

LNF-71/33
25 Giugno 1971

P. Carelli, I. Modena e F. P. Ricci: ALCUNI APPARECCHI PER
LA MISURA DEL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE. -

LNF-71/33
25 Giugno 1971

P. Carelli, I. Modena e F.P. Ricci^(x): ALCUNI APPARECCHI PER LA MISURA DEL COEFFICIENTE DI DIFFUSIONE. -

INTRODUZIONE. -

Il processo di diffusione isoterma isobarico è la risposta con cui il sistema, costituito da una miscela di due o più componenti, reagisce ad una perturbazione esterna che lo porta fuori dalla condizione di equilibrio ossia quella di concentrazione, c , omogenea.

Preparato in tale stato di non equilibrio e poi lasciato libero, il sistema rilassa verso l'equilibrio con un processo che, nel caso di piccole disomogeneità di concentrazione, è descritto da una sola costante detta coefficiente di diffusione D . Tale costante dà essenzialmente la scala temporale del processo. Quantitativamente D viene definito o tramite la idrodinamica⁽¹⁾, ossia l'equazione di Fick $\partial c / \partial t = - \text{div}(D \text{ grad } c)$, o tramite lo studio dell'evoluzione della $\bar{G}_s(r, t)$ ossia della funzione di autocorrelazione spazio - temporale, $G_s(r, t)$ mediata con un coarse-graining nello spazio e nel tempo tale che incrementi successivi nel moto della particella siano fra loro incorrelati (moto browniano); in tale caso l'evoluzione della $\bar{G}_s(r, t)$ viene governata dall'equazione

$$\frac{\partial \bar{G}_s}{\partial t} = D \nabla^2 \bar{G}_s \quad (2)$$

(x) - Istituto di Fisica dell'Università di Roma.

2.

Pur essendo quindi chiaro che la costante di diffusione è una proprietà non propriamente microscopica del sistema, in quanto è legata alla media delle funzioni di correlazione, varie motivazioni possono portare ad uno studio sperimentale del processo di diffusione nei fluidi densi; possiamo riassumerli nei seguenti punti:

- 1) Verifica della validità con cui gli esperimenti numerici di dinamica molecolare⁽³⁾ descrivono il comportamento dei fluidi reali.
- 2) Informazioni sulle interazioni fra i gradi interni di libertà ed i moti termici traslazionali.
- 3) Informazioni sul comportamento al punto critico della autodiffusione e della diffusione di impurezze⁽⁴⁾.
- 4) Studio della presenza di un termine non analitico (logaritmico) nello sviluppo del coefficiente di diffusione in serie della densità⁽⁵⁾.

Illustriamo questi punti un po' più diffusamente nel senso di chiarire in che modo bisogna studiare il processo di diffusione nei vari casi.

- 1). - Verifica della validità con cui gli esperimenti numerici di dinamica molecolare⁽³⁾ descrivono il comportamento dei fluidi reali.

Gli "esperimenti numerici" di dinamica molecolare permettono di determinare la storia di un numero di particelle abbastanza elevato (es. 864) così da dare significato alle medie statistiche.

Negli "esperimenti" finora pubblicati le uniche ipotesi fatte sono quelle della validità della meccanica classica e del tipo di potenziale intermolecolare. Data la grande massa d'informazione ricavabile dagli esperimenti di dinamica molecolare (per esempio è possibile ricavare l'andamento spazio-temporale delle funzioni di correlazione) è di grande interesse cercare di capire quanto questi "esperimenti" descrivono il mondo reale.

Uno dei modi di effettuare tale verifica, per quanto riguarda le proprietà di trasporto, è quello di confrontare con esperimenti reali i valori del coefficiente di autodiffusione, ricavati dalla dinamica molecolare.

Poichè si ha la relazione

$$D_s = \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle dt = \int_0^{\infty} \langle z(t) \rangle dt$$

(ove $\vec{v}(t)$ è la velocità della particella all'istante t) il coefficiente di autodiffusione D_s è una misura integrale della funzione di autocorrelazione della velocità. Ovviamente sarebbe di maggior interesse confrontare direttamente la funzione di autocorrelazione delle velocità, e non il suo integrale; purtroppo la $z(t)$ non è direttamente misurabile, tranne che con esperimenti di scattering di neutroni lenti, esperimenti fino ad ora non realizzati con precisione sufficiente.

Conti di dinamica molecolare disponibili in letteratura, riguardano sistemi di sfere dure o sistemi di molecole monoatomiche interagenti con potenziale di Lennard-Jones. In quest'ultimo caso (6) in cui si hanno conti di dinamica molecolare il range è: per la temperatura $0.84 \leq kT/\epsilon \leq 5.09$ (ove ϵ è la profondità del potenziale) e per la densità è di $\rho_c \leq \rho \leq \rho_t$ ove ρ_t è la densità al punto triplo e ρ_c è la densità al punto critico. Quindi, perchè abbia senso dire che si è fatta una verifica, è necessario eseguire misure di autodiffusione in gran parte del range di ρ e T ove si hanno i conti di dinamica molecolare.

Questo programma implica eseguire misure anche ad alte pressioni.

Infatti, come esempio, nel caso dell'Argon, per avere a $T = 2 T_c$ la densità critica è necessaria una pressione di 350 atm. Come sistema reale è necessario, per essere più vicini alle ipotesi sul potenziale intermolecolare usato nei conti, eseguire misure di autodiffusione nei gas nobili.

2). - Informazioni sulle interazioni fra i gradi interni di libertà ed i moti termici traslazionali.

Se le molecole costituenti il fluido sono poliatomiche si possono avere interazioni fra gradi intermolecolari ed intramolecolari. Nel caso dei moti termici traslazionali, misure del coefficiente di diffusione di impurezze poliatomiche in fluidi monoatomici e misure di autodiffusione in fluidi poliatomici possono dare informazioni sul problema, specie se eseguite variando densità e temperatura.

A riguardo esistono pochissimi dati sperimentali mentre sono già in progetto conti di dinamica molecolare per quanto riguarda le autodiffusioni nel caso di fluidi biatomici.

3). - Informazioni sul comportamento al punto critico della autodiffusione e della diffusione di impurezze⁽⁴⁾.

E' ben noto che al punto critico liquido-gas molte proprietà di equilibrio hanno un comportamento anomalo esprimibile asintoticamente con una legge di potenza⁽⁷⁾. Per le proprietà di trasporto è ben noto⁽⁴⁾ che la conducibilità termica diverge fortemente (es. per $\rho = \rho_c$; $\lambda \propto (T - T_c)^{0.64}$), mentre non è chiaro se vi è una debole divergenza od una cuspidè nella viscosità.

Per quanto riguarda il processo di diffusione occorre distinguere tra autodiffusione e diffusione di impurezza. Nel caso dell'autodiffusione, trattandosi del moto di particella singola, non dovrebbero esserci accoppiamenti con le fluttuazioni di densità a lungo raggio caratterizzanti il punto critico. Il caso della diffusione di impurezze potrebbe essere un differente problema in quanto recentemente è stato suggerito che il volume parziale

4.

molare dell'impurezza può divergere al punto critico del solvente puro⁽⁸⁾.

D'altra parte in vari modelli di processi di diffusione, tale quantità giuoca un ruolo molto importante.

La situazione sperimentale, disponibile in letteratura, indica che le misure di autodiffusione, eseguite essenzialmente con tecnica di Spin-echo, in varie sostanze⁽⁹⁾, o non mostrano anomalie al punto critico o presentano anomalie molto deboli ossia entro il 10 - 20%.

Nel caso di diffusione di impurezze, invece, sono stati pubblicati comportamenti fortemente anomali⁽¹⁰⁾ ma le misure esistenti purtroppo sono criticabili sotto vari aspetti⁽¹¹⁾. Nello studio del fenomeno critico occorre eseguire misure sia lungo l'isocora critica che lungo l'isoterma critica. E' necessario avere una buona determinazione diretta della densità e della temperatura e avere cura di evitare, vicino al punto critico, l'effetto gravitazionale⁽¹²⁾.

4). - Studio della presenza di un termine non analitico (logaritmico) nello sviluppo del coefficiente di diffusione in serie della densità⁽⁵⁾. -

Anni fa è stato mostrato⁽¹³⁾ che è possibile esprimere il prodotto $D\rho$ ossia del coefficiente di diffusione per la densità, come uno sviluppo in serie della densità stessa con i coefficienti dello sviluppo dipendenti eventualmente dalla temperatura.

Il primo termine dello sviluppo, ossia di ordine zero per la densità, è identico alla soluzione di Chapman Enskog dell'equazione di Boltzmann.

Nei termini di ordine superiore è stata avanzata l'idea della presenza di termini dipendenti dal logaritmo della densità⁽⁵⁾. Questo è un punto molto importante perchè comporterebbe ovviamente problemi di non analiticità.

Ora uno studio della presenza di tali termini può essere fatto solo misurando il prodotto $D\rho$ a varie densità ρ , e cercando poi il fit con vari polinomi per vedere se quello contenente i termini logaritmici dà un χ^2 decisamente migliore. Tale procedimento è stato tentato nel caso della viscosità e della conducibilità termica⁽¹⁴⁾ ma con un risultato ancora non discriminante.

E' ovvio che perchè tale approccio sia significativo è necessario avere misure molto precise e ben fitte nel campo di densità fino a circa la densità critica.

ALCUNI APPARECCHI DI MISURA. -

Da quanto precede è chiaro che misure del coefficiente D sia di autodiffusione che di diffusione di impurezze devono essere eseguite in

campi molto diversi di temperatura e pressione a seconda del problema fisico che si intende affrontare. Per questo è troppo complicato progettare un apparecchio che possa servire in tutte le situazioni sperimentali possibili.

Oltre a ciò la tecnica di misura scelta richiede una configurazione appropriata dell'apparecchio: per es. può essere usata la tecnica dello spin-echo; della diffusione in setti porosi o in capillari, con analisi della sostanza diffondente compiute con spettrometro di massa o con misure di radioattività se l'impurezza diffondente è un tracciante radioattivo.

In questo lavoro si descrivono tre apparati che sono stati costruiti in questo laboratorio e usati per misurare il coefficiente D , del K_r^{85} (vita media 9,4 a. emette per il 99% β^- da 0,67 MeV) in relazione ai problemi fisici prospettati nell'introduzione.

I primi due apparecchi danno una misura integrale di D e in essi la scelta del tracciante radioattivo K_r^{85} non è essenziale in quanto la misura della concentrazione della sostanza diffusa può essere fatta per es. anche con uno spettrometro di massa, ma è invece essenziale nel terzo apparecchio come risulterà chiaro nel seguito.

Mentre i primi due apparati hanno dato risultati soddisfacenti, il terzo è ancora in via di perfezionamento.

Apparato A.-

Questo apparecchio di cui si dà in Fig. 1 lo schema generale può essere usato per misure integrali del coefficiente D a temperature vicine a quella ambiente e pressioni fino a 150 Atm. In esso è usato il metodo del capillare (15) con la disposizione orizzontale del capillare stesso.

In tal modo si eliminano gli effetti gravitazionali e ciò rende questo apparecchio adatto a misure vicino al punto critico liquido-gas (Punto 3 dell'Introduzione). Inoltre, proprio per queste misure, sono stati introdotti i due condensatori CC e CV (in Fig. 1) per le misure della densità, quando la misura della pressione diventa poco significativa, cioè nella regione in cui $(\partial p / \partial \rho)_T \rightarrow 0$. Questo apparecchio è stato infatti progettato in particolare per misure in CO_2 vicino al punto critico.

L'illustrazione dell'apparato seguendo lo schema di Fig. 1, è fatta descrivendo le operazioni di misura:

- 1) Dopo aver evacuato tutto il sistema, il CO_2 della bombola B viene condensato nel recipiente T_2 alla temperatura dell'azoto liquido per purificarlo da eventuali residui di aria; si pompa infatti sul CO_2 solido per asportare le impurezze non condensate.
- 2) Attraverso i rubinetti 5, 10, 11, 20 si manda la quantità necessaria di CO_2

6.

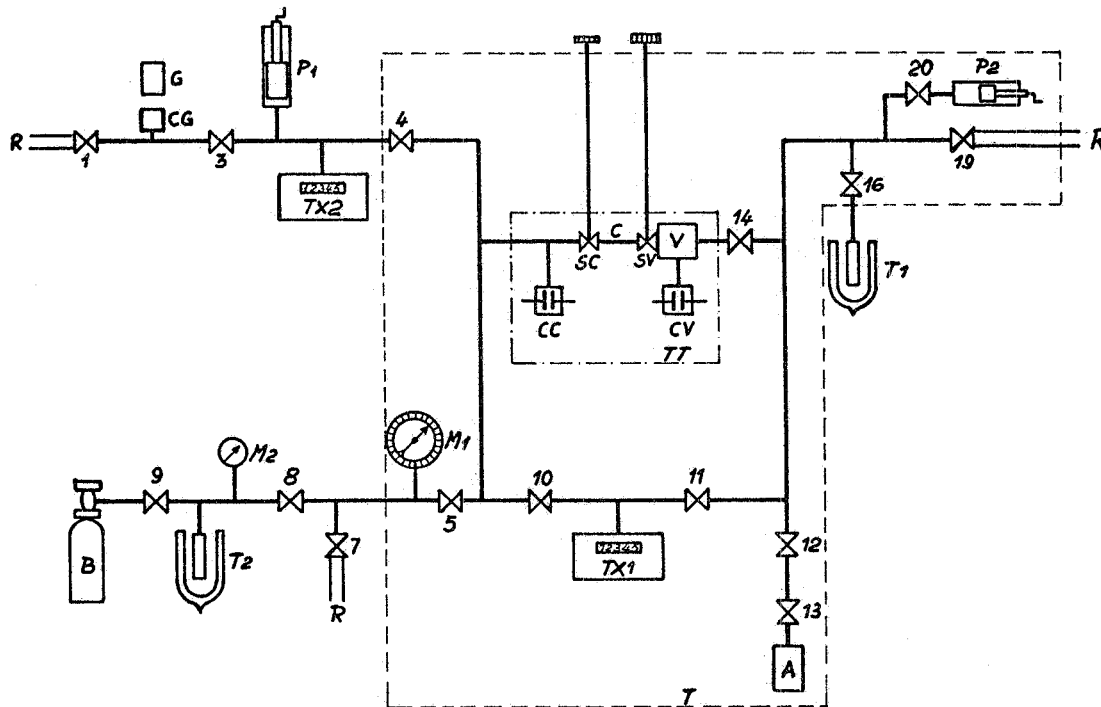


FIG. 1 - Schema dispositivo A:

- A: recipiente di 100 cm^3 contenente $\text{K}_r^{85} + \text{CO}_2$
(0.2% K_r in CO_2)
- B: Bombola di CO_2 (purezza del CO_2 di 99.998%);
- CG: Camera di conteggio di 30 cm^3 con finestra di mylar da 0.025 mm di spessore;
- G: Contatore Geiger a finestra di mica
- M_1, M_2 : misuratori di pressione
- TX1, TX2: Texas-Instruments precision pressure gauge Mod. 145
- C: Capillare lunghezza 3.9 cm, diametro 0.09 cm
- SC: rubinetto a spillo alla fine del capillare
- SV: rubinetto a spillo all'inizio del capillare
- V: vasca di 10 cm^3
- CC e CV: condensatori cilindrici per la misura della densità
- P_1 e P_2 : volumi variabili formati di cilindro più pistone con tenuta ad O-ring (P_1 volume massimo 160 cm^3 ; P_2 volume massimo 36 cm^3); P_2 può arrivare fino a 150 Atm.
- T_1 e T_2 : piccoli recipienti di 10 cm^3 che possono essere raffreddati in azoto liquido
- R: pompa rotativa
- T: cassa termostata entro $\pm 0.3^\circ\text{C}$
- TT: bagno termostatico di Kerosene stabilizzato entro $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

per ottenere un certo range di densità, nel pistone P₂, misurandola con il manometro TX1. Si chiude il rubinetto 10.

- 3) Questo CO₂ viene poi condensato in T₁ e a questo punto si aggiunge, dal recipiente A, il K_r⁸⁵ già in precedenza miscelato con un po' di CO₂. Normalmente basta il volume compreso fra i rubinetti 12 e 13 che serve come "unità di misura" e rappresenta una frazione di circa 10⁻⁴ del quantitativo contenuto in A. Si fa condensare anche questo gas in T₁ e poi si rievapora tutta la miscela in P₂. Si è visto che non basta questa operazione per ottenere una miscela omogenea K_r-CO₂, ma occorre comprimere ed espandere P₂ alcune volte per avere una buona omogeneizzazione. Dopo di ciò si manda la miscela nella vasca V attraverso 14 e si aggiusta la densità con il pistone P₂ al valore voluto leggendo la pressione con TX1 e misurando la densità con CV.
- 4) Si misura la concentrazione, che verrà in seguito indicata con C_s, del tracciante nella miscela preparata, prelevando dalla vasca V un campione attraverso il capillare C. Per fare questo si apre e poi si richiude il rubinetto SV e poi attraverso SC e 4 si porta il gas nella camera di conteggio CG. Il pistone P₁ serve come una pompa di Töpler per recuperare dal capillare la maggior parte possibile di gas. Poiché il K_r⁸⁵ emette β⁻ da 0,67 MeV, la camera CG ha una finestra di mylar di 0,025 mm. di spessore a cui è affacciato un contatore di Geiger G a finestra di mica: lo spessore totale è tale da rendere trascurabili le perdite di conteggi per assorbimento. La misura della concentrazione C_s è poi ripetuta due volte per ogni misura; prima e dopo la diffusione in modo da verificare la costanza della concentrazione in V.
- 5) Per la diffusione si manda nel capillare C, attraverso il rubinetto 5 una certa quantità di CO₂ puro dal recipiente T₂ che, riportato a temperatura ambiente, sale ad una pressione più che sufficiente per ottenere la densità voluta e si controlla con il manometro M₁ la pressione che deve essere uguale a quella segnata da TX1 per avere la stessa densità nel capillare e nella vasca. Un ulteriore controllo della densità è fatto mediante la misura delle capacità dei condensatori CC e CV, anch'essi tarati in precedenza, che danno rispettivamente la densità nel capillare e nella vasca. Comunque, prima di iniziare la diffusione (quindi con il rubinetto SV chiuso) per essere sicuri dell'eguaglianza della densità di questi due ambienti, si mettono in comunicazione attraverso il rubinetto 10 dopo aver chiuso 5. In tale maniera si riescono ad eliminare piccole differenze di densità senza che vengano mescolati i contenuti della vasca e del capillare, data la lunghezza dei tubi capillari che li collegano. Raggiunto l'equilibrio si richiude 10 e si apre lentamente SV mettendo in comunicazione la vasca e il capillare ed iniziando così la diffusione.

Si è visto che è molto importante, specialmente alle alte densità e in vicinanza del punto critico, la velocità di apertura del rubinetto SV: si hanno forti indizi che per velocità di apertura maggiori di $4 \cdot 10^{-4}$ cm/sec, si instaurano dei fenomeni di turbolenza. Particolare attenzione è stata quindi usata nella progettazione del rubinetto SV. Esso infatti, oltre a permettere velocità molto piccole di apertura non deve provocare nessuna variazione di volume durante l'apertura stessa. In Fig. 2 si vede il rubinetto in dettaglio.

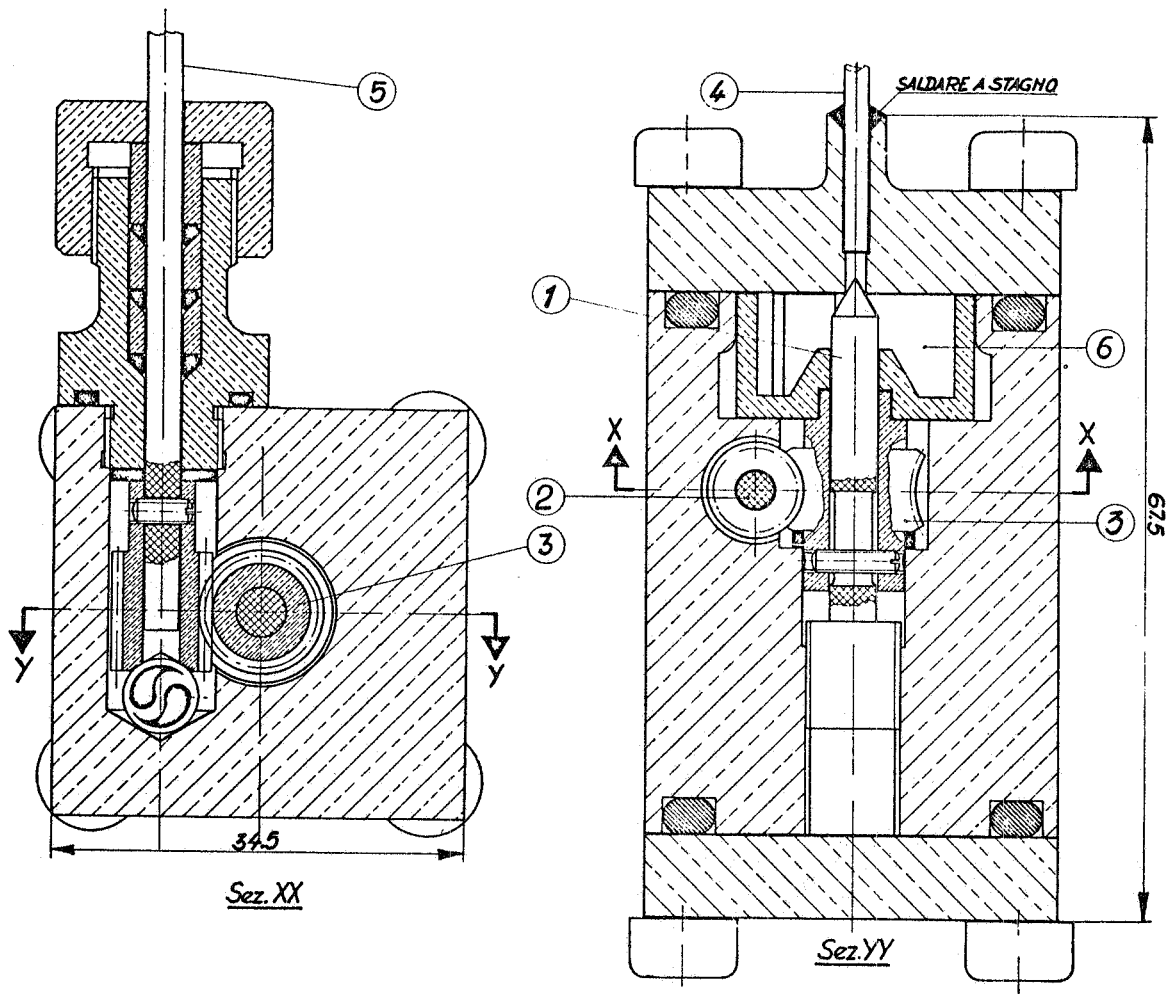


FIG. 2 - Particolare dello spillo SV del diffusore A

- 1: spillo (SV di Fig. 1)
- 2 e 3: ingranaggi
- 4: capillare (C della Fig. 1)
- 5: asta di comando dello spillo
- 6: vasca (V della Fig. 1)

6) Trascorso il tempo prestabilito per la diffusione viene chiuso il rubinetto SV e, dopo aver vuotato tutta la linea fra i rubinetti 1, 5, 10 con una pompa rotativa, attraverso SC, 4, 3, il gas del capillare è trasferito nella camera di conteggio CG. Il manometro TX₂ dà la pressione nella camera di conteggio con una precisione di $\sim 50 \mu\text{Hg}$ e se la lettura è fatta con P₁ in una posizione fissa (per es. tutto spinto in avanti) questa pressione permette anche di calcolare la densità che era nel capillare durante la diffusione. Questo metodo è molto comodo e, con la correzione per la temperatura, dà il valore di ρ con una precisione di $\sim 1\%$. Mediante il pistone P₁ si può ottenere che la frazione di gas residuo nel capillare sia $< 10^{-4}$ del contenuto del capillare durante la diffusione.

Calcolo di D. - Il calcolo del coefficiente D è fatto partendo dalle concentrazioni C_s e C_d che sono rispettivamente della miscela della vasca, C_s, e del contenuto del capillare dopo la diffusione, C_d. Le concentrazioni sono misurate in conteggi per minuto e per unità di pressione (in CG) diminuiti del fondo (raggi cosmici ecc.) e corretti per il tempo morto del contatore stesso. Dato che le pressioni nella camera di conteggio sono abbastanza piccole ($< 1 \text{ Atm}$) si può considerare il gas perfetto per cui la pressione è proporzionale alla densità e quindi i rapporti C_d e C_s tra il numero dei conteggi/min e la pressione sono proporzionali alla concentrazione del K_r⁸⁵. L'errore su C_s e C_d è ovviamente dato oltre che dal normale errore statistico sui conteggi anche dall'errore di lettura della pressione in CG.

Note le dimensioni geometriche del capillare viene risolta la II^a equazione di Fick

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

per il caso di un capillare di lunghezza L collegato con una sorgente infinita (1) la soluzione è:

$$\frac{C_s - C_d}{C_s} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \frac{(2n+1)^2 \pi^2 Dt}{4L^2} \right] \right\}$$

In questo apparecchio il capillare era lungo 3.9 cm e diametro 0.09 cm. Per comodità sono stati tabulati i valori di $C_s - C_d / C_s$ in funzione di Dt (v. Fig. 8).

Misura e regolazione della temperatura. - La temperatura del diffusore è misurata da due termometri: uno a mercurio con sensibilità di 0.01°C e uno a resistenza di Pt⁽¹⁶⁾ di 1000Ω a 0°C . La resistenza è letta con un

10.

Multimetro HP 3450 A che dà una sensibilità di 0.004°C . Il termometro a P_t è in contatto con il capillare. La temperatura letta dai due termometri è in accordo entro la loro sensibilità (0.01°C). Si è controllato che nella zona dell'apparecchio il bagno non aveva gradienti superiori a 0.02°C .

La termoregolazione è fatta in due stadi, rappresentati in Fig. 1 dalle zone delimitate dalle linee tratteggiate e indicate con T e TT. La prima, T, è una cassa che contiene tutta la linea ad alta pressione e il manometro TX_1 ed è termoregolata grossolanamente con un termometro a mercurio a contatto interno (tipo Vertex) che comanda un riscaldatore posto lungo le pareti della cassa. Un ventilatore mantiene piccoli e trascurabili i gradienti di temperatura. Nel caso specifico del CO_2 la temperatura di questo termostato è fissata a 45°C per essere abbastanza lontani dalla temperatura critica ed evitare la possibilità di condensazioni del CO_2 lungo la linea. La stabilità di questo primo termostato è di $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$.

Il bagno termostatico, TT, è costituito da un dewar pieno di Kerosene, e posto all'interno del primo termostato T. La temperatura del Kerosene è diminuita rispetto alla cassa T da una circolazione di acqua in una serpentina di rame. La temperatura è poi mantenuta costante entro 0.01°C da un riscaldatore la cui corrente è comandata da un termoregolatore elettronico del tipo di quelli per elio liquido⁽¹⁷⁾, ma con potenza di riscaldamento aumentata fino a 30 W.

Il termoregolatore usa come sensore termico un termistore DF/450 NTC Philips avente una sensibilità di $40 \Omega/^{\circ}\text{C}$.

Misura della pressione e della densità. - La prima misura della pressione unita alla conoscenza della temperatura permette di determinare la densità usando i dati PVT. Nel caso del CO_2 noi abbiamo usato quelli riportati da J. V. Sengers⁽¹⁸⁾.

La pressione della vasca V è misurata con un Texas bourdon Gauge equipaggiato con una testa di misura da 200 Atm. La precisione è di $\sim 2 \cdot 10^{-2}$ Atm.

In prossimità del punto critico la misura della pressione non è più un parametro di buon affidamento per la determinazione della densità. Per questo motivo sono stati aggiunti i due condensatori CC e CV. Lo schema costruttivo di tali condensatori è mostrato in Fig. 3.

La capacità a vuoto è di circa 60 pF e nel caso del CO_2 ha una variazione di 3 pF per un aumento della densità di $0.1 \text{ gr}/\text{cm}^3$. Una ulteriore misura della densità si ottiene, come si è già detto, dalla pressione del gas in CG. Le tre misure della densità sono fra loro in accordo meglio dell'1%.

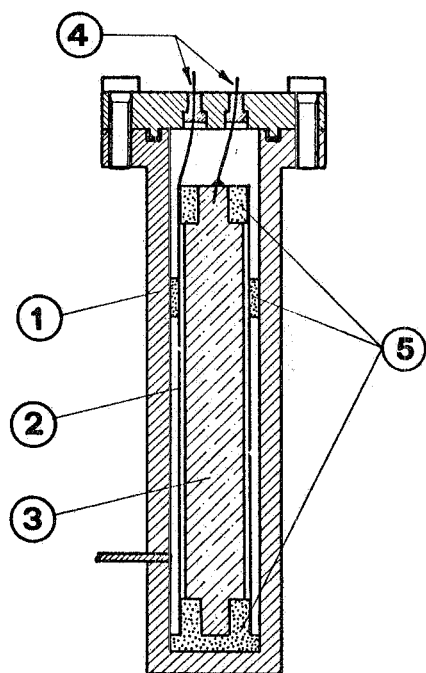


FIG. 3 - Schema costruttivo dei condensatori C_C e C_V

1: recipiente contenitore della capacità
 2 e 3: armature del condensatore
 4: passanti isolati
 5: distanziatori in PVC.

Apparato B. -

Questo secondo dispositivo è stato progettato per lavorare fino a temperature dell'azoto liquido e pressioni ≤ 400 Atm; è particolarmente adatto per misure relative ai punti 1 e 2 dell'introduzione.

Esso è del tutto analogo all'apparato A, del quale utilizza buona parte del circuito di adduzione del gas. In particolare l'apparecchio B è stato usato per misure di autodiffusione in K_r fino a densità $\rho \leq 2 \rho_c$ ed abbastanza lontano dal punto critico. Quest'ultima condizione ha permesso la sistemazione verticale del capillare come appare dallo schema complessivo di Fig. 4 e dal particolare del diffusore di Fig. 5.

Le varianti del diffusore, rispetto a quello del dispositivo A sono: il rubinetto SV che è disegnato diversamente data la sistemazione verticale del capillare, pur mantenendo le caratteristiche di non provocare variazioni di volume durante l'apertura o la chiusura, e la chiusura della vasca V che è fatta con Indio sulla flangia inferiore. Inoltre, poichè non viene usato per misure vicino al punto critico, non sono stati inseriti i condensatori di misura della densità, benchè sia stata prevista la possibilità di usarli (attacchi 7 e 8 di Fig. 5).

Tutte le operazioni descritte nel dispositivo A si ripetono in questo secondo apparecchio e non saranno quindi riscritte. Le uniche piccole varianti sono date dalla presenza dei due recipienti Y e Z. Al punto 3) delle operazioni già citate si nota che non è più usato il volume variabile P_2 ; il recipiente per l'omogeneizzazione della miscela $K_r^{85} - K_r$ è Z e il mescolamento

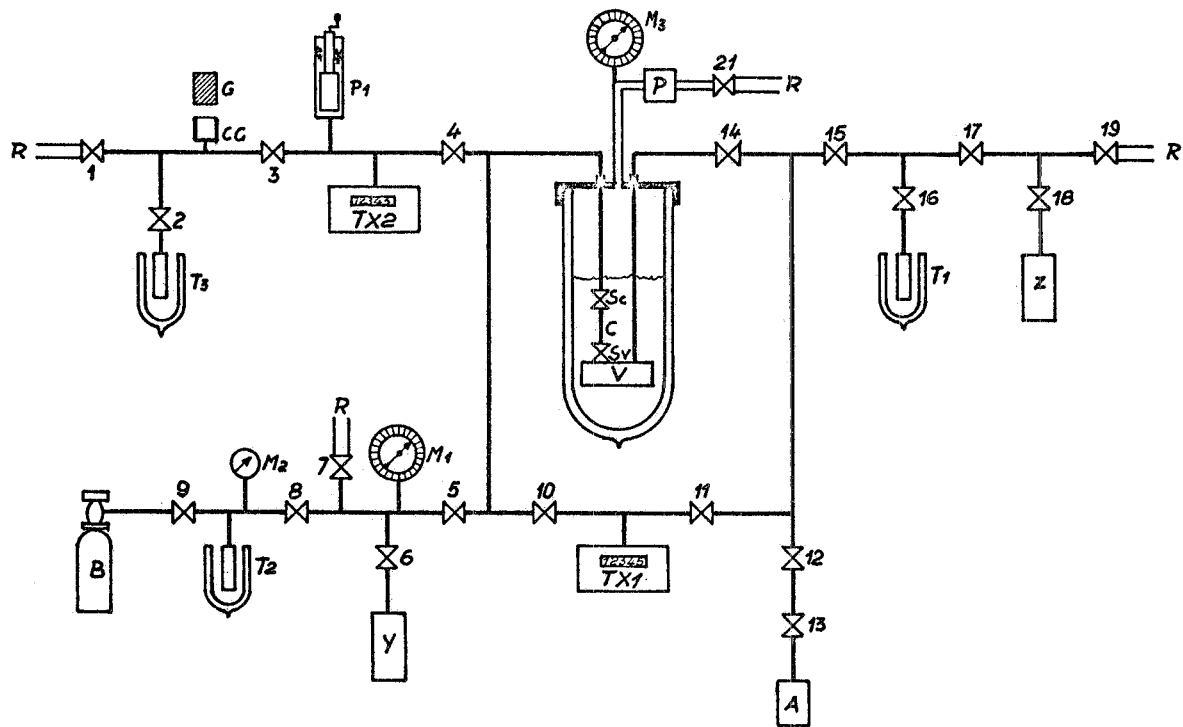


FIG. 4 - Schema dispositivo B

A: recipiente di 100 cm^3 con K_r^{85} ad alta concentrazione

B: bombola di K_r

CG: camera di conteggio con finestra di mylar di 0.025 mm spessore

G: contatore di Geiger con finestra di mica

M_1, M_2, M_3 : misuratori di pressione

TX_1, TX_2 : Texas precision pressure gauge Mod. 145

C: capillare lunghezza 4.6 cm , diametro 0.065

V: vasca

SV e SC: rubinetti a spillo

P_1 : volume variabile (vedi Fig. 1)

T_1, T_2, T_3 : piccoli recipienti $\sim 10 \text{ cm}^3$ che possono essere raffreddati con azoto liquido

P: pressostato del tipo a soffiato per il bagno di Freon 22.

Y e Z: recipienti di 350 cm^3

R: pompe rotative (almeno 2).

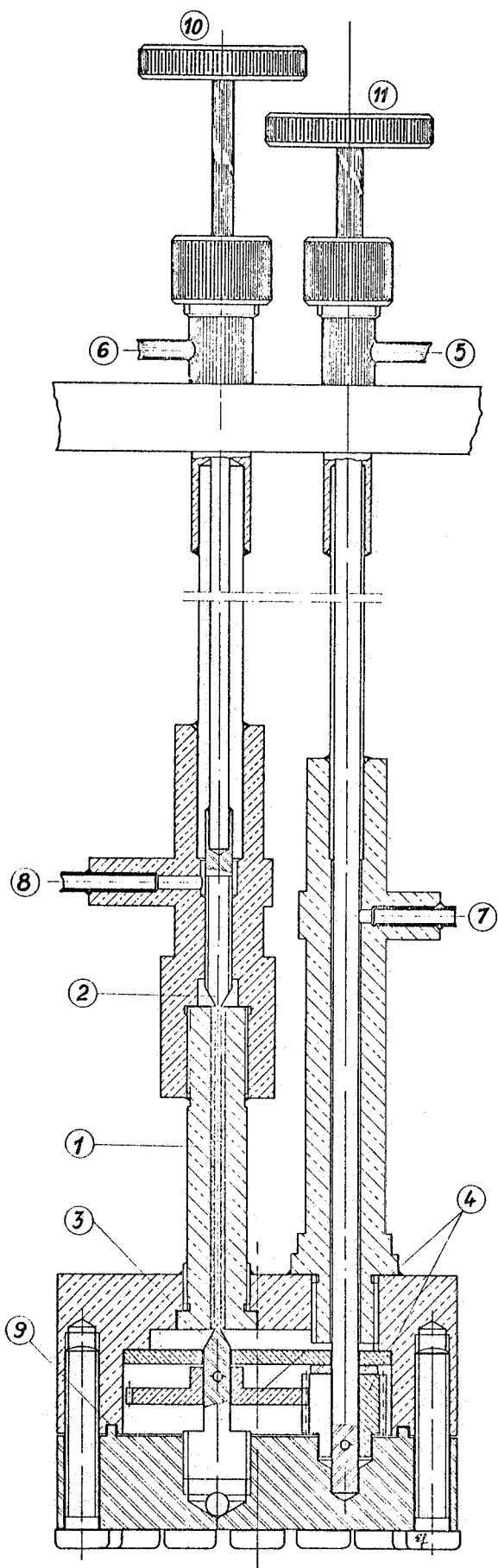


FIG. 5 - Diffusore B:

- 1: Capillare
- 2: spillo (SC di Fig. 4)
- 3: spillo (SV di Fig. 4)
- 4: ingranaggi
- 5: linea della miscela $K_r^{85} + K_r$
- 6: linea del K_r puro
- 7 e 8: attacchi per eventuali condensatori di misura di ρ
- 9: guarnizione di Indio
- 10 e 11: manopole di comando per SC e SV.

14.

si ottiene condensando e rievaporando almeno due volte la miscela nel recipiente T_1 . La pressione nella vasca V si ottiene riportando a temperatura ambiente la miscela in T_1 con 17 chiuso e regolando la pressione nella vasca (letta su TX_1) mediante 15.

Il recipiente Y serve, nella fase descritta al punto 6), per recuperare quasi tutto il K_r della linea compresa fra 5, 4, 10, alla fine della diffusione, per questioni economiche. Poichè il volume di Y è ~ 100 volte la linea in questione si recupera quasi tutto il K_r prima di evacuare la linea con la rotativa.

L'ulteriore differenza fra i dispositivi A e B è il termostato. In B , poichè la temperatura di lavoro è molto inferiore alla temperatura ambiente non è necessario il primo stadio di termoregolazione. Il termostato è rappresentato da un dewar contenente il diffusore in un bagno criogenico; nel nostro caso il bagno è di Freon 22. La pressione sul bagno è diminuita da una pompa rotativa e mantenuta costante al valore voluto con un pressostato metallico del tipo a soffiutto⁽¹⁹⁾. La pressione è mantenuta costante ± 0.2 mm Hg e questo valore corrisponde a $\Delta T \pm 0.01$ a $220^\circ K$. La misura della temperatura è effettuata con un termometro di P_t ⁽²⁰⁾ di $R_o = 100 \Omega$.

Il calcolo di D è del tutto identico nei dispositivi A e B . Nello apparecchio B il capillare è lungo 4.6 cm e diametro 0.065 cm.

Apparato C. -

Il terzo apparato che qui si descrive è stato progettato per eseguire misure che interessano il punto 4) dell'introduzione. Infatti con gli apparecchi A e B è difficilmente ottenibile il coefficiente D con un errore inferiore al $\sim 3\%$ che è insufficiente per mettere in evidenza i termini logaritmici⁽¹⁴⁾. L'apparecchio C è adatto per temperature vicine alla temperatura ambiente e pressioni ≤ 100 Atm, limite sufficiente poichè in questo caso non interessa la regione ad alte densità.

Il metodo usato consiste in una modifica del metodo di Loschmidt⁽²³⁾ utilizzato nel caso della diffusione nei gas poco densi. In esso si effettua la misura locale della concentrazione della sostanza diffondente durante tutto il tempo della diffusione. Per questo il metodo più semplice è quello di usare un tracciante radioattivo come sostanza diffondente. Le misure in programma sono quelle di autodiffusione di K_r e diffusione di K_r ⁸⁵ in CO_2 .

Lo schema generale è dato in Fig. 6. Anche in questo caso una parte del circuito esterno è lo stesso dei dispositivi A e B e le operazioni di purificazione e di miscelamento del CO_2 con il tracciante K_r ⁸⁵ sono del tutto analoghe.

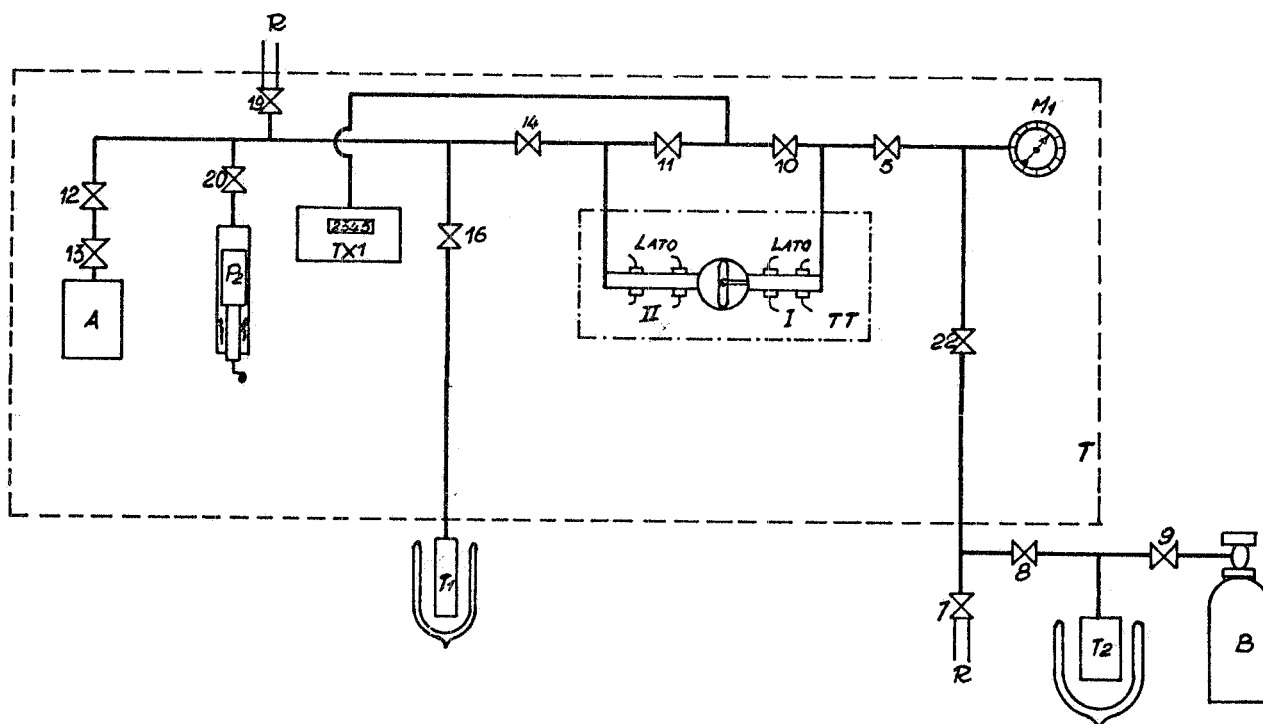


FIG. 6 - Schema apparato C:

A: recipiente di 100 cm^3 contenente $\text{K}_r^{85} + \text{CO}_2$
($0.2\% \text{ K}_r$ in CO_2)

B: bombola di CO_2 (purezza del CO_2 di 99.998%)

M_1 : miscuratore di pressione

TX_1 : Texas Instruments precision pressure gauge

P_2 : volume variabile fino a un massimo di 36 cm^3 ,
e pressione fino a 150 Atm .

T_1 e T_2 : piccoli recipienti che possono essere raf-
freddati in azoto liquido

R: pompa rotativa

T: cassa termostatata entro $\pm 0.3^\circ\text{C}$

TT: bagno termstatico di Kerosene stabilizzato entro
 $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Il diffusore invece, che è mostrato in Fig. 7 è completamente diverso. Esso consiste in due tubi di 3 mm di diametro lunghi 10 cm ciascuno, (lati I⁰ e II⁰) collegati da un rubinetto a cono, tale che nella posizione "aperto" costituisce con i tubi un condotto unico a sezione costante. Lungo i due tubi sono poste 4 coppie di elettrodi anch'essi tali da non costituire delle irregolarità nel profilo delle pareti del tubo e che formano in pratica 4 camere a ionizzazione che permettono la misura locale della concentrazione di K_r^{85} in modo continuo come sopra detto.

A parte le operazioni preliminari, che come già detto sono del tutto analoghe a quelle dei dispositivi A e B (anzi va notato che in Fig. 6 i numeri dei rubinetti sono incompleti perchè solo una parte del circuito del gas è qui utilizzata e si è voluto mantenere lo stesso numero per lo stesso rubinetto nei tre schemi delle Fig. 1, 4, 6) la misura procede nel modo seguente:

- 1) Con il rubinetto nella posizione "chiuso" (ovvero come in Fig. 6) si invia nel lato II la miscela radioattiva (es. $K_r^{85} + K_r$) e nel lato I il gas non radioattivo (es. K_r). In tale modo anche l'interno del rubinetto si riempie di gas non radioattivo.
- 2) Si controlla la stabilità della corrente nelle 4 camere a ionizzazione. La corrente nelle camere del lato I⁰ dà la corrente di fondo I_f (ossia la corrente dovuta a conduzione superficiale, conducibilità residua del gas etc). La corrente nelle camere del lato II dà il valore di c_0 (vedi nel seguito "calcolo D") ed il controllo della stabilità di queste ultime correnti ci dice anche che la concentrazione di K_r^{85} nel lato II è uniforme.
- 3) Si gira il rubinetto nella posizione "aperto". A questo tempo ha inizio il processo di diffusione e la corrente nelle quattro camere a ionizzazione comincia a variare. Come si è detto la misura di queste correnti deve equivalere ad una misura di concentrazione di K_r^{85} .

Ogni camera a ionizzazione è costituita da una coppia di elettrodi semi-cilindrici di diametro interno 3 mm e lunghezza 3 mm; un elettrodo è collegato con un alimentatore DC che fornisce una d. d. p. di 500 V e l'altro ad un elettrometro a corda vibrante. Le correnti che si misurano sono nel range $10^{-10} \div 10^{-12}$ Ampere. Evidentemente è necessario che ci sia una proporzionalità il più possibile lineare tra corrente prodotta dai β^- di decadimento e quantità di K_r^{85} presente nello spazio degli elettrodi. Il fenomeno di maggior disturbo è la ricombinazione generale⁽²¹⁾ che è tanto più vistosa quanto maggiore è il tempo che impiegano le cariche prodotte a raggiungere gli elettrodi di ciascuna camera ed inoltre dipende anche dalla concentrazione di K_r^{85} . Misurando la corrente a densità totale costante, per concentrazioni diverse e note di K_r^{85} si può determinare l'intervallo di concentrazione in cui questa proporzionalità è lineare con sufficiente approssimazione. Notiamo inoltre che la ricombinazione iniziale⁽²¹⁾ non interessa poichè essa è proporzionale alla densità del mezzo che rimane costante ed uniforme per tutta una singola misura.

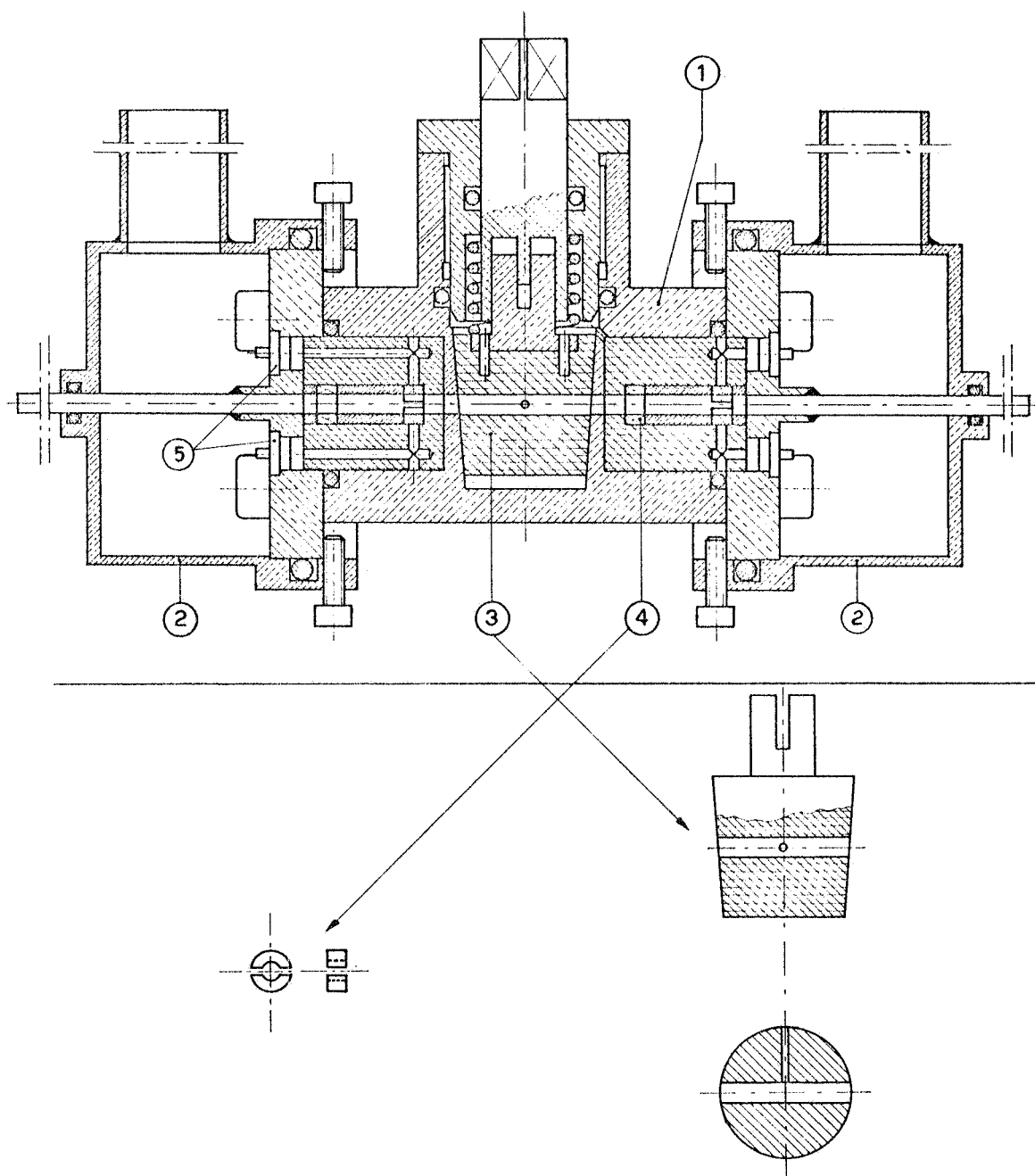


FIG. 7 - Diffusore dell'apparato C:

- 1: contenitore in ottone
- 2: scatole di protezione per i collegamenti elettrici
- 3: rubinetto a cono materiale PVC
- 4: elettrodi di una camera a ionizzazione
- 5: passanti isolati

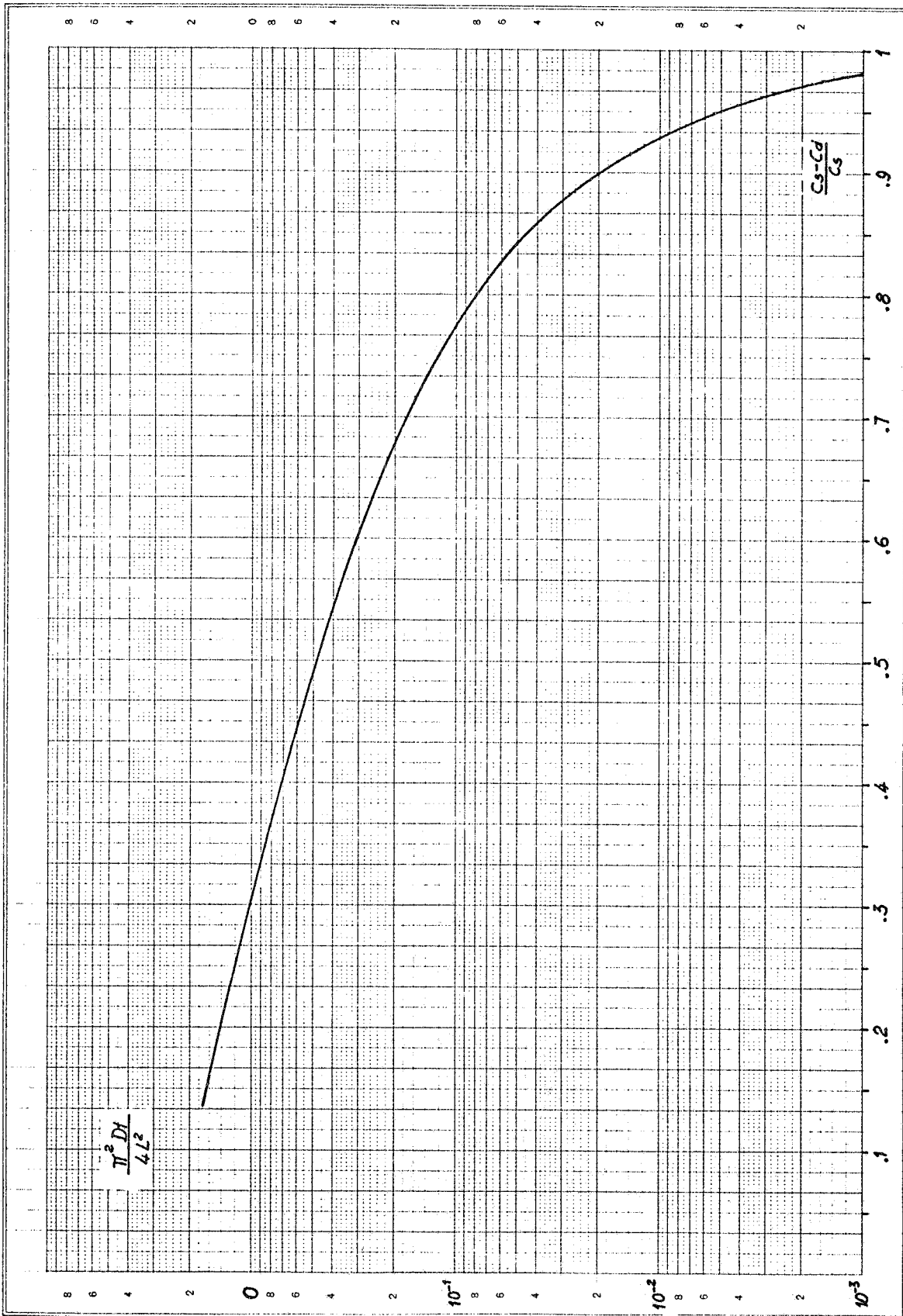


FIG. 8

Le misure di temperatura, pressione e densità sono eseguite come nel dispositivo A.

Calcolo di D. - La soluzione dell'equazione di Fick nella geometria di questo apparecchio è (22)

$$c(x, t) = \frac{1}{2} C_0 \left\{ 1 \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right\}$$

il segno + vale per gli elettrodi del lato I ed il segno - per quelli del lato II; $c(x, t)$ è la concentrazione al punto x e al tempo t e C_0 è la concentrazione iniziale per $x < 0$ (ossia lato II). L'origine dei tempi è l'istante di apertura del rubinetto; l'origine delle coordinate è il gradino iniziale di concentrazione di K_r^{85} ossia l'inizio del lato II. Data la nostra geometria l'approssimazione di lati infinitamente lunghi è valida sino a tempi dell'ordine della ora per densità dell'ordine di $0.1 \rho_c$. Assunta la proporzionalità fra corrente nella camera di ionizzazione e numero di atomi radioattivi contenuti a quell'istante nel volume della camera, possiamo scrivere per la camera posta fra x_1 ed $x_1 + d$

$$I(x_1, t) = \frac{I_0}{2d} \int_{x_1}^{x_1+d} \left(1 \pm \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right) dx + I_f$$

dove I_0 è la corrente iniziale nel lato II supposte tutte le camere esattamente uguali e I_f è la corrente di fondo.

Come risultato di ogni misura si hanno quattro curve, $I = I(x_i, t)$, dove x_i è la posizione della singola camera a ionizzazione. Si fittano le curve sperimentali con quelle teoriche trovando i parametri I_0 , I_f e D che danno il minore χ^2 . La dispersione dei punti dà una misura della attendibilità del valore di D ; inoltre i valori di I_0 ed I_f ottenuti dal fit possono essere confrontati con i valori sperimentali di I_0 per le camere del lato II e di I_f per le camere del lato I. Questo è un'ulteriore check della bontà della misura.

RISULTATI SPERIMENTALI. -

Allo scopo di mostrare il buon funzionamento degli apparecchi qui descritti, riportiamo alcuni risultati sperimentali ottenuti con gli apparecchi A e B. In Tabella I vi sono i risultati ottenuti con l'apparecchio A. In Tabella II quelli ottenuti con l'apparecchio B.

Si può subito notare l'ottima riproducibilità dei dati, anche per tempi di diffusione che differiscono fino a un fattore tre, sia nel caso della

TABELLA I - Apparato A : Kr⁸⁵ in CO₂. Misure a t ~ 40,5° e t ~ 31,5°.

RUN	t °C	P Atm	ρ g/cm ²	Dx10 ⁴ cm ² /sec	Durata sec
100	40.19	45.73	0.104	19.20 \pm 1.3	850
101	40.38	46.73	0.106	21.00 \pm 0.3	2705
102	40.64	79.67	0.280	9.55 \pm 0.45	1560
103	40.71	79.56	0.280	9.05 \pm 0.30	2705
109	40.21	81.93	0.312	8.32 \pm 0.37	2100
110	40.08	81.45	0.309	8.46 \pm 0.50	2410
125	40.16	68.65	0.195	11.84 \pm 0.36	1500
126	40.19	68.13	0.192	12.40 \pm 0.31	1680
176	40.26	75.84	0.242	10.72 \pm 0.39	1495
177	40.27	59.99	0.151	15.50 \pm 0.40	1190
128	31.54	49.83	0.123	18.37 \pm 0.60	1620
129	31.53	50.44	0.126	17.46 \pm 1.03	1860
130	31.53	66.32	0.215	11.05 \pm 0.53	1975
131	31.49	66.13	0.215	11.70 \pm 0.44	1800
155	31.50	57.89	0.160	15.63 \pm 0.31	1500
156	31.65	71.02	0.275	9.73 \pm 0.35	1740
166	31.53	65.72	0.210	12.17 \pm 0.50	1205
199	31.45	48.13	0.117	18.10 \pm 1.3	1250

TABELLA II - Apparato B : Kr⁸⁵ in Kr. Misura di D.

RUN	P Atm	T °K	ρ g/cm ²	Dx10 ⁴ cm ² /sec	Durata sec
227	65.83	222.99	0.460 \pm 0.01	5.54 \pm 0.35	1198
228	64.79	232.97	0.455 \pm 0.010	5.92 \pm 0.34	3361
229	87.45	233.04	0.85 \pm 0.01	3.14 \pm 0.17	1799
231	52.36	222.8	0.367 \pm 0.007	6.49 \pm 0.65	1263
232	71.0	223.3	0.74 \pm 0.01	3.59 \pm 0.20	1800
233	70.37	222.8	0.75 \pm 0.01	3.53 \pm 0.24	1319
234	83.04	218.31	1.307 \pm 0.005	1.77 \pm 0.09	2522
236	86.60	218.34	1.295 \pm 0.005	1.88 \pm 0.08	1802
237	98.88	218.38	1.44 \pm 0.01	1.62 \pm 0.06	2411
238	76.07	218.34	1.185 \pm 0.005	2.30 \pm 0.12	3301
239	72.46	218.36	1.12 \pm 0.01	2.41 \pm 0.15	2406
240	68.88	218.35	0.97 \pm 0.01	2.95 \pm 0.21	1804
241	84.40	210.01	1.533 \pm 0.005	1.33 \pm 0.07	3607
242	85.40	210.08	1.530 \pm 0.005	1.26 \pm 0.06	3008
243	111.28	210.20	1.625 \pm 0.005	1.03 \pm 0.06	3005
244	97.45	199.55	1.74 \pm 0.01	0.90 \pm 0.04	3002
245	94.3	183.56	1.90 \pm 0.02	0.599 \pm 0.026	3125
246	97.35	183.57	1.91 \pm 0.02	0.629 \pm 0.02	5703
247	101.5	220.29	1.409 \pm 0.005	1.47 \pm 0.07	2408
248	82.22	220.25	1.23 \pm 0.01	1.99 \pm 0.11	3606
249	72.89	220.24	1.010 \pm 0.005	2.72 \pm 0.15	2403
250	62.39	220.22	0.570 \pm 0.005	4.50 \pm 0.39	1805
251	70.68	220.18	0.907 \pm 0.007	3.28 \pm 0.16	3125
252	71.20	220.21	0.93 \pm 0.01	3.04 \pm 0.18	2703
253	68.27	220.21	0.791 \pm 0.007	3.53 \pm 0.46	1414

diffusione di K_r in CO_2 che nel caso dell'autodiffusione del K_r . Inoltre i nostri dati sono in ottimo accordo con misure preesistenti in letteratura⁽²⁴⁾.

Per quanto riguarda la discussione della problematica fisica secondo i punti dell'introduzione rimandiamo agli altri lavori^(11, 25).

RINGRAZIAMENTI. -

Desideriamo ringraziare in particolare i Sigg. R. Bolli ed L. Siracusano per i consigli dati durante la progettazione e la notevole abilità nella costruzione degli apparecchi riportati.

BIBLIOGRAFIA. -

- (1) - J. Crank, *The Mathematics of diffusion* (Oxford at Clarendon Press, 1957), Cap. I.
- (2) - P. A. Egelstaff, *An Introduction to the liquid state* (Academic Press, 1967), Cap. X.
- (3) - I. S. Rowlinson and G. S. Rushbrooke, *Phys. of simple liquids* (H. N. V. Temperley, eds), (North Holland, 1968), Ch. 4, Ch. 5.
- (4) - J. V. Sengers and B. Bunsenger, *Physik Chem.* (Lindau Conference 1971), to be published.
- (5) - K. Kawasaki and I. Oppenheim, *Phys. Rev.* 139 A, 1763 (1965).
- (6) - D. Levesque and L. Verlet, *Phys. Rev.* A 2, 2514 (1970).
- (7) - L. Kadanoff et al., *Rev. Mod. Phys.* 39, 395 (1967).
- (8) - Wheeler and B. Bunsenger, *Physik Chem.* (Lindau Conference 1971), to be published.
- (9) - I. D. Noble and M. Bloom, *Phys. Rev. Letters* 14, 250 (1965); M. Da Paz, *Phys. Rev. Letters* 20, 183 (1968); N. J. Trappeniers and P. H. Oosting, *Phys. Letters* 23, 445 (1966).
- (10) - I. R. Krichevskii, N. E. Kazanova and L. R. Lifshitz, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 141, 397 (1961).
- (11) - P. Carelli, I. Modena and F. P. Ricci, *Phys. Letters* 36 A, 261 (1971).
- (12) - Schmidt, *Critical Phenomena* (M. S. Green and J. V. Sengers eds.) (NBS Misc. Publ. 273), pag. 13.
- (13) - R. Zwauzig, *Phys. Rev.* 129, 486 (1963).
- (14) - H. J. M. Hanley, R. D. McCarty and J. V. Sengers; *J. Chem. Phys.* 50, 857 (1969).
- (15) - J. S. Anderson and K. Saddington, *J. Chem. Soc.* 5, 381 (1949).

22.

- (16) - Tipo 118 MC della Rosemount Engineering Co.
- (17) - Termoregolatore per bagno di elio costruito nel gruppo Criogenico dei LNF.
- (18) - J. V. Sengers, Varenna Lectures on Critical Phenomena (M. S. Green ed.) (Academic Press, in press).
- (19) - G.K. White, Experimental Techniques in Low Temperatures Physics (Oxford, 1959) cap. VII.
- (20) - Tipo 118 G della Rosemount Engineering Co.
- (21) - F. Hathix and W.E. Roesch, Radiation Dosimetry (Academic Press, 1966), Vol. II.
- (22) - Ref. 1, Cap. II.
- (23) - W. Jost, Diffusion in solids, liquids, gases (Academic Press, 1952).
- (24) - L. Durbin e R. Kobayashi, J. Chem. Phys. 37, 1643 (1962).
- (25) - P. Carelli, I. Modena and F. P. Ricci, Self-diffusion in K_r at intermediate densities, in corso di pubblicazione.