

Chimica (Chimica Fisica). — *Sulla velocità di propagazione degli ultrasuoni nelle miscele ideali*^(*). Nota di G. NATTA e M. BACCAREDDA, presentata^(**) dal Corrisp. G. NATTA.

La determinazione delle velocità di propagazione delle onde ultrasuonore nelle miscele liquide, in relazione alle velocità nei liquidi puri, presenta interesse per lo studio della natura e dell'entità delle forze che possono esercitarsi mutuamente tra le molecole dei componenti delle miscele.

D'altra parte la conoscenza delle leggi che regolano la variazione della velocità di propagazione in funzione della concentrazione di una sostanza solida disciolta in un dato solvente può anche permettere, attraverso estrapolazione, la determinazione della velocità di propagazione del soluto allo stato di liquido soprafuso⁽¹⁾.

Nei casi nei quali il volume specifico della miscela segue la legge dell'additività, nei casi cioè in cui ogni componente mantiene nella miscela il volume specifico che esso possiede allo stato puro, sarebbe logico prevedere che ciascuno dei componenti non venga influenzato dagli altri nei riguardi della propagazione degli ultrasuoni, e che pertanto i tempi impiegati nella propagazione in una miscela siano addittivi rispetto a quelli relativi ai componenti puri.

Nei casi nei quali invece la formazione della miscela è accompagnata da sensibile variazione di volume intervengono tra le molecole dei diversi componenti azioni di associazione o di dissociazione, generalmente connesse ad azioni reciproche dei dipoli e conseguente variazione dell'energia coesiva complessiva del sistema, che causano notevoli deviazioni nella velocità di propagazione delle onde ultrasuonore.

Deviazioni potrebbero presentarsi anche nei casi in cui si abbiano nella miscela, per ragioni di natura sterica, delle variazioni dei volumi liberi tra le molecole.

La determinazione della velocità di propagazione degli ultrasuoni può pertanto concorrere, con gli altri metodi finora più largamente applicati (misure di densità, di indice di rifrazione, di costante dielettrica) allo studio delle miscele liquide.

In considerazione del relativamente scarso numero di lavori apparsi in questo campo nella letteratura, è stata intrapresa una serie di ricerche sulla misura di velocità di propagazione degli ultrasuoni in miscele binarie e ternarie.

(*) Lavoro eseguito nel Centro di Chimica Industriale del C.N.R. presso l'Istituto di Chimica Industriale del Politecnico di Milano.

(**) Nella seduta del 13 marzo 1948.

(1) W. SCHAAFFS, « Zeit. f. Physik », 105, 658 (1937).

Mentre sui risultati di tali ricerche si riferirà dettagliatamente in seguito, con la presente Nota si vuole stabilire quale sia la legge che determina la velocità di propagazione degli ultrasuoni nelle miscele ideali. La conoscenza di tale legge deve essere considerata infatti il presupposto fondamentale per potere affrontare lo studio delle deviazioni da essa delle miscele non ideali.

Schaaffs ⁽¹⁾ ha ammesso che in generale nelle miscele binarie e nelle soluzioni la velocità di propagazione varî linearmente con la concentrazione dei componenti, ossia che:

$$(1) \quad u_x = u_1 x + u_2 (1 - x)$$

dove u_x , u_1 , u_2 rappresentano rispettivamente le velocità di propagazione nella miscela di concentrazione x e nei due componenti puri.

Schaaffs ⁽¹⁾ nell'esame di numerose miscele, ha concluso che questa legge viene seguita con buona approssimazione nei sistemi benzolo-clorobenzolo, benzolo-paradiclorobenzolo, acetone-paradiclorobenzolo, benzolo-canfora, toluolo-etero etilico, tetracloruro di carbonio-acetone e tetracloruro di carbonio-eptano normale. Per altre coppie osserva invece notevoli deviazioni da detta relazione, che fornisce in generale risultati più elevati di quelli sperimentali, come ad esempio nei sistemi: esano normale-benzolo, eptano normale-benzolo, benzolo-nitrobenzolo, benzolo-fenolo, benzolo-paranitrotoluolo, metanolo-fenolo, acqua-resorcina, acetone-resorcina, metanolo-resorcina, sebbene buona parte di questi obbedisca alla legge dell'addittività dei volumi specifici.

Per le soluzioni acquose di sostanze solide, quali urea, urotropina, saccarosio e ramnosio, Schaaffs troverebbe un miglior accordo applicando una relazione lineare fra gli inversi delle velocità di propagazione e le rispettive concentrazioni in volume.

Si deve osservare d'altra parte che la formula adottata da Schaaffs per le miscele tra componenti liquidi non trova giustificazione nella natura del fenomeno della propagazione delle onde elastiche longitudinali che costituiscono gli ultrasuoni. Difatti il fenomeno della propagazione in una miscela ideale di due componenti può considerarsi che avvenga, dal punto di vista dei tempi impiegati per percorrere un determinato spazio, come se i componenti stessi si trovassero separati l'uno dall'altro, ed occupassero due strati contigui di spessore (misurato nella direzione di propagazione) proporzionale alla rispettiva percentuale in volume nella miscela.

La velocità media di propagazione u_x attraverso i due strati in funzione dei loro spessori s_1 ed s_2 , risulta data da

$$u_x = \frac{s_1 + s_2}{t_1 + t_2}$$

essendo t_1 e t_2 i tempi rispettivamente impiegati ad attraversare i due strati.

Eliminando le t dalla equazione scritta sopra, essendo $t_1 = \frac{s_1}{u_1}$ e $t_2 = \frac{s_2}{u_2}$ e sostituendo agli spessori s_1 e s_2 le concentrazioni in volume dei due componenti che indichiamo con r e $1 - r$, si ottiene:

$$u_x = \frac{1}{\frac{r}{u_1} + \frac{1-r}{u_2}}$$

Passando alle concentrazioni in peso x e $1 - x$, essendo

$$x = \frac{r\rho_1}{\rho_x} \quad \text{e} \quad 1 - x = \frac{(1-r)\rho_2}{\rho_x}$$

si ottiene

$$(2) \quad u_x = \frac{1}{\left(\frac{x}{u_1\rho_1} + \frac{1-x}{u_2\rho_2}\right)\rho_x}$$

essendo ρ_1, ρ_2, ρ_x le densità rispettive dei due componenti puri e della miscela; ρ_x nelle miscele ideali è, a sua volta, funzione lineare di x . Quest'ultima espressione fornisce per u_x valori sempre inferiori a quelli dati dalla (1) ed in misura tanto maggiore quanto più grande è la differenza tra i prodotti $u_1\rho_1$ e $u_2\rho_2$ e quanto più ci si allontana, nella composizione dalla miscela, dai due componenti puri. Nel caso in cui $u_1\rho_1$ sia poco diverso da $u_2\rho_2$ i valori di u_x forniti dalla (1) e dalla (2) tendono a coincidere.

Allo scopo di concludere quale delle due espressioni (1) e (2) interpreti meglio i dati sperimentali abbiamo preso in esame due sistemi nei quali l'appartenenza di entrambi i componenti alla stessa serie omologa dà garanzia della massima idealità: e precisamente il sistema di idrocarburi ciclici saturi cicloesano-decalina e quello di idrocarburi alifatici eptano normale-poliisobutilene. Questo secondo sistema costituito da componenti a peso molecolare molto diverso presenta notevole differenza tra le velocità di propagazione degli ultrasuoni nei due componenti puri, e quindi offre il vantaggio di consentire un più evidente confronto tra le formule (1) e (2).

Le misure di velocità ultrasonore sono state eseguite mediante un apparecchio di ultrasuoni il cui generatore è stato messo gentilmente a disposizione dall'Istituto di Elettroacustica del Consiglio Nazionale delle Ricerche, che ne ha curato la costruzione; per il restante dispositivo sperimentale si rimanda ad un precedente lavoro (2). La frequenza impiegata è stata di 4 MHz.

Il cicloesano è stato ottenuto in questo Istituto per idrogenazione catalitica del benzolo; la decalina risultò, in base ai dati della densità e della velocità di propagazione (3) una miscela delle due forme cis e trans in proporzioni all'incirca eguali; l'eptano era un prodotto sintetico della Casa Heyl.

(2) M. BACCAREDDA A. GIACOMINI, Questi « Rendiconti », ser. VIII, 1, 401 (1946).

(3) M. BACCAREDDA, « Ricerca Scientifica e Ricostruzione », 16, 662 (1946).

Il poliisobutilene, del peso molecolare medio di circa 3000, era stato da noi ottenuto per polimerizzazione catalitica a bassa temperatura in presenza di BF_3 , dell'isobutilene. Per esso il valore della velocità di propagazione a 20°C , non misurabile direttamente a causa della forte viscosità del prodotto, è stato dedotto per estrapolazione dei dati misurati sperimentalmente alle temperature di $65,70$ e 75°C .

I risultati delle determinazioni di velocità a 20°C sono riportati nella tabella, nella quale sono confrontati con quelli calcolati in base alle formule (1) e (2).

TABELLA.

Sistema cicloesano-decalina (20°C).

| | | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|------|-------|-------|-------|
| $u_1 = 1281$ m. sec $^{-1}$ | $\rho_1 = 0.7780$ gr. cm $^{-3}$ | | | | |
| $u_2 = 1427$ » | $\rho_2 = 0.8832$ » | | | | |
| x | | 0.09 | 0.182 | 0.468 | 0.726 |
| u_x sperimentale (m. sec $^{-1}$) | | 1407 | 1395 | 1347 | 1312 |
| u_x calcolata secondo (1) » | | 1413 | 1399 | 1358 | 1321 |
| u_x calcolata secondo (2) » | | 1406 | 1394 | 1347 | 1312 |

Sistema eptano n.-poliisobutilene (20°C).

| | | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $u_1 = 1153$ m. sec $^{-1}$ | $\rho_1 = 0.6836$ gr. cm $^{-3}$ | | | | |
| $u_2 = 1508$ » | $\rho_2 = 0.885$ » | | | | |
| x | | 0.267 | 0.499 | 0.717 | 0.860 |
| u_x sperimentale (m. sec $^{-1}$) | | 1365 | 1278 | 1212 | 1179 |
| u_x calcolata secondo (1) » | | 1413 | 1332 | 1255 | 1203 |
| u_x calcolata secondo (2) » | | 1363 | 1277 | 1218 | 1182 |

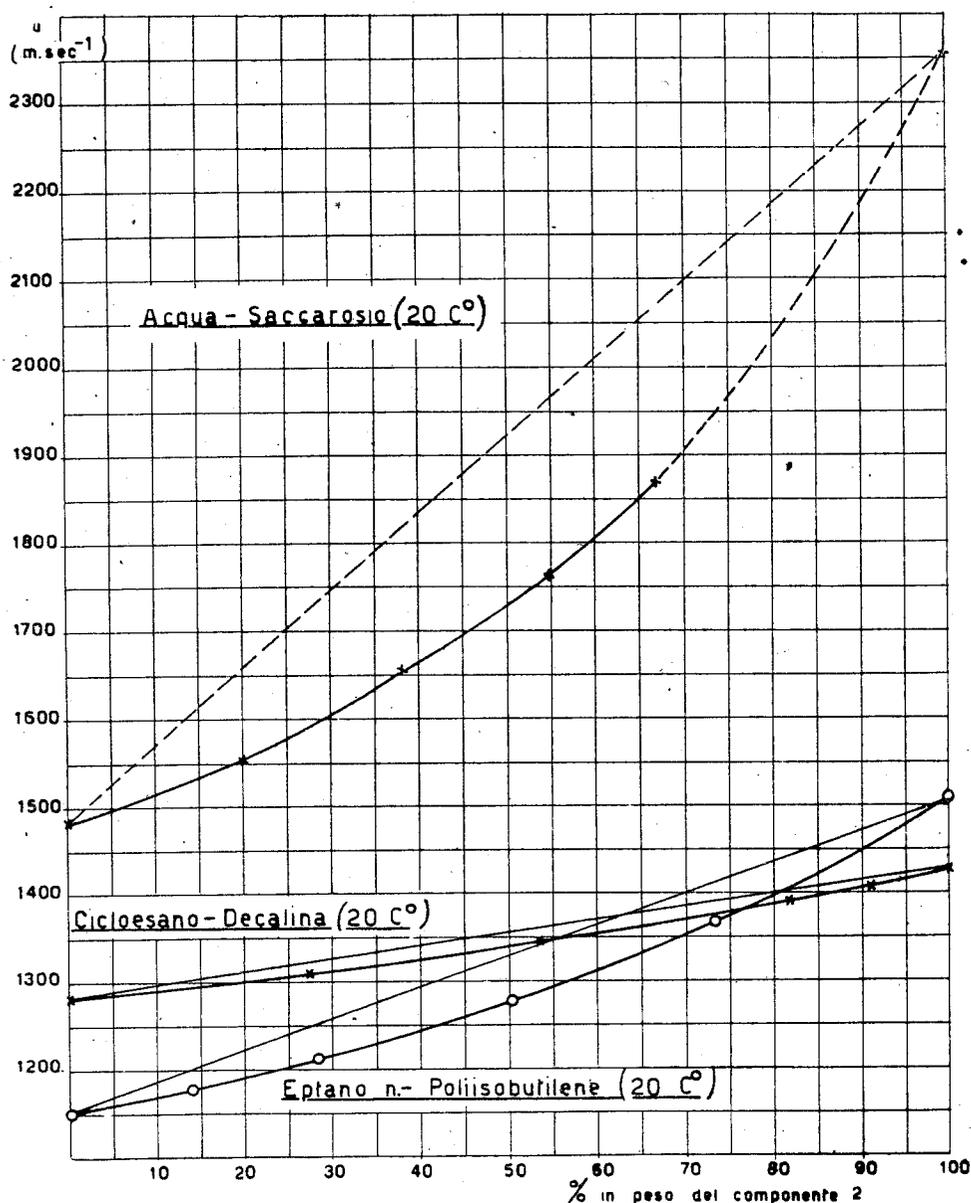
Sistema acqua-saccarosio (20°C).

| | | | | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $u_1 = 1485$ m. sec $^{-1}$ | $\rho_1 = 0.9982$ gr. cm $^{-3}$ | | | | |
| $u_2 = 2360$ » | $\rho_2 = 1.588$ (solido) » | | | | |
| x | | 0.333 | 0.450 | 0.619 | 0.800 |
| u_x sperimentale (m. sec $^{-1}$) | | 1868 | 1764 | 1660 | 1554 |
| u_x calcolata secondo (1) » | | 2068 | 1965 | 1818 | 1661 |
| u_x calcolata secondo (2) » | | 1873 | 1770 | 1655 | 1556 |

Dal confronto risulta un buon accordo dei valori sperimentali con la formula (2) da noi proposta, mentre i valori calcolati con la formula (1) risultano sempre superiori a quelli sperimentali. Ciò appare chiaramente anche dai diagrammi della figura nella quale sono riportati in ordinate le velocità ed in ascisse le percentuali in peso dei componenti.

La legge di dipendenza (1) è rappresentata in figura dalla congiungente i punti rappresentativi dei componenti puri; i punti sperimentali si trovano invece sulle curve inferiori che son state calcolate con la formula (2).

Nella stessa tabella e nella figura sono pure riportati i nostri valori sperimentali e quelli calcolati per le soluzioni acquose di saccarosio, che noi



abbiamo pure esaminato come esempio di un sistema con un componente solido, le cui soluzioni presentano volumi specifici additivi. Non essendo nota nè facilmente determinabile direttamente la velocità di propagazione del saccarosio allo stato di liquido sopraffuso, essa è stata determinata risolvendo l'espressione (2) rispetto ad u_2 . A 20°C ed in base ai dati dedotti dalla soluzione più ricca in saccarosio (66,7 o/o in peso) si è ottenuto per il saccarosio puro il valore di 2360 m. sec⁻¹.

Schaaffs ⁽⁴⁾ aveva determinato in base alla estrapolazione dei suoi dati sperimentali, $u_2 = 2263$ m. sec⁻¹.

Anche in questo caso si nota un buon accordo tra i dati sperimentali e quelli calcolati con la formula (2), mentre le discordanze sono assai forti rispetto ai dati calcolati con la formula (1).

Buona parte delle miscele che mostravano deviazioni, in base alle determinazioni di Schaaffs, dalla formula (1) forniscono invece risultati conformi o comunque più vicini alla espressione da noi proposta; così dicasi per le miscele esano normale-benzolo, eptano normale-benzolo, benzolo-nitrobenzolo, benzolo-fenolo, benzolo-paranitrotoluolo, metanolo-fenolo, acqua-resorcina, acetone-resorcina, metanolo-resorcina. D'altra parte anche per altri sistemi per i quali Schaaffs ha verificato la formula (1) (benzolo-clorobenzolo, benzolo-canfora) risulta pure verificata la formula (2), in quantochè, data la piccola differenza tra u_1 e u_2 in questi casi le due espressioni forniscono valori di u_x praticamente coincidenti. La formula (1) si verifica casualmente o fornisce valori più vicini ai risultati sperimentali quando nella formazione della miscela si osservano variazioni di volume che causano un aumento della velocità di propagazione rispetto ai valori ideali (esempi: miscele toluolo-etere etilico, tetracloruro di carbonio-acetone). In definitiva anche le suddette eccezioni, per miscele non ideali, finiscono per confermare la validità della formula da noi proposta per le miscele ideali.

Occorre pure ricordare che esistono delle miscele che forniscono valori di u_x che non sono conformi a nessuna delle espressioni proposte, e presentano addirittura dei massimi (esempio: acqua-etanolo ⁽⁵⁾) o dei minimi (esempio: etanolo-cloroformio) ⁽⁶⁾.

In generale si hanno dei massimi o dei minimi nei casi nei quali entrambi o uno solo dei componenti siano liquidi polari notevolmente associati allo stato puro e nei casi in cui si abbia formazione di un composto di differenti caratteristiche dei componenti; d'altra parte in tali casi si ha in generale contemporaneamente una forte variazione di volume specifico, il che concorre a fare allontanare il valore di u_x dalla legge dell'addittività.

Esistono infine rari esempi di miscele obbedienti alla legge dell'addittività dei volumi specifici, costituite da composti non associati e non polari, che si scostano da qualsiasi legge di addittività delle velocità ultrasonore: tale è il caso del sistema benzolo-tetracloruro di carbonio che, in base alle determinazioni di Schaaffs, confermate anche da nostre misure, fornisce valori di u_x costantemente più elevati di quelli calcolabili dalle formule (1) e (2), e di altri sistemi tutti contenenti tetracloruro di carbonio. Così la miscela cloroformio-tetracloruro di carbonio, studiata da Parshad ⁽⁷⁾, mostrebbe un minimo di velocità che l'autore spiega in base alla particolare forma delle

(4) W. SCHAAFFS, loc. cit (1).

(5) A. GIACOMINI, « Acta Pontificia Academia Scientiarum », 6, 87 (1942).

(6) K. SACHER, « Physik. Zeit. », 51, 360 (1940).

(7) R. PARSHAD, « Journ. Chem. Physics », 15, 418 (1947).

molecole dei due componenti e ad una conseguente esaltazione delle forze di dispersione di London.

CONCLUSIONI. - Nell'esame di soluzioni liquide binarie per mezzo degli ultrasuoni, si è giunti alla conclusione che la velocità di propagazione nelle soluzioni ideali, per le quali si verifica l'addittività dei volumi specifici, risulta dalla espressione

$$u_x = \frac{1}{\left(\frac{x}{u_1 \rho_1} + \frac{1-x}{u_2 \rho_2}\right) \rho_x}$$

dove u_1, u_2, ρ_1, ρ_2 sono rispettivamente le velocità di propagazione degli ultrasuoni e le densità dei componenti puri e u_x, ρ_x i corrispondenti valori per le miscele nelle quali il componente 1 è presente nella concentrazione x (espressa in peso).

Tale espressione è stata verificata da noi sperimentalmente con notevole esattezza per alcune miscele binarie di liquidi che seguono le leggi di Raoult per la tensione di vapore, quali quelle costituite da cicloesano-decalina e da eptano normale-poliisobutilene, e per le soluzioni acquose di saccarosio, per le quali vale la regola dell'addittività dei volumi specifici.

L'espressione da noi proposta interpreta meglio anche diversi dati sperimentali di Schaaffs che non la formula basata sull'ipotesi della dipendenza lineare della velocità dalla concentrazione di uno dei componenti $u_x = u_1 x + u_2 (1-x)$ e che, come ha constatato lo stesso Schaaffs, fornisce spesso valori di u_x più elevati di quelli sperimentali (esempi: miscele esano normale-benzolo, eptano normale-benzolo, benzolo-nitrobenzolo, benzolo-fenolo, benzolo-paranitrotoluolo, metanolo-fenolo, acqua-resorcina, acetone-resorcina, metanolo-resorcina). Quest'ultima formula casualmente fornisce risultati più vicini a quelli sperimentali quando nella formazione della miscela si osservano piccole contrazioni di volume (esempio: miscela toluolo-etere etilico) che causano un aumento della velocità di propagazione rispetto a quelli ideali.

Nei casi invece di miscele ideali in cui i prodotti $u_1 \rho_1$ e $u_2 \rho_2$ hanno valori molto vicini le formule (1) e (2) forniscono risultati praticamente coincidenti (esempi: miscele benzolo-clorobenzolo, benzolo-canfora).