

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCVIII.

1901

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME X.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1901

Fisica. — *Sulla relazione fra la solubilità e il calore di soluzione* (1). Nota di ADOLFO CAMPETTI, presentata dal Corrisp. NACCARI.

1.° Nei suoi studi sopra l'influenza della temperatura sull'equilibrio chimico, il Van't Hoff arriva alla nota relazione

$$(1) \quad q = - RT^2 \frac{d \log_{\text{nat}} K}{dT}$$

ove T è la temperatura assoluta, R la costante della formula dello stato gassoso, K la costante di equilibrio della reazione o processo che si considera (nel senso della legge delle masse) e q le quantità di calore che viene svolta allorché la reazione o processo che si considera avvenga senza fornire lavoro esterno e corrispondentemente ad un grammo-molecola delle sostanze che prendono parte alla reazione stessa.

Nella equazione (1) q è (come K) funzione della temperatura e varia quindi in generale col variare della temperatura; tuttavia l'esperienza ci dice che in un gran numero di casi il calore svolto nel processo che si considera, quando esso avviene alla temperatura T_1 , differisce poco dal calore svolto nel processo stesso quando esso avviene alla temperatura T_2 , purchè T_1 e T_2 differiscano tra loro solo di pochi gradi; noi possiamo quindi in quell'intervallo di temperatura ritenere con grande approssimazione q come costante. Allora l'equazione (1), integrata fra T_1 e T_2 ci dà l'equazione in termini finiti

$$q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = R(\log_{\text{nat}} K_2 - \log_{\text{nat}} K_1)$$

e se poniamo in luogo della costante R il suo valore numerico e, per comodità di calcolo, passiamo dai logaritmi naturali ai volgari:

$$q = - \frac{4,58 (\log K_2 - \log K_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

essendo K_1 e K_2 i valori della costante di equilibrio K alle temperature T_1 e T_2 .

2.° L'equazione precedente può applicarsi immediatamente per determinare la quantità di calore che viene svolto od assorbito per la soluzione di

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di fisica della R. Università di Torino.

una sostanza in un solvente, ad esempio nell'acqua, quando siano note le concentrazioni c_1 e c_2 della soluzione satura di quella sostanza a due temperature T_1 e T_2 abbastanza prossime: in tal caso q è dato da

$$(2) \quad q = - \frac{4.58 (\log c_2 - \log c_1) T_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

e naturalmente, poichè nella formula figura il rapporto delle concentrazioni, si può scegliere ad arbitrio l'unità.

La formula (2), che fu dedotta anche direttamente dal Van't Hoff, richiede per la sua immediata applicazione che la sostanza che si scioglie non dia luogo a dissociazione: essa fu verificata dal Van't Hoff stesso per le soluzioni acquose di acido succinico, benzoico, salicilico e bórico, le quali sostanze sono assai poco dissociate e di assai debole solubilità, di guisa che le soluzioni sature sono di concentrazione assai bassa.

Osserviamo subito che per la deduzione dell'equazione (2) si ammette la validità della legge dello stato gassoso per la sostanza disciolta, in quanto riguarda la sua pressione osmotica, il che può supporre solo per le soluzioni di bassa concentrazione. Quando la sostanza che si scioglie è molto solubile, in guisa che la sua soluzione satura è di concentrazione assai elevata, per stabilire in modo rigoroso una relazione tra il calore di soluzione e la solubilità converrebbe conoscere qual'è la relazione tra la pressione osmotica e la concentrazione, cosa che in generale in tal caso non è nota. Se tale relazione fosse conosciuta, allora il Van't Hoff dimostra che, con una formula analoga alla precedente, si può ottenere, dai valori delle solubilità a due temperature, una quantità Q , che egli chiama *calore di soluzione della sostanza nella sua soluzione satura*, quantità che naturalmente non può ottenersi direttamente e solo può riguardarsi come valore limite.

3.° Io ho voluto esaminare la relazione fra il calore di soluzione e la solubilità per alcune sostanze che si sciolgono nell'acqua in forte proporzione; ed ho scelto perciò l'urea e la mannite che potevo avere allo stato di sufficiente purezza. La solubilità di queste sostanze venne determinata a tre temperature, differenti fra loro di circa cinque gradi, ponendo la sostanza finemente polverizzata ed in eccesso insieme all'acqua entro ad una lunga provetta collocata in un bagno a temperatura costante e agitando vivamente per qualche ora con un agitatore elicoidale di platino posto in moto da un piccolo motorino elettrico. Il liquido chiaro ricavato per decantazione veniva pesato in un crogiuolletto di porcellana, e tirando poi a secco a bassa temperatura, si ricavava con una nuova pesata la quantità di sostanza solida disciolta. Della stessa soluzione veniva pure determinata la densità.

Quanto al calore di soluzione si determinava direttamente aggiungendo all'acqua posta in un calorimetro (di cui era noto l'equivalente in acqua)

della formula (2). Se eseguiamo un tale calcolo si trova per l'urea:

$$q = -2363 \text{ tra } 10^\circ \text{ e } 15^\circ$$

e

$$q = -1752 \text{ tra } 15^\circ \text{ e } 20^\circ$$

e per la mannite:

$$q = -4380 \text{ tra } 10^\circ \text{ e } 15^\circ$$

e

$$q = -4731 \text{ tra } 15^\circ \text{ e } 20^\circ$$

valori che, specialmente per l'urea, differiscono notevolmente da quelli ottenuti coll'esperienza.

Se invece nella formula (2) poniamo per c il numero di grammi aggiunti a 100 grammi di acqua per avere la soluzione satura, si ottiene per l'urea:

$$q = -4046 \text{ tra } 10^\circ \text{ e } 15^\circ$$

e

$$q = -3833 \text{ tra } 15^\circ \text{ e } 20^\circ$$

e per la mannite:

$$q = -4788 \text{ tra } 10^\circ \text{ e } 15^\circ$$

e

$$q = -5342 \text{ tra } 15^\circ \text{ e } 20^\circ.$$

Se si tien conto del fatto che, per la forma della (2), un piccolo errore nel rapporto $\frac{c_1}{c_2}$ porta una differenza relativamente assai grande nel valore di q , si può dire che, per le sostanze dotate di grande solubilità esaminate, essa formula (2) permette di dedurre con sufficiente approssimazione il calore di soluzione della variazione di solubilità, quando in essa si intenda che c rappresenti il numero di grammi di sostanza aggiunti ad un medesimo peso di solvente.

Solo esaminando un gran numero di sostanze, si potrebbe concludere se tale formula modificata abbia una validità generale.

V. C.