01404	0,01389	0,01387	0,01376

Alle differenze ottenute corrispondono altrettanti quozienti:

1,0093	1,0090	1,0090	1,0087
--------	--------	--------	--------

Tenendo presente che la quota altimetrica inferiore corrisponde a m. 50 s.l.m. mentre la quota più alta è di m. 2240 s.l.m. si vede che entro quel campo la media dei quozienti può esser fissata uguale a 1,0090.

Da quanto sopra esposto si vede che agli effetti della legge di Ramsay-Young l'acqua e le soluzioni idro-alcoliche da noi considerate si presentano come si trattasse di composti di una serie omologa.

Ricorreremo, pertanto, a questa legge empirica di Ramsay-Young per stabilire l'entità di errore che si commette non tenendone conto.

Questa legge stabilisce, che, dati due liquidi *a* e *b* di composizione similare, risultando *T_a* e *T_b* le loro temperature assolute di ebollizione alla pressione *p*, variando questa da *p* a *p'*, le rispettive temperature di ebollizione *T_a* e *T'_b* sono legate alle temperature precedenti dalla relazione.

$$\frac{T_a}{T_b} = \frac{T'_a}{T'_b}$$

Posto $T_a > T_b$ sarà pure $T'a > T'b$; formandolo lo scomponendo si ottiene:

$$\frac{T_a - T_b}{T_b} = \frac{T'a - T'b}{T'b} ,$$

dalla quale relazione ricaviamo:

$$T_a - T_b > T'a - T'b .$$

Ora, alla pressione normale, abbiamo:

$$y = T_a - T_b ,$$

pertanto sarà:

$$y > T'a - T'b .$$

Possiamo porre allora:

$$y = T'a - T'b + DT ,$$

oppure:

$$y = T'a - T'b + Dy ,$$

che rappresenta la stessa eguaglianza.

Ma dalla relazione (3) ricaviamo:

$$\frac{dx}{dy} = \frac{34 + y}{34 - x} ,$$

e, data la tenue grandezza di Dy , possiamo porre:

$$\frac{Dx}{Dy} = \frac{dx}{dy} ,$$

la quale ci permette di ricavare:

$$Dx = \frac{dx}{dy} \cdot Dy .$$

Quest'ultima relazione ci permette di calcolare lo scarto subito dal titolo in alcool in funzione dello scostamento termico dell'ebullimetro sotto l'effetto di una variazione della pressione.

Nella tabella riportata in appendice sono presenti i valori numerici di queste derivate.

Ora indicando con x il reale titolo della soluzione idroalcolica determinato per via ebullimetrica nelle condizioni normali e con x' il titolo ottenuto per la stessa via in condizioni cambiate si avrà, evidentemente

$$x = x' + Dx \quad .$$

Dato che le condizioni normali di pressione costituiscono delle eccezioni soprattutto in quei luoghi situati in quote prossime al livello del mare e sono da escludersi, pertanto, in luoghi situati più in alto, il valore del titolo fornitoci dall'ebullimetro non rappresenta la x ma bensì la x' .

Ora il diagramma ci fornisce il valore di Ta ma non di Tb , nel mentre l'ebullimetro ci fornisce i valori di $T'a$ e di $T'b$, pertanto ricaveremo Tb dall'eguaglianza:

$$Tb = \frac{T'b}{T'a} \cdot Ta \quad .$$

Se con y' indichiamo la differenza fra $T'a$ e $T'b$ avremo:

$$Dy = y - y'$$

e, pertanto, sarà:

$$x = x' + \frac{dx}{dy} (y - y') \quad .$$

Evidentemente, dal lato teorico, il problema proposto risulta risolto.

Ma la pratica dell'operazione ebullimetrica richiede, unitamente alla precisione, facilità e sveltezza nel procedimento di analisi alcolometrica.

Per agevolare tali necessità richieste per l'uso dello strumento si suggeriscono alcuni accorgimenti.

A) Eliminazione dell'azzeramento dell'apparecchio con il metodo sin qui usato (risparmio di tempo diminuendo così, contemporaneamente, il tormento del delicatissimo termometro).

B) Azzeramento ottenuto mediante l'ausilio di un altimetro di precisione ed opportunamente tarato per lo scopo (attualmente il mer-

cato offre un tipo di altimetro costruito e tarato per questa funzione ed a modico prezzo).

C) La sostituzione della scala funzionale presente nella maggior parte degli attuali ebulliometri con la scala termocentigrada, più razionale (dando in dotazione dell'apparecchio scale funzionali oppure diagrammi).

D) L'uso di tabelle di correzione facilmente consultabili, previa lettura dell'altimetro al quale strumento sono riferite.

Concludendo, riteniamo che l'argomento trattato in questa nota contribuisca alla soluzione dell'annoso problema della unificazione del metodo ebulliometrico, soluzione tutt'ora auspicata, in modo da garantire quell'unità di procedimento che porti agli stessi risultati indipendentemente dalla ubicazione altimetrica del luogo, dove si rende necessario ricorrere a questa particolare analisi enologica.

APPENDICE

1. Tracciamento della curva ebulliometrica

a) Si traccia il sistema di assi cartesiani.

b) Scelto un modulo m , partendo dall'origine si portino tanto verso destra quanto verso il basso, sui rispettivi semiassi, 34 moduli (34 m).

Si completi il quadro giacente nel quarto quadrante e, centrando nel nuovo vertice con raggio uguale a $34\sqrt{2}$ moduli ($34 m\sqrt{2}$), si tracci, partendo dall'origine e nella giacitura del primo quadrante, un arco di cerchio.

c) Partendo dall'origine si portino sul semiasse positivo della x , modulo a modulo, 20 moduli, si innalzino quindi le rispettive ordinate che intersecheranno l'arco tracciato.

Tracciando ora le ascisse, queste incontreranno l'asse delle y formando, così, la funzionale alcoloebulliometrica (Vedi fig. 1 e fig. 2).

2. Valori della funzione ebulliometrica

$x = 0$	$y = 0$	$\frac{dy}{dx} = 1,0000$	$\frac{dx}{dy} = 1,0000$
1	0,971		1,6000
2	1,880	0,909	1,1212
3	2,756	0,876	1,1857
4	3,577	0,821	1,2526
5	4,354	0,777	1,3226
6	5,090	0,736	1,3961
7	5,787	0,697	1,4736
8	6,447	0,660	1,5540
9	7,073	0,626	1,6431
10	7,665	0,582	1,7358
11	8,225	0,570	1,8359
12	8,775	0,550	1,9435
13	9,255	0,480	2,0597
14	9,726	0,471	2,1863
15	10,170	0,444	2,3250
16	10,587	0,417	2,4771
17	10,978	0,391	2,6462
18	11,341	0,363	2,8336
19	11,684	0,343	3,0460
20	12,000	0,316	3,2862

RIASSUNTO - Partendo da semplici considerazioni di termodinamica l'A. sviluppa il problema della determinazione del titolo di alcool nelle soluzioni idroalcoliche col metodo ebulliometrico, uniformando l'esatta determinazione alle varie altitudini. Lo studio è un contributo alla ricerca dell'unificazione del metodo ebulliometrico per l'analisi dei vini e delle bevande alcoliche similari.

