

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIV.

1° SEMESTRE.



ROMA

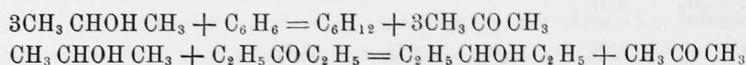
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica-fisica. — *Sugli equilibrii dell'idrogenazione*. Nota di M. PADOA e B. FORESTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una nostra Nota precedente (1) abbiamo studiato i due equilibri



in presenza di catalizzatori, ne abbiamo determinate le costanti e le abbiamo confrontate con i valori ricavati teoricamente, applicando il teorema di Nernst.

Per il calcolo delle *costanti chimiche* delle sostanze che costituivano i nostri equilibrii, ci siamo limitati ad adoperare la formula in funzione del rapporto di Trouton e proposta dallo stesso Nernst.

Con tal metodo risultò l'accordo fra l'esperienza e la teoria.

Le costanti chimiche si sarebbero potute calcolare anche in altre maniere con opportuna combinazione di queste due formule proposte da Nernst:

$$(1) \quad \log p = -\frac{\lambda_0}{4.571 T} + 1.75 \log T + \frac{\mathcal{E}T}{4.571} + C$$

$$(2) \quad \lambda = (\lambda_0 + 3.5 T - \mathcal{E} T^2) \left(1 - \frac{p_0}{\pi_0}\right)$$

dove  $\mathcal{E}$  è la differenza dei calori molecolari del gas e del condensato allo zero assoluto;  $p$  è la tensione di vapore della sostanza considerata alla temperatura assoluta  $T$ ;  $\lambda_0$  il calore di vaporizzazione allo zero assoluto;  $\pi_0$  la pressione critica;  $\lambda$  il calore di vaporizzazione alla temperatura  $T$ .

(1) Questi Rendiconti, XXIII (1914), 2° sem., pag. 84.

Approfittiamo dell'occasione per correggere alcuni errori sfuggiti nella stampa:

	<i>errato</i>	<i>corretto</i>
pag. 85, 2ª equazione	$\log K = \frac{Q_0}{4.571 T} + \dots$	$\log K = -\frac{Q_0}{4.571 T} + \dots$
" 86, ultima equazione	$K = \frac{p_{\text{alc. isopr.}}^3 \cdot p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{acet.}}^3 \cdot p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}$	$K = \frac{p_{\text{alc. isopr.}}^3 \cdot p_{\text{C}_6\text{H}_6}}{p_{\text{acet.}}^3 \cdot p_{\text{C}_6\text{H}_{12}}}$
" 89, riga 12	$Q = 0,7$	$Q = -0,7$
" " " 18	$\log K = \dots$	$\log K_1 = \dots$
" " " 20	$\log K = 0,332$ e $K_1 = 2,15$	$\log K_1 = 0,3226$ e $K_1 = 2,10$

Ma, non conoscendosi le pressioni critiche e i calori di vaporizzazione di alcune delle nostre sostanze, non abbiamo potuto calcolare le costanti anche in questa seconda maniera. Il confronto non sarebbe stato privo d'interesse, date le divergenze già messe in rilievo da C. F. Mündel <sup>(1)</sup>, tra i valori delle costanti che si ottengono adoperando l'uno o l'altro metodo di calcolo.

Ora, in un lavoro di U. Grassi <sup>(2)</sup>, resosi noto alcun tempo dopo la nostra pubblicazione citata, nel quale egli si occupa di queste stesse divergenze fra i valori delle costanti chimiche, troviamo determinati sperimentalmente i calori di vaporizzazione e le pressioni critiche di alcune sostanze: fra queste, il dietilchetone e l'alcool isopropilico.

Ma se con questo abbiamo il valore delle costanti chimiche del dietilchetone e dell'alcool isopropilico, manca ancora il modo di calcolare le costanti chimiche dei nostri equilibri, mancando le costanti che si riferiscono al cicloesano e al dietilcarbinolo. Tuttavia abbiamo creduto di poter calcolare, con sufficiente approssimazione per i nostri scopi, le costanti ancora ignote, ammettendo l'uguaglianza del rapporto fra le due costanti di due sostanze analoghe, calcolate secondo la formula di Trouton, al rapporto fra le costanti delle stesse sostanze, calcolate con le formule (1) e (2). Così, essendo 3,39:3,71 il rapporto delle costanti del dietilcarbinolo e dell'alcool isopropilico (dalla formula di Trouton), abbiamo creduto di poterlo uguagliare al rapporto fra la costante incognita del dietilcarbinolo e quella dell'alcool isopropilico, dedotta dalle formule (1) e (2).

Così abbiamo potuto raccogliere nella seguente tabella le costanti calcolate nei due modi; abbiamo inoltre creduto bene calcolare le costanti anche per mezzo della formula di Trouton corretta in funzione della temperatura assoluta di ebollizione ( $C = I, 331 \log T - 0,00098 T$ , dove T è la temperatura assoluta di ebollizione) <sup>(3)</sup>.

SOSTANZE	dalle for. (1) e (2)	COSTANTI CHIMICHE	
		dalla cost. di Trouton	dalla cost. di Trouton corretta
Alcool isopropilico . . . . .	4,94	3,71	3,044
Acetone . . . . .	3,74	3,08	3,025
Dietilcarbinolo . . . . .	4,51	3,39 <sup>(4)</sup>	3,063
Dietilchetone . . . . .	4,54	2,92	3,056
Benzolo . . . . .	4,37	2,9	3,043
Cicloesano . . . . .	4,30	2,85	3,043

In base ai dati di questa tabella si possono così calcolare le costanti di equilibrio, ottenendo tre serie di valori a seconda che risulta la somma-

<sup>(1)</sup> Zeitschr. für Physik. Chemie, 1914, pag. 435.

<sup>(2)</sup> Nuovo Cimento (6), VII, 1, 313.

<sup>(3)</sup> Nernst, Theoretische Chemie (1912), 279.

<sup>(4)</sup> Media delle due costanti già calcolate nella Nota precedente.

toria delle costanti dell'una o dell'altra colonna. In questa seconda tabella raccogliamo le  $\Sigma vC$  con le costanti di equilibrio corrispondenti calcolate e trovate.

EQUILIBRIO	$\Sigma vC$ dalle for. (1) e (2)	K calc.	$\Sigma vC$ dal rapp. di Trouton	K calc.	$\Sigma vC$ dal rapp. di Trout. cor.	K calc.	K trov.
Ale. isoprop., benzolo,							
cicloesano, acetone .	3,67	21,13	1,94	0,394	1,057	0,0515	0,23
Ale. isoprop., dietilchet.,		38,3	} <sup>(1)</sup> 0,16	3,26	} <sup>(1)</sup> 0,012	2,30	} <sup>(1)</sup> 3,45
dietilcarb., acetone . .	1,23	30,4		2,59		1,84	

Da un confronto dei varî valori di K, appare subito come il calcolo di questi in base a  $\Sigma vC$  ricavata dalle formule (1) e (2) porti a risultati discordanti da quelli sperimentali. Anche in questo caso <sup>(2)</sup> gli errori dovuti all'esperienza non sembrano poter esser causa di discordanze così notevoli. Queste divengono assai più piccole quando le  $\Sigma vC$  si calcolano in base al rapporto di Trouton, o in base all'equazione in funzione della temperatura assoluta di ebollizione.

Queste nostre osservazioni ci confermano nell'idea che il calcolo delle costanti chimiche non permetta colle formule finora proposte di giungere a risultati molto precisi, massime quando si tratti di processi a bassa tonalità termica.

**Chimica-fisica. — Sopra alcune nuove relazioni che servono a calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare dei solidi.**  
Nota del prof. STEFANO PAGLIANI, presentata dal Corrispondente L. BALBIANO.

In una Nota precedente <sup>(3)</sup> ho dimostrato come si possa calcolare la frequenza nel moto vibratorio molecolare di un elemento allo stato solido mediante il valore dell'entropia alla sua temperatura di fusione, ed ho calcolato i valori di  $\nu$  per 26 corpi semplici.

Si potrà quindi, mediante le relazioni ed i coefficienti indicati nella detta Nota, dedurre  $\nu$  per corpi, di cui ho calcolata l'entropia, ma non si hanno i dati sperimentali richiesti dalla formola di Lindemann

$$\nu = k \sqrt{\frac{T}{mV^{1/3}}}$$

<sup>(1)</sup> Le coppie di questi valori si ottengono a seconda che si consideri l'effetto termico = - 0,7, oppure = - 0,5.

<sup>(2)</sup> Nuovo Cimento, loc. cit.

<sup>(3)</sup> Questi Rendiconti, pag. 835.