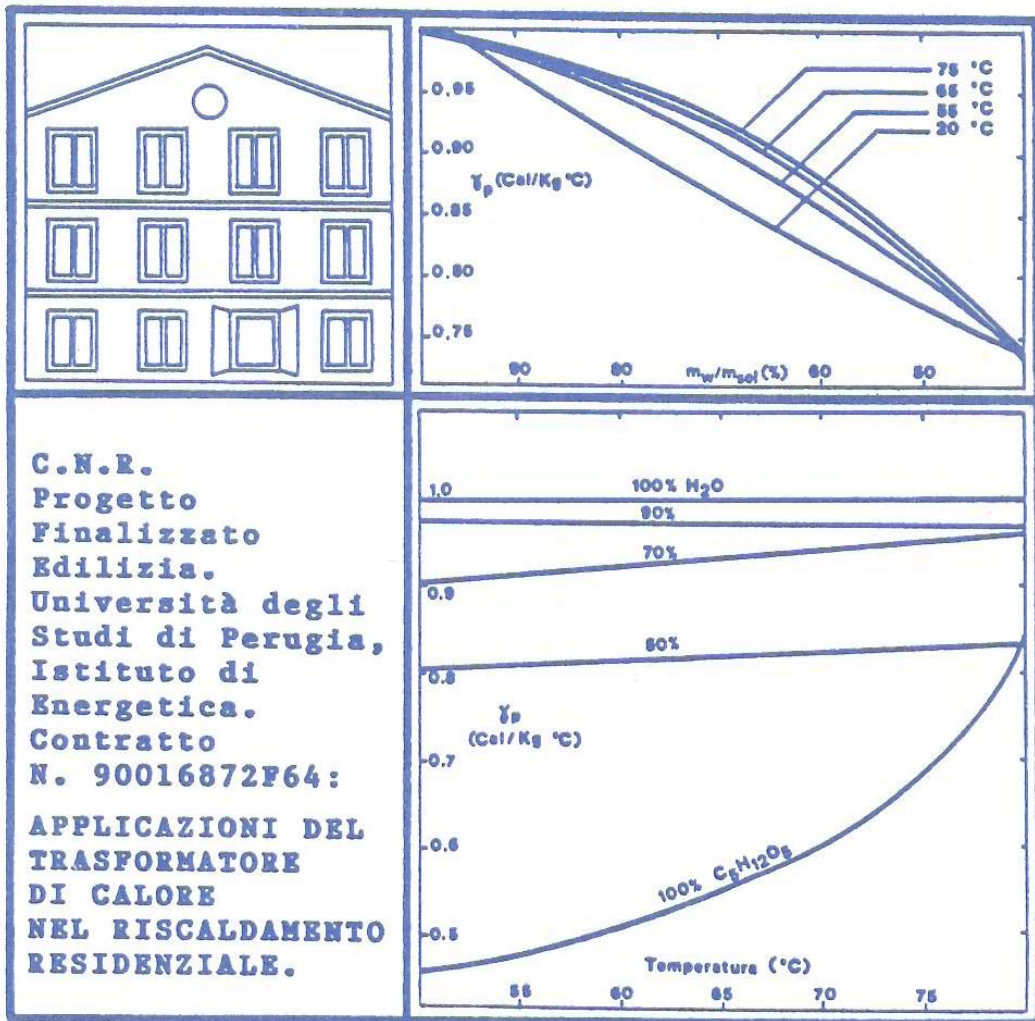


ALCUNE PROPRIETA' TERMOFISICHE  
DELLE SOLUZIONI DI ACQUA E  
XILITOLO.

Francesco Asdrubali,  
Cinzia Buratti,  
Franco Cotana,  
Mauro Felli.



C.N.R. Progetto Finalizzato Edilizia  
direttore: prof. ing. Claudio Cerruti  
Università degli Studi di Perugia.  
Istituto di Energetica.  
direttore: prof. ing. Raffaele Balli

Contratto N. 9001687LF64

Ricerca:

APPLICAZIONI DEL TRASFORMATORE  
DI CALORE NEL RISCALDAMENTO  
RESIDENZIALE.

responsabile scientifico:  
prof. ing. Mauro Felli

Rapporto N. 2

ALCUNE PROPRIETA' TERMOFISICHE  
DELLE SOLUZIONI DI ACQUA E  
XILITOLO.

Autori:

Francesco Asdrubali

Cinzia Buratti

Franco Cotana

Mauro Felli

## **1. Introduzione.**

Nell'ambito di un programma di ricerca attualmente in corso presso l'Istituto di Energetica dell'Università di Perugia, con il supporto del Progetto Finalizzato Edilizia, si è intrapresa una campagna di misure atta a valutare le proprietà termofisiche delle soluzioni Acqua-Xilitolo, in vista di un loro possibile impiego nei trasformatori di calore. Considerazioni di carattere termodinamico hanno successivamente condotto ad escludere detto impiego, come viene illustrato in un'altra memoria [1]; resta tuttavia, a documentazione del lavoro svolto, il contributo, modesto ma significativo, alla conoscenza delle proprietà termofisiche di questo particolare fluido, del quale non risultano disponibili, nella Letteratura specializzata, i dati sperimentali qui determinati.

Le proprietà termofisiche oggetto di misura sono quelle che principalmente influenzano le prestazioni del trasformatore di calore, ed a tale

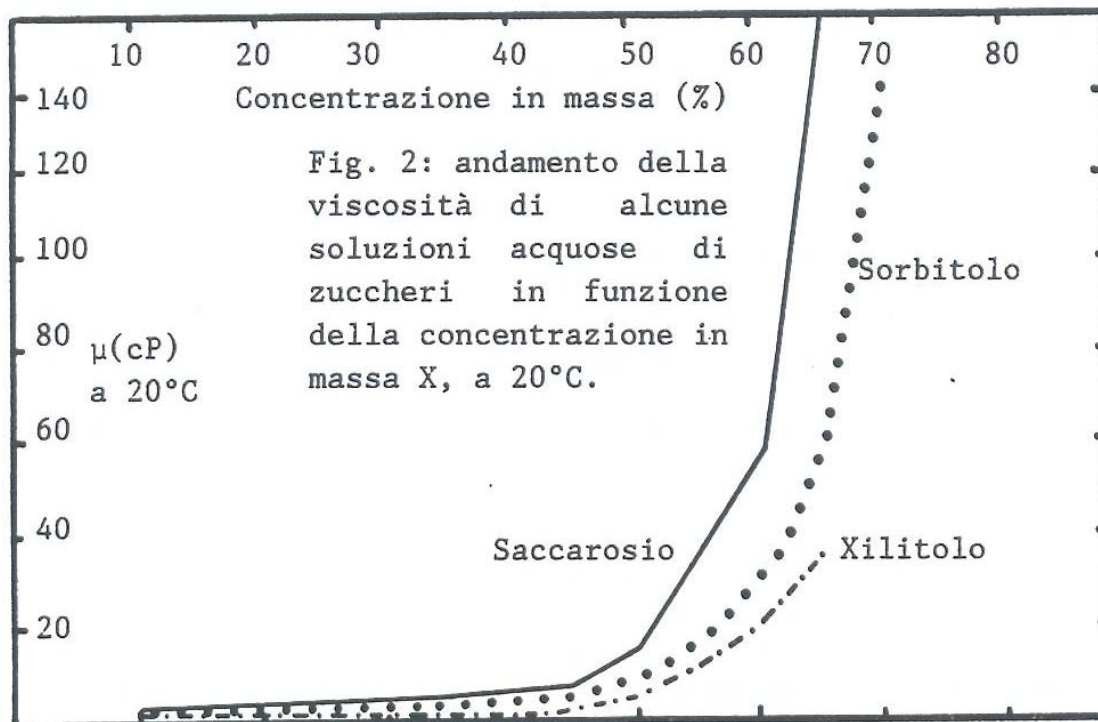
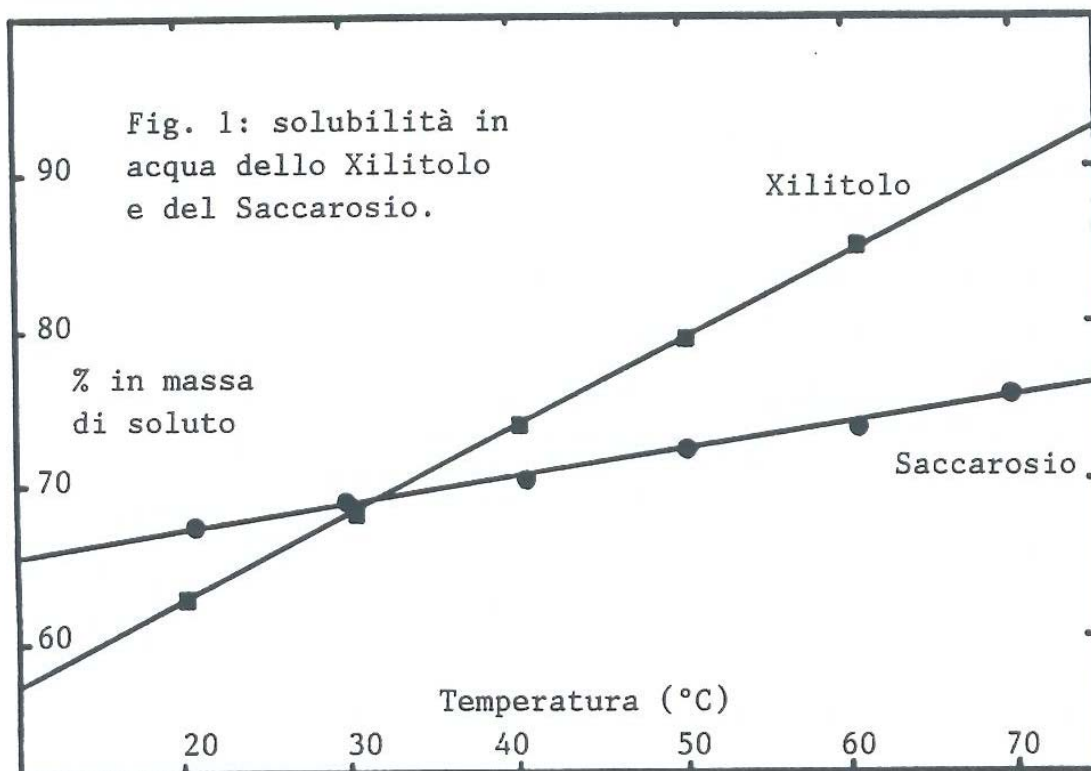
scopo l'indagine può considerarsi completa. Meno soddisfacente invece il giudizio complessivo, ove si consideri il presente lavoro quale contributo alla conoscenza di base delle proprietà della sostanza citata, dal momento che mancano, ad esempio, le misure di conducibilità termica e di calore di soluzione. Quest'ultima grandezza era in verità compresa nel programma iniziale di ricerca; successivamente tuttavia, dato che le misure di tensione di vapore e di calore specifico sono state sufficienti ad escludere l'impiego della soluzione Acqua-Xilitolo nel trasformatore di calore, al quale detta ricerca è finalizzata, si è ritenuto poco significativo effettuare il completamento di detto programma.

Le misure sono state eseguite nel laboratorio di Fisica Tecnica dell'Università di Perugia. Per le misure di calore specifico si è utilizzato un calorimetro a flusso termico differenziale di tipo Calvet, di costruzione Setaram, modello C 80 [2]; per la preparazione delle soluzioni e per le misure P-T-X si sono utilizzate apparecchiature di concezione originale e disponibili da precedenti esperienze [2], [3]; infine le misure di viscosità cinematica sono state effettuate per mezzo di un viscosimetro capillare a caduta libera del tipo Ubbelohde [2].

## 2. Caratteristiche dello Xilitolo.

Lo Xilitolo (formula empirica:  $C_5H_{12}O_5$ ) è un polialcool con 5 atomi di carbonio, o pentitolo, presente in natura in molti frutti, bacche e vegetali, come evidenzia la tabella 1; si può notare tuttavia che, anche laddove la quantità di Xilitolo presente è massima ("prunus domestica"), essa non supera l'1% del peso secco. Per la produzione su vasta scala, pertanto, si preferisce estrarre lo Xilitolo dalla emicellulosa presente ad esempio nelle piante d'alto fusto; il suo interesse commerciale risiede nell'impiego come sostituto dello zucchero: è infatti dolce (a temperatura ambiente circa quanto il Saccarosio) ed inoltre, se ingerito in forma solida, dà freschezza per effetto del suo calore di soluzione negativo (36,6 Kcal/Kg, il più elevato degli zuccheri).

La caratteristica principale dello Xilitolo è senza dubbio la sua resistenza alla fermentazione: la maggior parte dei microorganismi (muffe, lieviti, batteri), che causano la fermentazione nei cibi, è in grado di metabolizzare solo le convenzionali strutture a 6 atomi di carbonio, mentre lo Xilitolo ne presenta 5. Quanto detto vale anche per i batteri cariogeni della cavità orale umana; ne segue che lo Xilitolo è l'unico dolcificante naturale, che si conosca attualmente, dimostratosi non cariogeno nel corso di prove cliniche a lungo termine e per tale



Tab. 1: Presenza dello Xilitolo in vari tipi di frutta e verdura (da [5]).

Specie	Xilitolo (mg/100 g)
Banana ( <i>Musa sapientum</i> )	21
Ribes ( <i>Rubus idaeus</i> )	268
Fragola ( <i>Fragaria</i> )	362
Prugna ( <i>Prunus domestica</i> )	935
Carota ( <i>Daucus carota</i> )	86.5
Indivia ( <i>Cichorium endivia</i> )	258
Cipolla ( <i>Allium cepa</i> )	89
Lattuga ( <i>Lactuca sativa</i> )	131
Cavolfiore ( <i>Brassica oleracea</i> )	300
Spinaci ( <i>Spinacia oleracea</i> )	107
Funghi ( <i>Boletus edulis</i> )	128

Tab. 2: Igroscopicità e contenuto di umidità di equilibrio dello Xilitolo (da [5]).

T(°C)	u.r.(%)	Assorbimento di umidità (%) dello Xilitolo con stoccaggio di:		
		1 giorno	2 giorni	6 giorni
23	76	0.04	0.118	0.308
	86	3.8	7.64	25.20
	92	21.7	37.7	92.34
37	45		4 giorni	
	55		0.048	
	63		0.054	
			0.54	

Tab. 3: Proprietà chimico-fisiche dello Xilitolo e del Saccarosio (da [5]).		
Proprietà	Xilitolo	Saccarosio
Punto di fusione (°C)	93-94.5	179-186
Punto di ebollizione (°C/760 mm Hg)	216	decompone
Densità (15°C)	1.5	1.59
Valore calorico (cal/g)	4.06	4.06
Fermentazione	no	si
Densità di soluzioni acquose (20°C)		
10%	1.03	1.04
20%	1.07	1.08
40%	1.15	1.18
60%	1.23	1.29
Calore di soluzione (cal/g)	-36.61	-4.34
Indice di rifrazione (25°C)		
10%	1.3471	1.3475
20%	1.3620	1.3634
30%	1.3779	1.3806
40%	1.3951	1.3991
50%	1.4132	1.4194

motivo, negli ultimi anni, è stato sempre più utilizzato dall'industria alimentare. Un'altra proprietà caratteristica dello Xilitolo è quella di mantenersi chimicamente inalterato, al crescere della temperatura e a pressione atmosferica, fino a circa 210-215°C, senza cioè "caramellarsi", a differenza di altri zuccheri.

Per quanto riguarda le proprietà chimico-fisiche e termofisiche dello Xilitolo puro, è stato

possibile trarre dalla letteratura, [4], [5] dati riguardanti la sua solubilità in acqua (fig. 1), igroscopicità (Tab. 2), viscosità in soluzioni acquose sature (fig. 2) ed altre proprietà riportate in Tab. 3. Per le proprietà delle soluzioni acquose dello Xilitolo, invece, non sono disponibili informazioni significative; si è pertanto ritenuto opportuno effettuare una campagna di misure atte a determinare sperimentalmente alcune proprietà termofisiche di dette soluzioni.

### **3. Preparazione delle soluzioni.**

Le soluzioni, nelle volute concentrazioni, sono state preparate a partire da un unico lotto di Xilitolo (Lotto n. H1250899 prodotto dalla Suomen Xyrofin-Finlandia) e di acqua distillata ed in quantità sufficiente per l'effettuazione di misure di tensione di vapore, calore specifico e viscosità cinematica. Tale procedura è stata seguita, oltre che per ragioni di comodità, anche al fine di conferire omogeneità alle soluzioni da impiegare nelle diverse operazioni di misura.

La preparazione delle soluzioni è stata effettuata mediante una doppia pesata del solvente (acqua distillata) e del soluto (Xilitolo) nei rapporti in massa voluti, eseguita con una bilancia di precisione; i due componenti sono stati quindi mescolati all'interno di una ampolla di vetro.

Nel corso delle prove si è constatato che la soluzione non si mantiene stabile nel tempo ma favorisce, a temperatura ambiente ed in presenza di luce, l'accrescimento di sostanze organiche. Le ampolle contenenti le soluzioni sono state pertanto sigillate e conservate all'interno di un armadio chiuso.

#### 4. Misure di tensione di vapore.

L'apparecchiatura utilizzata per le misure P-T-X è stata già descritta in precedenti lavori [2, 3]; un suo schema semplificato è disegnato in fig. 3. La soluzione, preparata nella voluta concentrazione, viene collocata all'interno della sezione di prova "a", la quale è fissata ad un supporto che la connette alla pompa da vuoto, allo strumento per la misura della pressione e alla termoresistenza; il collegamento viene effettuato in modo da garantire la necessaria tenuta per il vuoto.

Inizialmente il rubinetto "r" è aperto: azionando la pompa da vuoto "f" si effettua l'evacuazione dell'aria nella sezione di prova ed il degasaggio della soluzione; a questo punto, chiuso il rubinetto "r", si iniziano le misure. Fissato un valore di temperatura nella camera climatica, si attende che vengano raggiunte le condizioni di

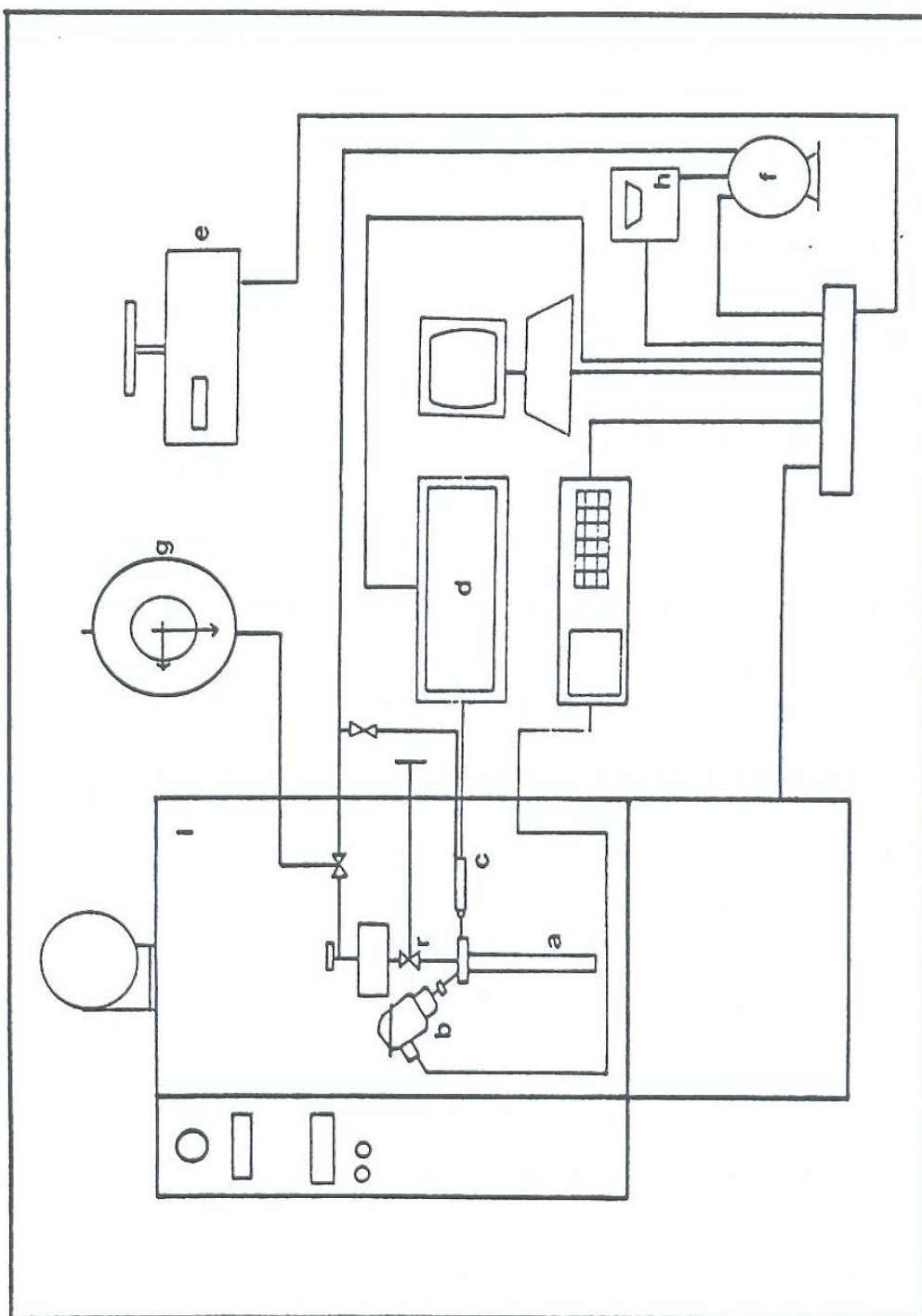


Fig. 3: Schema semplificato dell'apparecchiatura per le misure di tensione di vapore. a: sezione di prova; b: termoresistenza; c: trasduttore di pressione; d: amplificatore-trasmittitore; e: bilancia di precisione; f: pompa da vuoto; g: manometro meccanico; h: manometro da vuoto; i: camera climatica.

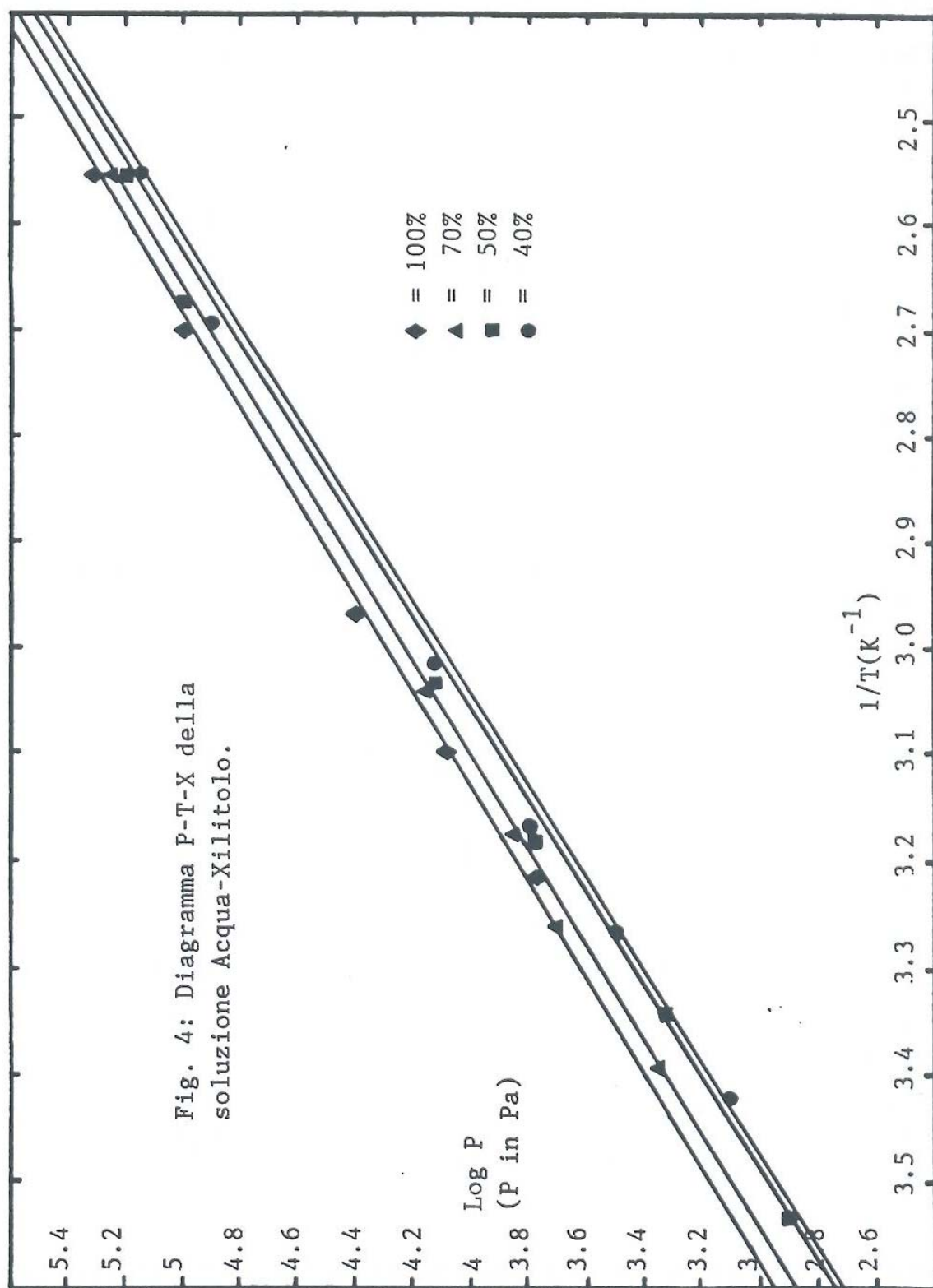
equilibrio all'interno della sezione di prova; è di solito richiesto un tempo di circa tre ore. Le condizioni di equilibrio si ritengono raggiunte quando le variazioni dei valori di temperatura e pressione, in un tempo di 10 minuti primi, sono inferiori agli errori di lettura di tali grandezze. In queste condizioni si rilevano contemporaneamente temperatura e pressione; prima di introdurre il nuovo campione, la sezione di prova viene accuratamente lavata con acqua distillata ed asciugata, dapprima manualmente, poi riscaldandola a secco all'interno della camera climatica.

Le soluzioni esaminate sono state:  $X = 70\%$ ,  $X = 50\%$ ,  $X = 40\%$ ; per ciascuna di esse sono stati rilevati 7 punti sperimentali; per l'acqua pura ( $X = 100\%$ ) ne sono stati invece rilevati 5. Il campo di temperature indagato va da  $20^\circ$  a  $150^\circ\text{C}$ ; il campo di pressioni corrispondente va da 10 a 4600 mbar; per le misure di pressione tra 10 e 150 mbar si è utilizzato il manometro meccanico "g", mentre per le rimanenti misure si è utilizzato il trasduttore di pressione "c".

I risultati ottenuti in corrispondenza delle varie concentrazioni della soluzione sono riportati di seguito, nella tabella 4; essi sono stati elaborati mediante un programma di calcolo che consente di interpolare una serie di dati sperimentali con un polinomio di grado variabile.

Tab. 4: risultati delle misure di tensione di vapore della soluzione Acqua-Xilitolo al variare della temperatura.					
	T(°C)	P (mbar)		T (°C)	P (mbar)
	X = 100%	68.9 98.5 150 37.1 50.8		341 959 4650 46 128	X = 50%
	T(°C)	P (mbar)		T (°C)	P (mbar)
	X = 70%	21.5 33.7 42.3 55.6 98.8 119.0 145.3		23 49 74 144 926 1803 3770	X = 40%

Nel caso in esame si è utilizzato un polinomio di 1° grado, in modo da ottenere delle rette di regressione, una per ogni concentrazione della soluzione, nel piano  $1/T - \log P$ . Per quanto riguarda la retta relativa all'acqua pura, i dati sperimentali sono stati confrontati con quelli



disponibili in letteratura [7]: lo scostamento è trascurabile alle alte temperature (dell'ordine dell'1%) mentre è più rilevante alle basse temperature (circa il 9%); si è ritenuto opportuno utilizzare i dati della letteratura.

La fig. 4 mostra il diagramma PTX della soluzione Acqua-Xilitolo, ottenuto riunendo in un unico grafico le rette di regressione relative alle varie concentrazioni.

#### **5. Misure di calore specifico.**

Le misure di calore specifico sono state effettuate utilizzando un calorimetro a flusso termico differenziale di tipo Calvet, di costruzione Setaram, modello C80. L'apparecchiatura, già descritta in un precedente lavoro [2], è disegnata schematicamente in fig. 5; in essa si distinguono tre parti principali: un blocco calorimetrico, nel quale vengono posti i campioni in prova, un sistema di amplificazione dei segnali provenienti dal blocco, un sistema di rilevazione di tali segnali, con acquisizione ed elaborazione dei dati. All'interno del blocco calorimetrico sono presenti due celle, circondate ciascuna da una serie di termocoppie; il blocco è termostatato così che, quando la temperatura delle celle è diversa da quella del blocco calorimetrico ed esiste pertanto

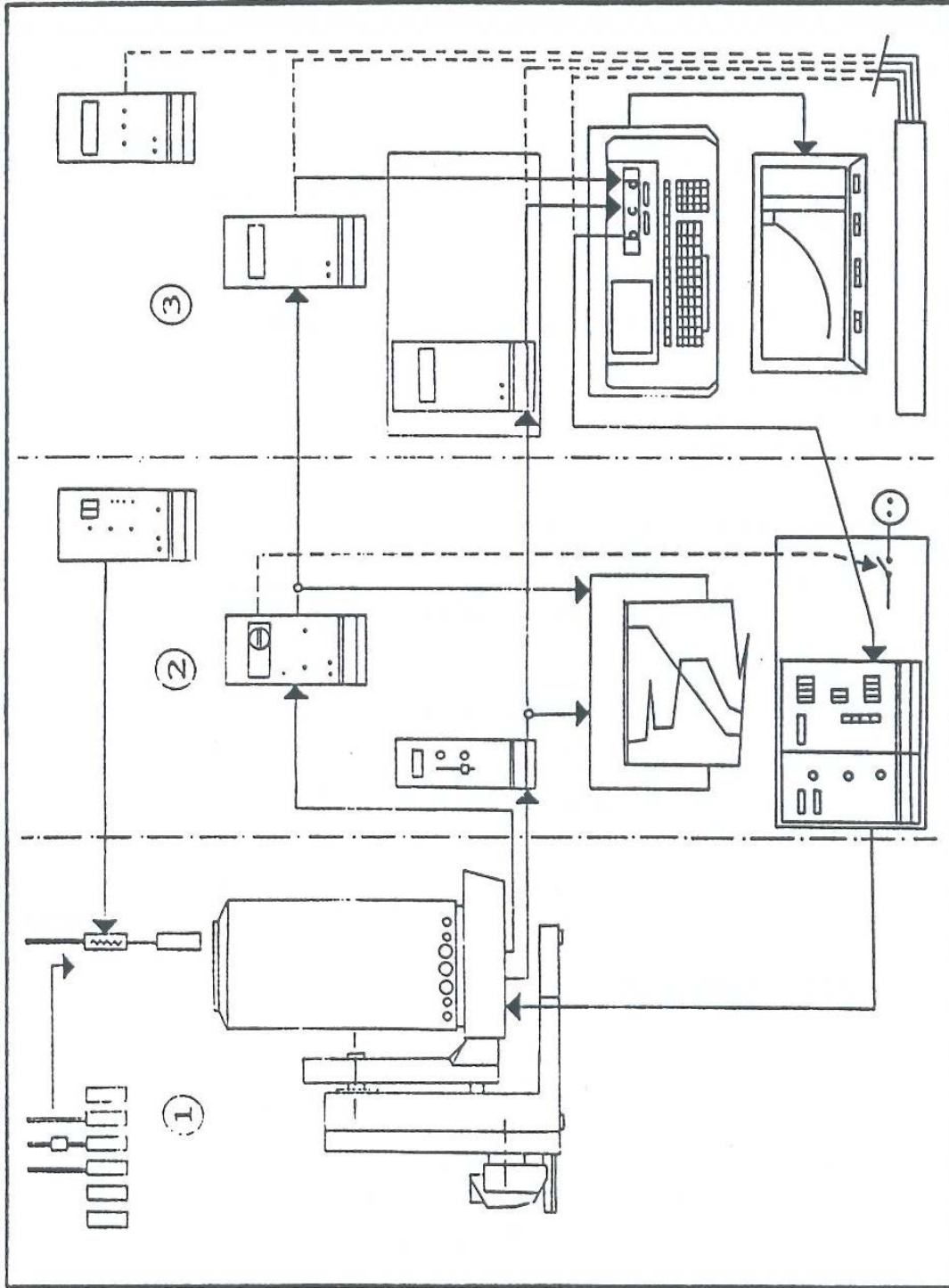
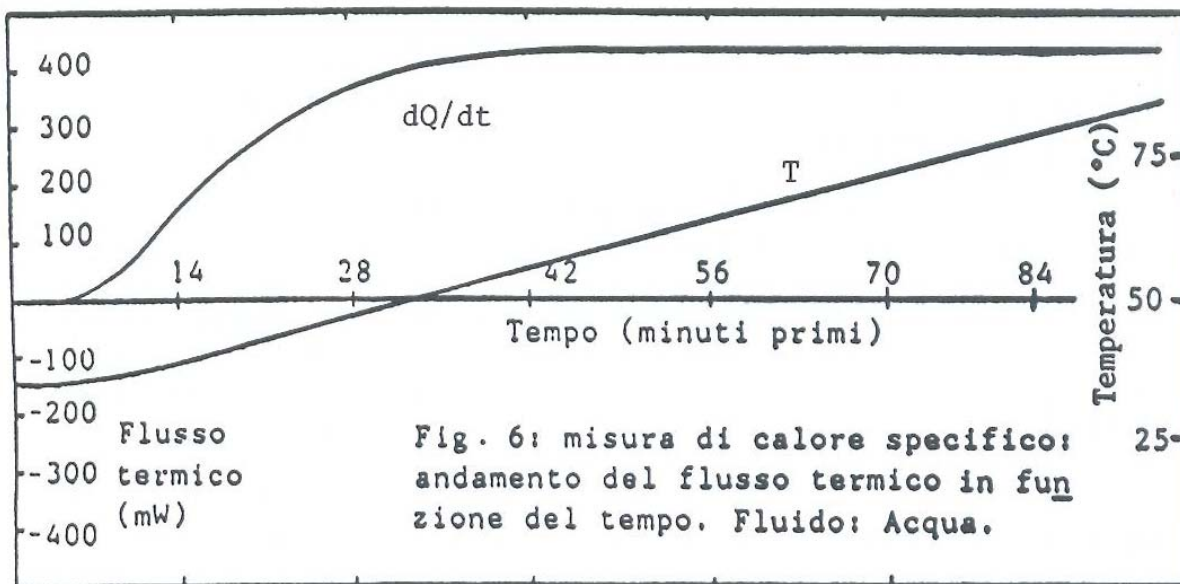


Fig. 5: Schema semplificato dell'apparecchiatura per le misure di calore specifico (da [2]). 1) blocco calorimetrico; 2) sistema di amplificazione; 3) sistema di acquisizione ed elaborazione dati.

un flusso di calore tra celle e blocco, nelle termocoppie si genera una f.e.m., che costituisce il "segnale calorimetrico". Questo è legato al flusso di calore attraverso una funzione della temperatura, (funzione di sensibilità), la quale si determina mediante l'operazione di calibrazione [2].

La misura di calore specifico deve essere preceduta da un'operazione detta prova a vuoto o "blank" [2], la quale consente di determinare il segnale calorimetrico a celle vuote, tenendo conto di eventuali dissimmetrie del sistema; tale segnale è memorizzato dal computer e sottratto, durante le misure di  $\gamma_p$ , al segnale calorimetrico rilevato in presenza del campione. Il calore specifico viene misurato introducendo all'interno del blocco calorimetrico le due celle, in una delle quali è posta una massa nota del campione in prova (5 gr.). Si imposta quindi una rampa termica tra due valori prefissati di temperatura (35-85°C), con un gradiente di temperatura noto (0,3° C/min). Raggiunto l'equilibrio termico alla temperatura minima impostata, ha inizio la prova: gli elementi riscaldanti presenti all'interno del blocco calorimetrico (resistenze elettriche) forniscono il calore necessario per incrementare (di 0,3° C/min) la temperatura del sistema (da 35°C a 85°C). Durante la prova il sistema di acquisizione dati rileva, istante per istante, il valore del segnale



calorimetrico che, come mostrato in fig. 6, dopo un breve transitorio iniziale, si mantiene pressochè costante. Il calcolo del calore specifico viene quindi effettuato per mezzo della relazione:

$$\gamma_p(T) = \frac{dQ/dt}{m dT/dt} \quad (1)$$

essendo:

$\gamma_p(T)$  = calore specifico alla temperatura T (KJ/KgK)

$dQ/dt$  = flusso di calore (mW)

$m$  = massa del campione (mg)

$dT/dt$  = gradiente di temperatura (°C/min).

Il flusso di calore è legato al segnale calorimetrico mediante la funzione di sensibilità, potendosi scrivere:

Tab. 5: Soluzione al 10% in peso di xilitolo: valori del calore specifico in funzione della temperatura.

Tempo	Temp.	cal. spec.	Tempo	Temp.	cal. spec.
1805	41.4	9299	6071	62.5	9767
1904	41.9	9365	6170	62.9	9765
2003	42.4	9426	6269	63.5	9761
2103	42.9	9476	6368	63.9	9761
2202	43.4	9524	6467	64.4	9758
2301	43.8	9564	6567	64.9	9758
2400	44.3	9601	6666	65.4	9755
2499	44.8	9630	6765	65.9	9752
2599	45.3	9656	6864	66.4	9744
2698	45.8	9678	6963	66.9	9737
2797	46.3	9694	7063	67.4	9731
2896	46.8	9702	7162	67.8	9731
2995	47.3	9707	7261	68.3	9733
3095	47.7	9711	7360	68.8	9737
3194	48.2	9719	7459	69.3	9746
3293	48.7	9730	7559	69.8	9748
3392	49.2	9740	7658	70.3	9750
3491	49.7	9748	7757	70.8	9752
3591	50.2	9753	7856	71.3	9752
3690	50.7	9756	7955	71.8	9751
3789	51.2	9760	8055	72.3	9750
3888	51.7	9763	8154	72.8	9747
3987	52.2	9767	8253	73.3	9747
4087	52.7	9770	8352	73.8	9746
4186	53.1	9771	8451	74.3	9746
4285	53.6	9772	8551	74.7	9748
4384	54.1	9773	8650	75.2	9750
4483	54.6	9774	8749	75.7	9749
4583	55.1	9772	8848	76.2	9739
4682	55.6	9769	8947	76.7	9731
4781	56.1	9766	9047	77.2	9727
4880	56.6	9759	9146	77.7	9725
4979	57.1	9757	9245	78.2	9723
5079	57.5	9754	9344	78.7	9726
5178	58.0	9755	9443	79.2	9722
5277	58.5	9760	9543	79.7	9720
5376	59.0	9762	9642	80.2	9722
5475	59.5	9767	9741	80.7	9723
5575	60.0	9769	9840	81.1	9724
5674	60.5	9772	9939	81.6	9723
5773	61.0	9772	10039	82.1	9720
5872	61.5	9771	10138	82.6	9722
5971	62.0	9770			

$$q = \frac{dQ}{dt} = \frac{F(t)}{S(T)} \quad (2)$$

essendo:

F(t) = segnale calorimetrico ( $\mu V$ )

t = tempo (s)

S(T) = sensibilità ( $\mu V/mW$ )

T = temperatura ( $^{\circ}C$ )

q = flusso termico

Sostituendo la (2) nella (1) si ottiene, per il calore specifico, la seguente espressione:

$$\gamma_p(T) = \frac{F(t)}{m S(T) \frac{dT}{dt}} \quad (3)$$

Tutte le grandezze che compaiono nella (3) sono note e si può quindi calcolare il valore di  $\gamma_p$ . I dati sperimentali sono immessi con continuità nel sistema di elaborazione il quale, utilizzando le formule menzionate, fornisce direttamente l'andamento del calore specifico in funzione della temperatura in forma grafica oppure numerica; a titolo di esempio, si sono riportati in tab. 5 i risultati del tabulato in uscita dal sistema di elaborazione per la soluzione al 10% di Xilitolo.

Il calore specifico della soluzione Acqua-Xilitolo è stato determinato con riferimento alle concentrazioni 100%, 90%, 70%, 50%, 0% (% in peso di acqua); i risultati ottenuti sono riportati nelle figg. 7 e 8, le quali mostrano due modi correnti di

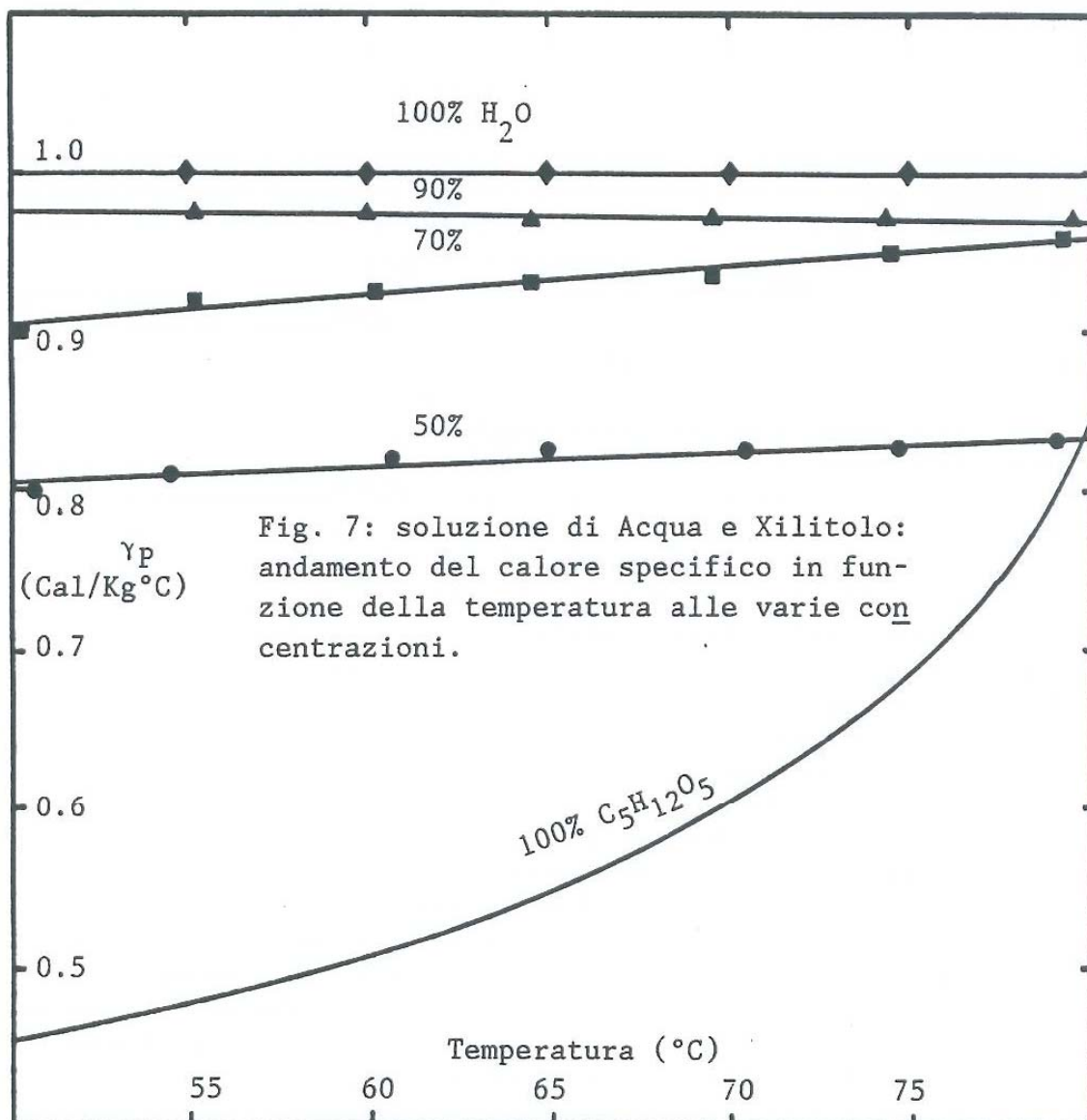


Fig. 7: soluzione di Acqua e Xilitolo: andamento del calore specifico in funzione della temperatura alle varie concentrazioni.

leggere i dati del calore specifico di una soluzione: in fig. 7 è riportato il calore specifico in funzione della temperatura, per diversi valori

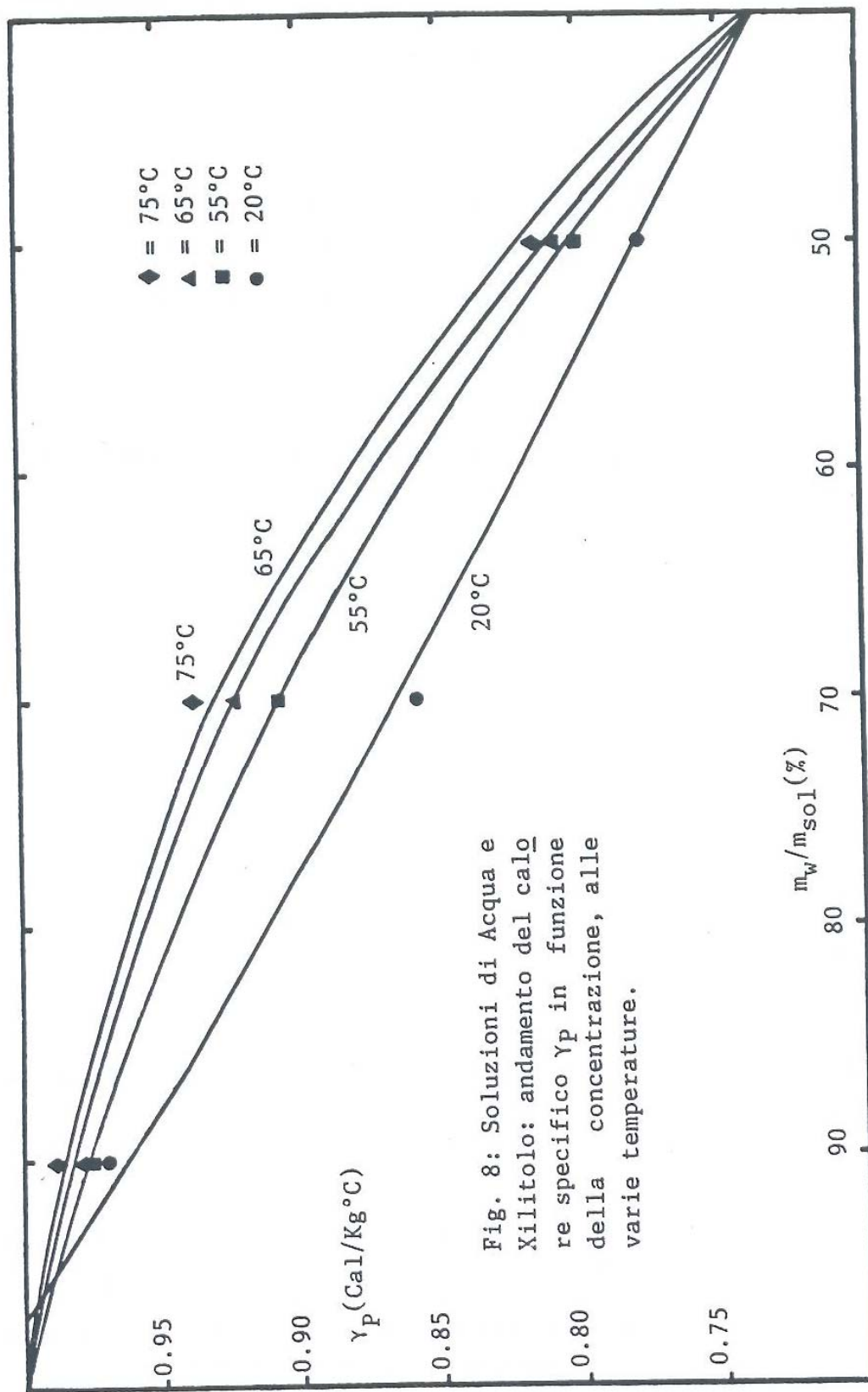


Fig. 8: Soluzioni di Acqua e Xilitolo: andamento del calore specifico  $\gamma_p$  in funzione della concentrazione, alle varie temperature.

della concentrazione, mentre in fig. 8 è riportato il calore specifico in funzione della concentrazione, per diversi valori della temperatura. Il calore specifico delle soluzioni aumenta moderatamente con la temperatura; fa eccezione lo Xilitolo puro, per il quale l'incremento è più marcato, soprattutto a partire da 60-65°C, in quanto la sostanza si sta avvicinando al proprio punto di fusione (92-96°C).

#### **6. Misure di viscosità cinematica.**

Le misure di viscosità cinematica sono state effettuate utilizzando un viscosimetro capillare a caduta libera del tipo Ubbelohde, disegnato schematicamente in fig. 9. I viscosimetri di questo tipo sono costituiti da un capillare, all'interno del quale viene fatto defluire il fluido; si possono utilizzare capillari aventi sezioni di area variabile: si adottano, ovviamente, sezioni di area crescente all'aumentare della viscosità del fluido da sperimentare. Nel caso in esame, la scelta della sezione più opportuna si è basata sulle indicazioni disponibili in letteratura [4], [5] per la viscosità cinematica delle soluzioni acquose dello Xilitolo.

Al fine di controllare il valore della temperatura di misura, il viscosimetro è stato inserito all'interno della camera climatica; per

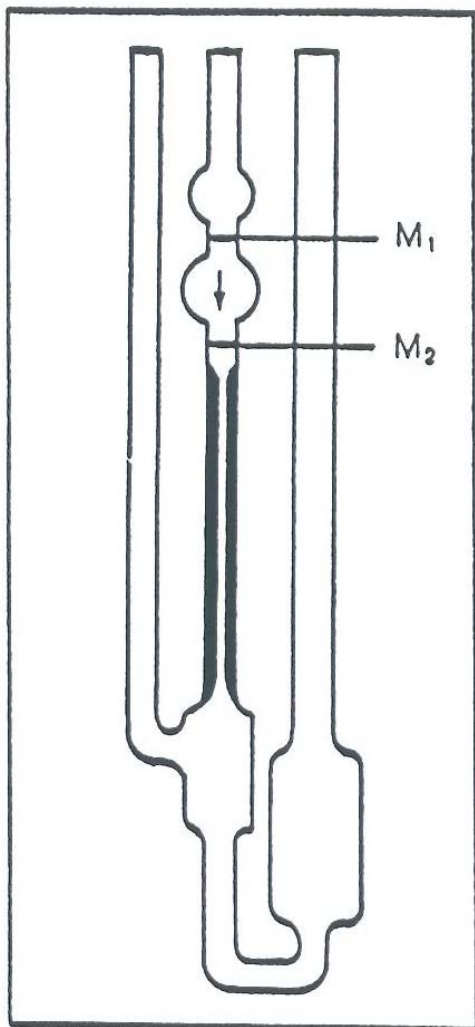


Fig. 9: disegno schematico di un viscosimetro di tipo Ubbelohde (da [6]).

garantirne la verticalità, esso è stato fissato alla estremità superiore ad un ripiano della camera ed all'estremità inferiore ad un blocco di acciaio del peso di 3 Kg. Dopo aver inserito nel viscosimetro la quantità di soluzione necessaria per la misura, si è fissato il valore della temperatura della camera climatica e si è atteso il raggiungimento dell'equilibrio termico; l'umidità relativa è stata mantenuta pari al massimo valore raggiungibile nella camera climatica (-99%), per limitare al massimo l'evaporazione della soluzione. In queste condizioni, il valore della viscosità cinematica  $\nu$  si può ottenere

moltiplicando il tempo  $t$  che intercorre fra il passaggio del pelo libero della soluzione attraverso la linea di fede  $M_1$  ed attraverso la linea di fede  $M_2$  (vedere fig. 9) per la costante  $K$  dello strumento, la quale, nel caso in esame, è pari a 0,0999. Ogni misura è stata ripetuta 3 volte

Tab. 6: Misura della viscosità cinematica delle soluzioni Acqua-Xilitolo con viscosimetro Ubbelohde. T = temperatura (°C); t = tempo di caduta (sec); $\nu$ = viscosità cinematica (centiStokes).							
	T(°C)	t (sec)	$\nu$ (cStk)		T(°C)	t(sec)	$\nu$ (cStk)
X = 100%	6	15,31	1,530	X = 50%	15	91,50	9,141
	10	13,60	1,359		25	59,35	5,929
	15	11,85	1,184		40	35,60	3,556
	20	10,45	1,044		55	23,85	2,383
	25	9,30	0,929		70	17,8	1,779
	30	8,32	0,831				
	T(°C)	t (sec)	$\nu$ (cStk)		T(°C)	t(sec)	$\nu$ (cStk)
X = 70%	6	40,02	4,000	X = 30%	10	360,43	36,000
	10	34,44	3,441		20	199,43	19,920
	20	25,47	2,544		35	98,50	9,840
	26,6	21,55	2,153		50	56,40	5,634
	44,0	14,70	1,469		65	36,28	3,624
	54,0	12,87	1,286		80	26,18	2,616
	70,0	10,50	1,049				

e si è poi assunto come valore finale la media aritmetica delle 3 misure; le prove che hanno fornito valori con scarto superiore al 5% rispetto alle altre sono state ripetute. Le concentrazioni prese in esame sono state X = 100%, X = 70%, X = 50% e X = 30%; per ciascuna di esse sono stati rilevati almeno 5 punti sperimentali, come mostrato

nella tabella 6. I dati così ottenuti sono stati interpolati, per ciascuna concentrazione, mediante un polinomio di 4° grado; nella fig. 10 è riportato l'andamento della viscosità della soluzione  $H_2O-C_5H_{12}O_5$  in funzione della temperatura, alle varie concentrazioni.

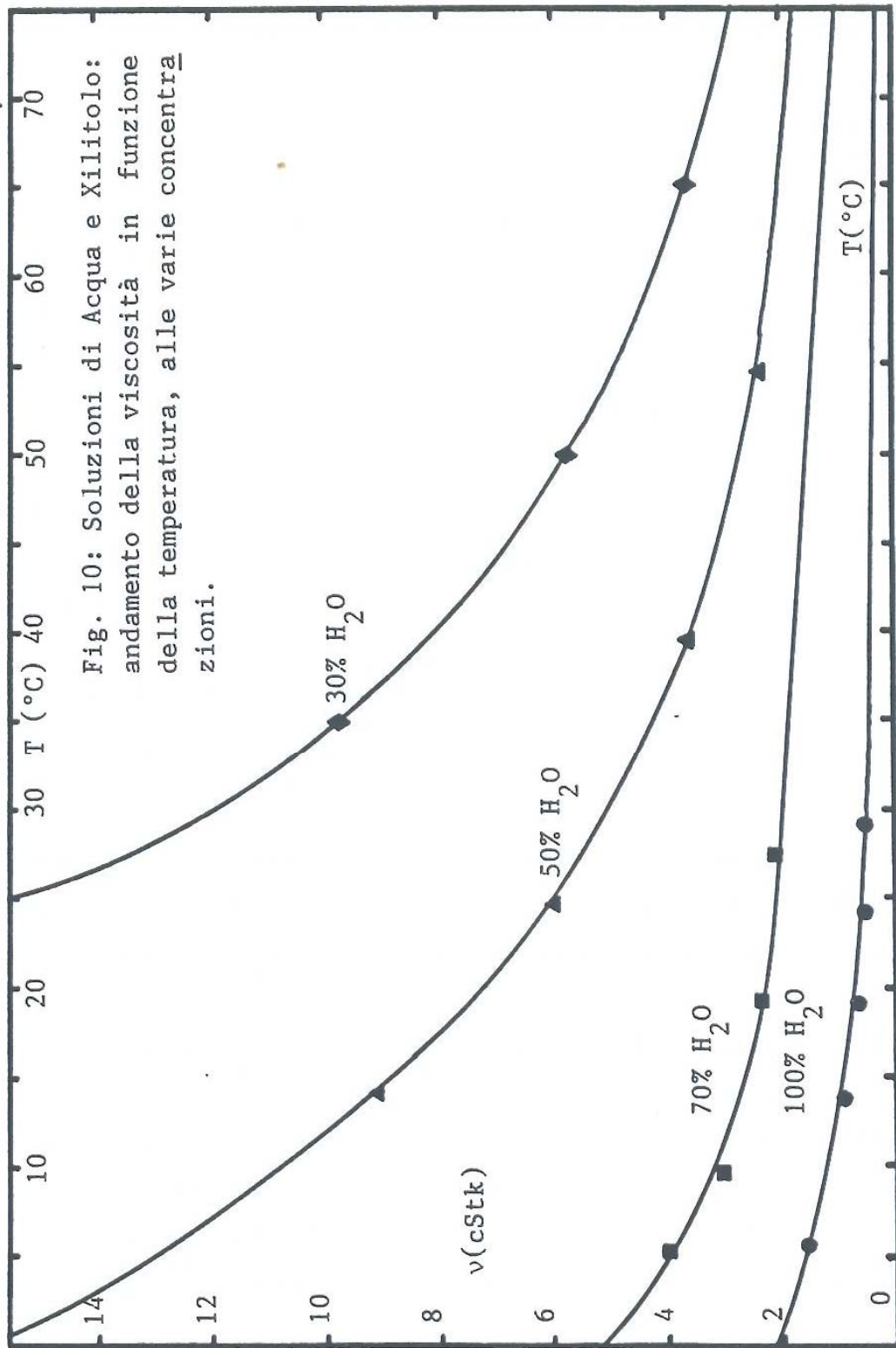
## **7. Errori di misura.**

### **7.1. MISURE PTX.**

Nella valutazione degli errori relativi alle misure PTX intervengono gli errori sulle misure di temperatura, pressione e concentrazione.

Per l'errore di misura sulla temperatura, si ha che la precisione della termoresistenza è migliore di  $\pm 0.04$  °C; l'errore introdotto dallo strumento di lettura è minore di  $\pm 0.005$  °C, per cui in definitiva si può ritenere che l'errore sulla misura della temperatura sia inferiore a  $\pm 0.05$ °C.

Nelle misure di pressione, si ha che gli spostamenti dello zero e della sensibilità del trasduttore, causati dalla variazione di temperatura, non influenzano la misura, in quanto, trattandosi di errori sistematici noti, se ne tiene conto mediante un programma di calcolo. Tale programma effettua una compensazione della misura, tenendo conto della retta che rappresenta il legame



lineare tra il segnale elettrico inviato dal trasduttore e la pressione. Nel campo 0-5000 mbar, pertanto, l'errore di misura sulla pressione coincide con quello dovuto ad isteresi e non linearità del trasduttore e con quello dovuto alla risoluzione del convertitore analogico-digitale dell'indicatore. Il primo è minore di  $\pm 2.5$  mbar nel campo 0-5000 mbar; il secondo, essendo il convertitore a 14 bit, è inferiore a 0.3 mbar (ottenuti dividendo in  $2^{14}$  intervalli discreti il campo di pressioni in esame). Poichè le misure più piccole effettuate con il trasduttore sono dell'ordine di 800 mbar, l'errore relativo massimo risulta essere inferiore a  $\pm 0.35\%$ . Nel campo di pressioni da 0 a 1000 mbar, invece, l'errore sulle misure di pressione coincide con quello introdotto dal manometro meccanico, la cui accuratezza è pari allo 0.3% f.s.

Anche la concentrazione del campione di fluido è soggetta ad un errore di misura, dovuto sia agli errori di pesata, sia alla presenza di un volume libero sopra la sezione di prova, che viene ad essere riempito dal vapore di refrigerante, la cui concentrazione in fase liquida, pertanto, diminuisce rispetto a quella iniziale. L'errore assoluto di pesata è pari alla precisione della bilancia e cioè inferiore a  $\pm 0.05$  gr; poichè le modalità di preparazione delle soluzioni prevedono una prima pesata del solo recipiente, una seconda pesata del

contenitore con il soluto ed una terza pesata con la soluzione, gli errori assoluti sui pesi risultano di  $\pm 0.1$  g sul solvente e  $\pm 0.1$  g sul soluto. Tenendo presente che i pesi delle soluzioni preparate sono di alcune centinaia di g, l'errore relativo risulta essere sempre inferiore allo 0.1%.

Della presenza del volume libero sopra la sezione di prova si è tenuto conto in sede di calcolo, considerando che solo l'acqua sia presente in fase vapore e che a questa sia applicabile la legge dei gas perfetti. La massa di vapore è stata così sottratta alla massa iniziale d'acqua nel calcolo della concentrazione effettiva.

## 7.2. MISURE DI CALORE SPECIFICO

L'errore di misura sul calore specifico è legato agli errori sulla massa del campione in prova, sulla temperatura e sul flusso termico. Per quanto riguarda i primi due, valgono le stesse considerazioni svolte nel paragrafo precedente, essendo la bilancia la stessa ed il sistema di misura della temperatura perfettamente analogo. L'errore commesso nella misura del flusso termico è dovuto a:

- errore sulla determinazione della curva di calibrazione;
- errore sulla misura della f.e.m. generata dalle termocoppie;
- approssimazioni di calcolo.

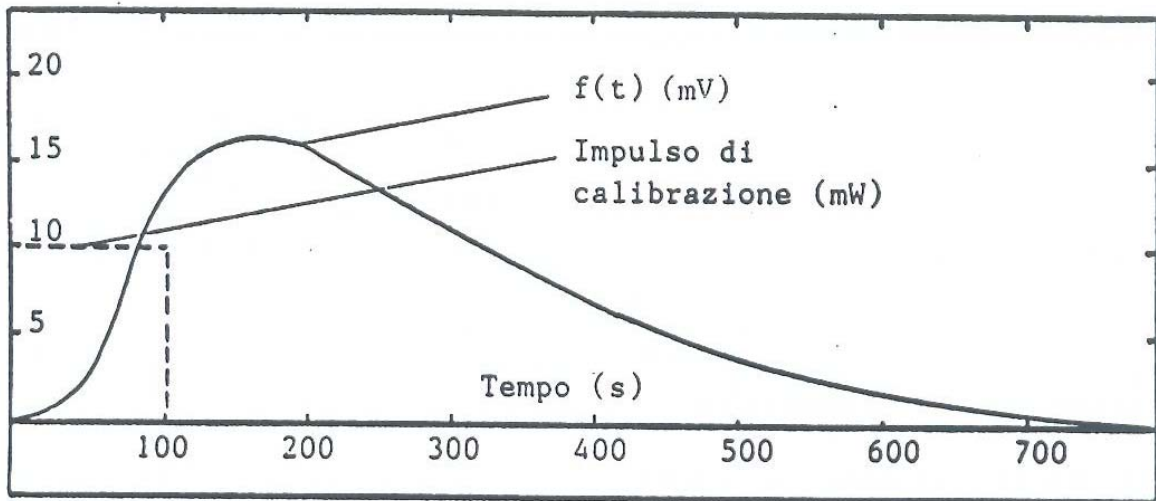


Fig. 11: Curva di calibrazione: andamento del segnale calorimetrico  $f(t)$  in funzione del tempo.

L'errore nella determinazione della curva di calibrazione è dovuto all'errore sulla misura della potenza dell'impulso di calibrazione, all'errore del sistema di misura della f.e.m., all'errore di integrazione numerica ed infine all'errore di interpolazione della curva di regressione. Gli errori introdotti dal sistema di misura della f.e.m. generata dalle termocoppie sono stati valutati confrontando le misure della f.e.m., effettuate con un voltmetro calibratore digitale Fluke 5700A (risoluzione 10 nV), con i valori letti nello strumento. Per i valori di amplificazione utilizzati, l'errore assoluto è risultato inferiore a  $\pm 1 \mu\text{V}$  nel campo di normale impiego da 0.1 a 70 mV. L'impulso di calibrazione è stato valutato misurando contemporaneamente tensione e corrente

erogata dal generatore (unità di calibrazione). Lo scostamento dal valore nominale di 10 mW è risultato essere inferiore a +/- 0.05 mW; essendo la durata dell'impulso pari a 100 secondi, l'errore assoluto sull'energia risulta essere inferiore a +/- 5 mJ.

L'errore introdotto dall'integrazione numerica è dello 0.01%, in quanto il programma di calcolo incrementa il passo di integrazione fin quando la differenza tra il risultato ottenuto e quello precedente non è inferiore appunto allo 0.01% dell'area totale. Tale area, pari a 6000 mVxsec, è quella sottesa dalla curva del segnale calorimetrico in conseguenza dell'impulso di calibrazione (vedi fig. 11). Nelle condizioni di prova ciò si traduce in un errore assoluto inferiore a +/-6  $\mu$ Vxsec. Essendo la durata del segnale in uscita pari a 1100 sec, la misura della f.e.m. introduce un ulteriore errore assoluto su detta area inferiore a +/- 1100  $\mu$ Vxsec; complessivamente, l'errore assoluto sull'area sottesa dal segnale di uscita è inferiore a +/-1106  $\mu$ Vxsec. La funzione di sensibilità, definita dalla relazione:

$$S(T) = \frac{1}{Q_t} \int_0^{\infty} f(t) dt \quad (4)$$

esprime il rapporto tra l'area  $A_u$  sottesa dal segnale calorimetrico,  $f(t)$  e l'area  $Q_t$  dell'impulso di calibrazione (fig. 11). In base alla teoria di propagazione degli errori (\*), l'errore assoluto

sulla sensibilità è esprimibile mediante la seguente relazione:

$$e_s = \frac{1}{Q_t^2} \sqrt{(A_u \times e_t)^2 + (Q_t \times e_u)^2} \quad (5)$$

dove:  $e_t$  (pari a +/-5 mJ) è l'errore sull'area  $Q_t$ ,  $e_u$  (+/- 1106  $\mu V \times sec$ ) è l'errore sull'area  $A_u$ . Il valore di  $e_s$  risulta inferiore a +/- 12.8  $\mu V/mW$ ; poichè il valore medio della sensibilità è pari a 2280  $\mu V/mW$ , si ha che l'errore relativo risulta mediamente pari all'1.13%.

Gli errori di approssimazione nel valutare la funzione di regressione della sensibilità possono ragionevolmente ritenersi compresi entro gli errori di misura della grandezza stessa, in quanto lo scostamento dei punti sperimentali è in ogni caso inferiore allo 0.3%. Essendo il flusso termico (espresso in mW) il rapporto tra il segnale calorimetrico (in  $\mu V$ ) e la sensibilità (in  $\mu V/mW$ ),

---

(\*) Date due grandezze  $x$  e  $y$ , sia  $z$  la grandezza definita da:  $z = x \cdot y$ ; il suo s.q.m. è dato da [8]:

$$\sigma_z = \sqrt{(\bar{x} \sigma_y)^2 + (\bar{y} \sigma_x)^2}$$

Analogamente, se  $z$  è definita da:  $z = x/y$ , si ha che:

$$\sigma_z = \frac{1}{\bar{y}^2} \sqrt{(\bar{x} \sigma_y)^2 + (\bar{y} \sigma_x)^2}$$

l'errore assoluto massimo commesso si può calcolare con una relazione analoga alla precedente e risulta essere pari a  $\pm 0.025$  mW.

L'errore finale sulla misura del calore specifico può essere valutato in base agli errori sulla misura della temperatura, del flusso termico e della massa. Tali errori, per quanto detto, risultano essere rispettivamente inferiori a  $\pm 0.05^\circ\text{C}$ ,  $\pm 0.025$  mW e  $\pm 0.1$  g; applicando la teoria di propagazione degli errori alla relazione (3), si ottiene un errore finale sulla misura del calore specifico inferiore a  $\pm 0.0361$  W/( $^\circ\text{C}$  g), ovvero  $\pm 0.0086$  cal/( $^\circ\text{C}$  g), contro un valore di  $0.005$  cal/( $^\circ\text{C}$  g) dichiarato dal costruttore del sistema. Nelle peggiori condizioni (minimo valore misurato pari a  $0.43$  cal/( $^\circ\text{C}$  g) si ha un errore relativo inferiore al 4%, mentre nelle migliori condizioni l'errore scende al di sotto del 2%.

### 7.3. MISURE DI VISCOSITA' CINEMATICA.

L'errore sulle misure di viscosità cinematica è imputabile all'errore sulla temperatura, all'errore introdotto dal viscosimetro ( $\pm 0.0001$  cStk/s) e a quello sul tempo, dovuto al tempo di reazione dell'operatore e valutabile in circa  $0.1$  s. L'errore sulla temperatura è pari al grado di uniformità che la temperatura stessa raggiunge all'interno della

camera climatica e che nel volume di prova utilizzato è inferiore a  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ .

L'errore sulla viscosità, essendo essa valutata come il prodotto della costante K dello strumento per il tempo t misurato, secondo quanto esposto precedentemente in nota (\*), può essere calcolato mediante la seguente relazione:

$$e_v = \frac{1}{K^2} \sqrt{(t e_k)^2 + (k e_t)^2} \quad (6)$$

Il suo valore risulta essere pari a  $\pm 0.01$  cStk. Nelle peggiori condizioni (minimo valore misurato pari a 0.831 cStk) l'errore relativo risulta minore dell'1.2%; nelle migliori condizioni (massimo valore misurato pari a 36 cStk), l'errore relativo risulta minore dello 0.27%.

## **8. Conclusioni.**

Sono stati determinati sperimentalmente i valori delle principali proprietà termofisiche delle soluzioni Acqua-Xilitolo, a forte concentrazione di Xilitolo. I principali risultati della ricerca sono illustrati nelle figg. 4, 7, 8, 10. Nella fig. 10 è riportato il diagramma P-T-X della soluzione in oggetto, per concentrazioni variabili nell'intero intervallo di solubilità. Si osserva che la

differenza fra le temperature di equilibrio, a parità di pressione, fra l'Acqua pura e le soluzioni molto concentrate (40%-50% in Acqua) è assai modesta, dell'ordine dei 10°C: pertanto la soluzione non è adatta per impiego in macchine ad assorbimento. Nelle figg. 7 e 8 sono riportati i valori del calore specifico  $\gamma_p$ ; dalla fig. 8, in particolare, si può osservare che l'andamento di  $\gamma_p$  in funzione della concentrazione non si discosta molto da un andamento rettilineo per temperature prossime alla temperatura ambiente e non si commette quindi un errore significativo se si adotta per il calcolo di  $\gamma_p$  una formula d'interpolazione lineare. Alle temperature più elevate, invece, lo scostamento diventa maggiore ed è opportuno tener conto dei dati sperimentali qui determinati. Infine nella fig. 10 è riportato l'andamento della viscosità cinematica in funzione della temperatura, per le diverse soluzioni: si osserva che le soluzioni a maggiore concentrazione di Xilitolo presentano una viscosità molto elevata a temperature minori di 40-50°C, così che le eventuali applicazioni ingegneristiche che comportano una circolazione di fluido devono tener conto di questo fenomeno.

## **9. Ringraziamenti.**

Si ringrazia il Dip. F.A.R.E. dell'E.N.E.A. ed in particolare il Dr. Antonio Ciancia per la collaborazione fornita nella ricerca.

## **10. Elenco dei simboli.**

m	=	Massa (Kg, mg)
P	=	Pressione (Pa, mbar)
Q	=	Quantità di calore (Joule, Cal)
t	=	Tempo (s, min)
T	=	Temperatura (K, °C)
u.r.	=	Umidità relativa (%)
X	=	Concentrazione in massa (%)
$\gamma_p$	=	Calore specifico a pressione costante (KJ/Kg K, Cal/ Kg°C).
$\mu$	=	Viscosità dinamica (cP)
$\nu$	=	Viscosità cinematica (cStk)

## **11. Riferimenti bibliografici.**

- 1) M. Coppi, F. Cotana, M. Felli: "Fluids for heat transformers. Experimental determination of the thermophysical properties of the solution Water-Xylitol ( $H_2O-C_5H_{12}O_5$ )". Second World Conference on Experimental heat transfer, fluid mechanics and thermodynamics, Dubrovnik June 23-28 1991.

- 2) F. Cotana, M. Felli: "La nuova stazione di misura di proprietà termofisiche dell'Istituto di Energetica dell'Università di Perugia". Perugia 1991.
- 3) M. Coppi, A. de Lieto Vollaro, M. Felli: "Una nuova apparecchiatura per la misura di tensione di vapore di soluzioni: primi risultati sperimentali", Atti del XL Congresso Nazionale ATI, Trieste 1985.
- 4) G.G. Birch, K.J. Perker: "Sugar science and technology", Applied Science Publishers, London 1977.
- 5) J. N. Counsell: "Xylitol", Applied Science Publishers, London 1977.
- 6) G. Schraum: "Introduzione alla viscosimetria pratica", 1981.
- 7) N. B. Vargaftik: "Tables on the Thermophysical Properties of Liquid and Gases", Hemisphere Publ. Corp., Washington 1975.
- 8) ANSI/ASME PTC 19.1: "Measurement uncertainty" American Society of Mechanical Engineers, New York 1985.