

25. TENSIONE DI VAPORE E CALORI LATENTI DI ALCUNI IODURI ALCHILICI ALLE BASSE TEMPERATURE.

Nello studio degli spettri di assorbimento di alcuni ioduri alchilici in fase vapore ⁽¹⁾ è stato necessario misurare la tensione di vapore di queste sostanze in un campo di temperatura abbastanza ampio tra la temperatura ambiente e -100° C. Data la grande povertà dei dati della letteratura sulle tensioni di vapore delle sostanze organiche, specialmente nel campo delle basse temperature e pressioni, mi è parso utile pubblicare i dati sperimentali insieme alle equazioni che legano la pressione alla temperatura, nonchè le relazioni che fissano la dipendenza del calore latente di evaporazione dalla temperatura per le varie sostanze.

Sostituendo nella equazione di Clausius-Clapeyron $\frac{dp}{dT} = \frac{\Lambda p}{RT^2}$ a $\Lambda =$ costante, una funzione espressa da uno sviluppo in serie del tipo

$$\Lambda = aT^2 + bT + c \quad (1)$$

arrestata al termine in T di secondo grado, integrandola e passando dai logaritmi naturali ai logaritmi decimali si ottiene la seguente relazione tra tensione e temperatura:

$$\text{Log}_{10} p = \frac{a}{4,573} T + \frac{b}{1,986} \text{Log}_{10} T - \frac{c}{4,573} \frac{1}{T} + k$$

in cui i coefficienti a , b e c sono gli stessi che entrano nella relazione (1). Risolvendo la suddetta equazione rispetto ai coefficienti a , b , c e k da un certo numero di coppie di valori di p e T si ottengono contemporaneamente le due relazioni che fissano la dipendenza dalla temperatura sia della tensione di vapore, che del calore latente di evaporazione.

E' stata ammessa la validità dell'equazione di stato dei gas perfetti, il che si verifica con sufficiente esattezza dato che il campo di pressioni esplorato rimane compreso tra 100 e 0,001 mm Hg, si tratta cioè di un campo di pressioni piccole.

I coefficienti a , b e c e la costante d'integrazione k sono stati ricavati col metodo dei minimi quadrati da un numero notevole di singole misure ⁽²⁾.

PARTE SPERIMENTALE.

Le sostanze sono state sottoposte ad una particolare purificazione per distillazione frazionata a pressione normale prima e sotto vuoto spinto in ultimo.

La misura della tensione di vapore è stata quindi fatta con un metodo statico in un recipiente collegato con un manometro di McLeod particolarmente progettato col ramo di compressione formato da due tubi di sezione diversa sui quali sono incise varie marche di riferimento in modo da disporre di vari rapporti fissi di compressione che permettano la misura della pressione in un campo compreso tra 5 e 10^{-4} mm Hg con la possibilità di apprezzare anche pressioni dell'ordine di grandezza di 10^{-5} mm Hg. Le pressioni superiori a 5 mm sono state lette con un manometro ad U. Tutte le pressioni, tranne quelle superiori a 5 mm Hg, sono state lette varie volte, dopo aver eliminato tutti i gas eventualmente disciolti nel liquido, ed almeno a due rapporti di compressione differenti, avendo naturalmente cura che la differenza di livello tra i menischi del mercurio nei due rami del manometro restasse sempre notevolmente al disotto della tensione di vapor saturo della sostanza alla temperatura ordinaria. La buona concordanza dei valori così letti dimostra che sono applicabili le leggi dei gas perfetti. I valori della pressione dati nelle tabelle corrispondono già alla media delle pressioni lette a vari rapporti di compressione.

La misura della temperatura venne fatta con una termopila di due elementi ferro-costantana in serie.

L'esattezza delle misure sia di temperatura che di pressione diminuisce col diminuire della temperatura sia perchè coll'aumentare della differenza di temperatura tra il bagno termostatico e l'ambiente esterno aumenta la difficoltà di mantenere costante ed uniformemente distribuita la temperatura del bagno, sia perchè a temperature più basse corrispondono evidentemente pressioni più basse, la cui misura è più delicata e per il piccolo valore assoluto della pressione, e perchè è necessario adottare un rapporto di compressione maggiore.

Nelle singole tabelle sono raccolti i dati sperimentali, le pressioni calcolate e lo scarto percentuale tra la pressione misurata e quella calcolata.

Nelle figure le curve continue corrispondono alle espressioni analitiche e su di esse sono stati riportati i punti misurati.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI.

Il metodo descritto è stato controllato con alcune misure fatte sullo ioduro di etile. Per questa sostanza esiste un lavoro relativamente recente di De Kolossowsky e Alimow ⁽³⁾ i quali hanno misurato calorimetricamente il calore latente di evaporazione per la temperatura di 29,3° C ed utilizzando altri dati della letteratura hanno dato la seguente relazione tra calore latente totale e temperatura, valevole con esattezza, secondo gli autori, tra la temperatura del ghiaccio fondente e di ebollizione della sostanza:

$$\Lambda = 11.584 - 12,98 T$$

Neanche nello ioduro di etile è però conosciuto l'andamento della pressione in funzione della temperatura al disotto della temperatura del ghiaccio fondente fino alla temperatura di gelo, ragion per cui il calcolo è stato eseguito completo anche per questa sostanza.

L'equazione ricavata dai dati sperimentali raccolti nella tabella I è:

$$\text{Log}_{10} p = 0,0039096 T - 6,51495 \text{ Log}_{10} T - 2204,426 \frac{1}{T} + 24,48924$$

TABELLA I.

T ass.	p _{mis.} mm Hg	p _{calc.} mm Hg	Δp %
293,2	109,6	110,6	- 0,90
283,2	68	68,73	- 1,06
282,5	65	66,40	- 2,11
273,2	41,5	41,20	+ 0,73
272,5	40,5	39,69	+ 2,04
253,8	14	13,51	+ 3,63
232,0	—	3,044	—
210,5	0,5	0,5058	- 1,15
194,7	0,1	0,1031	- 3,01
184,0	—	0,02971	—
173,9	0,008	0,007894	+ 1,34
173,1	0,0071	0,007057	+ 0,61

dalla quale si ricava

$$\Lambda = 0,017878 T^2 - 12,9387 T + 10080,8$$

Per una temperatura compresa da entrambi i campi di misura, per esempio 283° K, il calore latente totale secondo De Kolossowski ed Alimow è 7,911 K cal/mol mentre quello calcolato dalle presenti misure per mezzo della relazione suddetta è 7,850 K cal/mol, con una differenza del 0,77%. Dato l'ordine di grandezza dell'esattezza delle misure calorimetriche e dato che le misure di tensione di vapore sono state fatte con un manometro di compressione su una sostanza allo stato di vapore, l'accordo è più che soddisfacente. Naturalmente è da notare che nessuna delle due relazioni che fissano la dipendenza del calore di evaporazione dalla temperatura, nè quella di De Kolossowsky ed Alimow, nè quella ricavata dalle presenti misure, può essere estrapolata oltre il campo di temperatura nel quale sono state eseguite le misure di tensione di vapore.

Lo scostamento quadratico medio ⁽⁴⁾ espresso dalla relazione

$$\mu = \sqrt{\frac{\sum \Delta p^2}{n}} \text{ è } \pm 1.92\%.$$

La curva relativa è riprodotta nella fig. 1.

Nella tabella II sono raccolti i dati relativi allo ioduro di propile normale.

TABELLA II.

T ass.	p _{mis.} mm Hg	p _{calc.} mm Hg	Δ p %
* 303,2	54,8	57,49	— 4,78
* 293,2	35,1	34,15	+ 2,78
290,7	30,0	29,79	+ 0,70
286,0	22,0	22,88	+ 3,64
* 283,2	19,6	19,46	+ 0,72
* 273,2	11,7	10,60	+ 10,38
249,6	1,9	2,043	— 6,85
228,0	0,35	0,327	+ 7,19
216,2	0,10	0,102	— 1,96
215,0	0,092	0,090	+ 2,22
210,1	0,053	0,053	0,00
208,0	0,040	0,042	— 4,76
202,5	0,022	0,022	0,00
198,0	0,012	0,0126	— 4,76
192,5	0,0060	0,0062	— 3,22
189,0	0,0040	0,0039	+ 2,56
181,9	0,00125	0,00121	+ 3,30

(*) Dati desunti dalle tabelle Landolt Börnstein.

La relazione che lega pressione e temperatura è

$$\text{Log}_{10} p = -0,002897 T + 0,31866 \text{ Log}_{10} T - 2227,574 \frac{1}{T} + 9,19398$$

collo scostamento quadratico medio $\pm 3,84\%$, dalla quale si ricava

$$\Lambda = - 0,013248 T^2 + 0,63287 T + 10187$$

La tabella III contiene i dati relativi allo ioduro di isopropile.

TABELLA III.

T ass.	P _{mis.} mm Hg	P _{calc.} mm Hg	$\Delta p \%$
* 303,2	88,4	84,99	+ 4,01
* 293,2	56,4	55,79	+ 1,08
289,4	46,5	46,96	- 0,98
* 283,2	34,5	34,90	- 1,15
280,2	29,0	30,01	- 3,36
* 273,2	21,1	20,69	+ 1,98
259,0	8,7	8,855	- 1,75
245,0	3,2	3,325	- 3,76
231,4	1,05	1,091	- 3,76
218,5	0,31	0,317	- 2,21
214,0	0,21	0,197	+ 6,60
208,2	0,11	0,102	+ 7,85
207,5	0,095	0,094	+ 1,06
194,0	0,017	0,016	+ 6,25
185,0	0,004	0,0043	- 6,98

(*) Dati desunti dalle tabelle Landolt Börnstein.

La relazione tra temperatura e pressione è

$$\text{Log}_{10} p = - 0,0017283 T - 12,88258 \text{Log}_{10} T - 3446,910 \frac{1}{T} + 45,79288$$

collo scostamento quadratico medio $\pm 4,20\%$, dalla quale si ricava

$$\Lambda = - 0,0079035 T^2 - 25,5848 T + 15763$$

Le curve di questi due ioduri sono anch'esse riprodotte nella fig. 1.

La tabella IV contiene i dati dello ioduro di butile normale.

TABELLA IV.

T ass.	P _{mis.} mm Hg	P _{calc.} mm Hg	$\Delta p \%$
284,6	5,8	5,634	+ 2,95
273,7	2,9	2,915	- 0,51
262,5	1,3	1,326	- 1,98
259,0	1,0	1,011	- 1,09
252,0	0,55	0,566	- 2,83
240,6	0,19	0,195	- 2,56
231,0	0,074	0,070	+ 5,71
223,0	0,028	0,027	+ 3,71
215,0	0,010	0,0095	+ 5,26
210,0	0,0045	0,0047	- 4,26
204,5	0,0020	0,0020	0,00

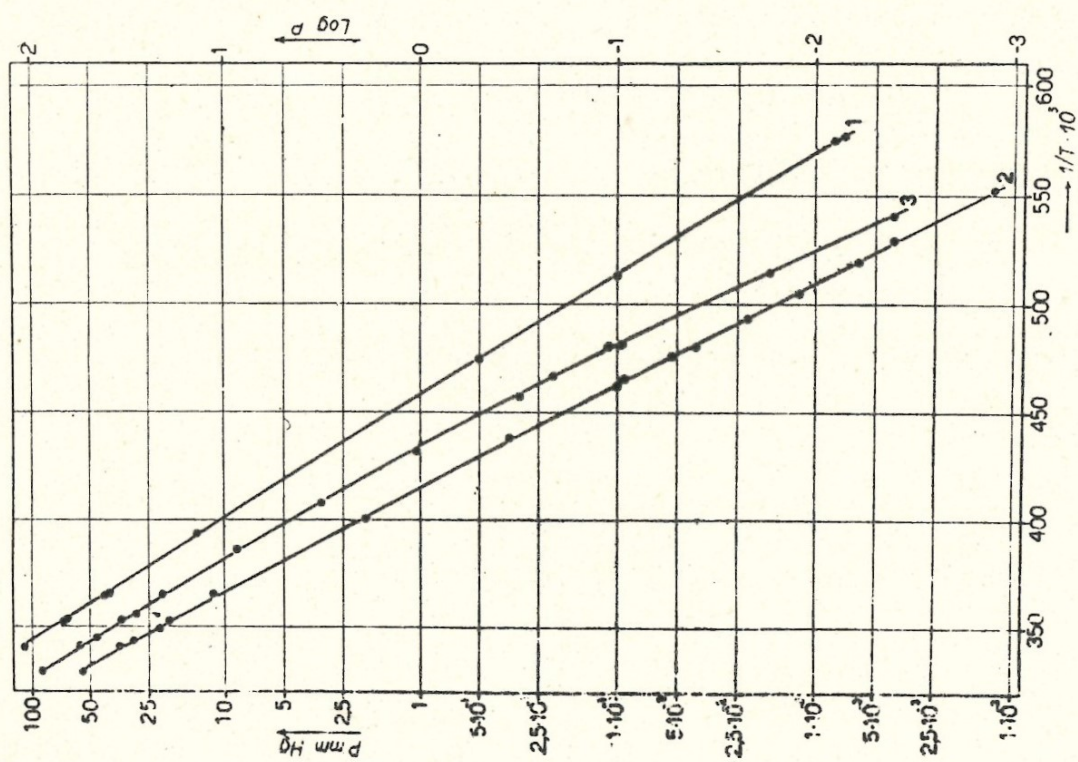
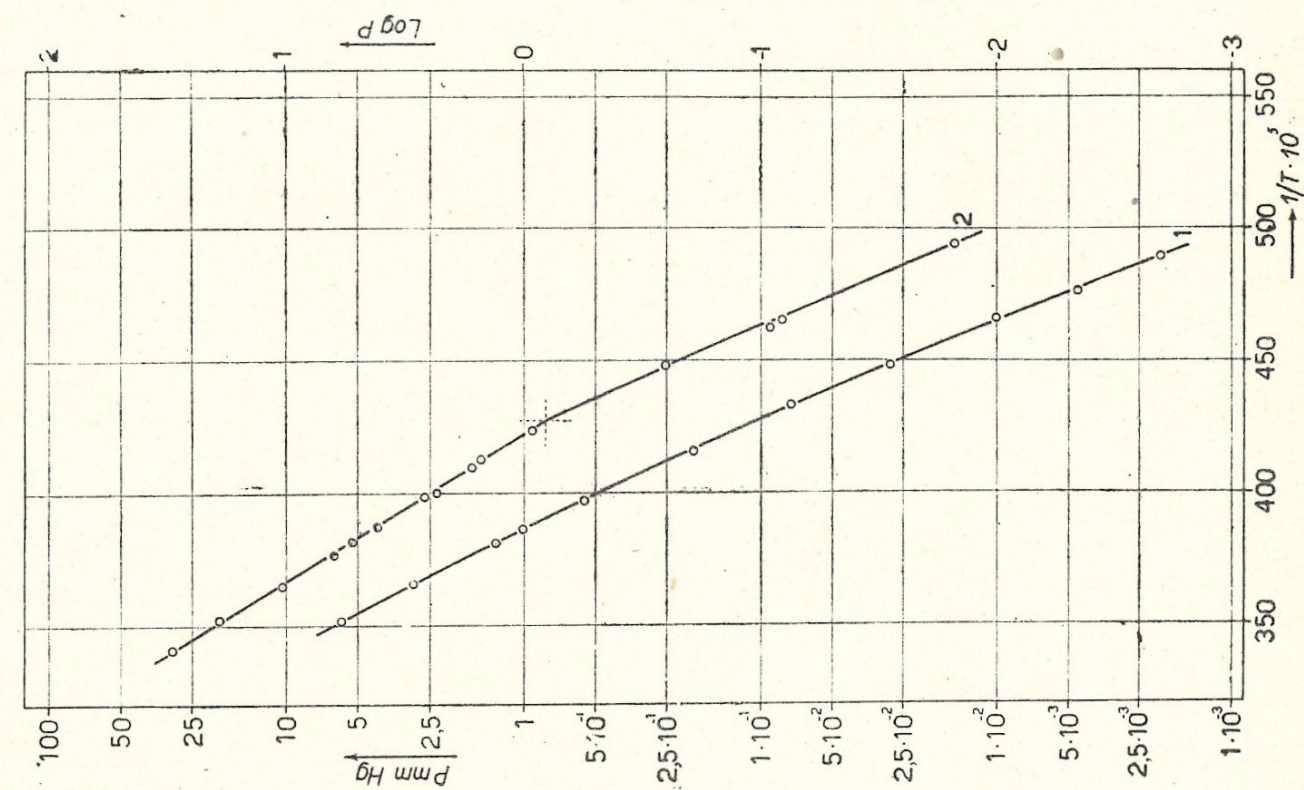


Fig. 1. — 1 = Ioduro di etile; 2 = Ioduro di propile normale; 3 = Ioduro di isopropile.

Fig. 2. — 1 = Ioduro di butile normale; 2 = Ioduro di butile terziario.

Da essa si ricavano le relazioni

$\text{Log}_{10} p = -0,042659 T + 22,79977 \text{ Log}_{10} T - 2605,088 \frac{1}{T} - 33,91086$
collo scostamento quadratico medio $\pm 3,32\%$, e

$$\Delta = -0,19508 T^2 + 45,2803 T + 11913$$

Nelle tabelle V e VI sono infine raccolti i dati dello ioduro di butile terziario.

Le curve relative a questi due ioduri sono riprodotte nella fig. 2.

TABELLA V.
(liquido).

T ass.	p _{mis.} mm Hg	p _{calc.} mm Hg	Δp %
294,0	30,0	29,91	+ 0,30
283,5	19,0	17,64	+ 7,70
274,2	10,2	10,69	- 4,58
265,4	6,2	6,438	- 3,70
262,0	5,2	5,245	- 0,86
258,0	4,1	4,093	+ 0,17
251,0	2,6	2,602	- 0,08
250,0	2,3	2,434	- 5,50
244,0	1,62	1,612	+ 0,50
242,2	1,50	1,419	+ 5,71
236,0	0,91	0,9094	+ 1,06

TABELLA VI.
(solido).

T ass.	p _{mis.} mm Hg	p _{calc.} mm Hg	%
223,6	0,25	0,237	+ 5,48
216,0	0,09	0,0925	- 2,70
215,3	0,08	0,0845	- 5,32
202,5	0,015	0,0146	+ 3,46

Per l'ioduro di butile terziario è da notare che esso è pochissimo stabile ed è specialmente sensibile all'energia luminosa. È noto che ⁽⁵⁾ esso si decompone lentamente secondo reazioni complesse liberando iodio, acido iodidrico e vari idrocarburi saturi e non saturi; è quindi da aspettarsi una minore esattezza delle misure. In effetti però lavorando rapidamente subito dopo l'ultima distillazione ed avendo cura di evitare una forte illuminazione si riesce ad ottenere valori abbastanza concordanti che permettono il calcolo delle relazioni tra pressione e temperatura. Per questa sostanza

i dati sperimentali non si lasciano ordinare su una unica curva continua, essi si ordinano piuttosto su due tratti praticamente rettilinei, corrispondenti alle curve di tensione di vapore del liquido e del solido, i quali presentano un punto d'incrocio alla temperatura di $233,75^{\circ}$ K, indicato nella figura 2 con una crocetta, che corrisponde al punto di fusione della sostanza, ma che presenta una certa discrepanza col punto di fusione dello ioduro di butile terziario dato dalla letteratura ⁽⁶⁾ in $239,5^{\circ}$ K. Questa discrepanza si spiega facilmente sia colla già citata decomponibilità della sostanza che può falsare leggermente i singoli dati, sia col numero di punti relativamente piccolo per la fase solida ⁽⁷⁾, per cui gli errori sperimentali hanno una maggiore influenza sull'andamento della curva e quindi sul punto d'incrocio. Considerando che i due rami si estendono ciascuno in un campo di temperatura notevolmente più piccolo, e considerando la minore esattezza delle misure è stata applicata per questa sostanza la equazione di Clausius Claperoyn nella sua forma semplice a due costanti.

Le equazioni sono quindi per il liquido:

$$\text{Log}_{10} p = -1820,033 \frac{1}{T} + 7,66644$$

collo scostamento quadratico medio $\pm 3,80\%$ e per il solido

$$\text{Log}_{10} p = -2600,591 \frac{1}{T} + 11,00576$$

collo scostamento quadratico medio $\pm 4,40\%$, dalle quali si ricava

$$\Lambda_{\text{evap}} = 8,323 \text{ K cal/mol}$$

$$\Lambda_{\text{subl}} = 11,892 \text{ K cal/mol}$$

La differenza tra i calori latenti di sublimazione di evaporazione corrisponde al calore latente di fusione della sostanza ed è $3,469 \text{ K cal/mol}$.

Nella seguente tabella VII sono riassunti per comodità i calori latenti di evaporazione delle cinque sostanze studiate calcolati per la temperatura del ghiaccio fondente.

TABELLA VII.

Sostanza	Kcal/mol	Sostanza	Kcal/mol
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	7,880	$\text{C}_4\text{H}_9\text{I n}$	9,726
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I n}$	9,371	$\text{C}_4\text{H}_9\text{I terz.}$	8,323
$\text{C}_3\text{H}_7\text{I iso}$	8,185		

RIASSUNTO

Vengono esposte le misure di tensione di vapore delle seguenti cinque sostanze: ioduro di etile, ioduro di propile normale, ioduro di isopropile, ioduro di butile normale e ioduro di butile terziario, eseguite nel campo di temperatura tra la temperatura ambiente e circa -100°C .

Da queste misure col metodo dei minimi quadrati si ricavano le relazioni che fissano la dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore e del calore latente di evaporazione.

SUMMARIUM

Quinque harum rerum — hae sunt aethyle iodidum, propyle iodidum normale, isopropyle iodidum, butyle iodidum normale, butyle iodidum tertarium — Auctor dimensus est vaporis intentionem, cum temperatura a circumfusi aeris condicione usque ad 100°C . gradatim processisset.

Quibus ex dimensionibus, si quadratorum quam dicimus methodum adhibueris, relationes deducuntur per quas statuitur et vaporis intentionem et latentem evaporationis calorem ad temperaturam pertinere.

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.

BIBLIOGRAFIA

(¹) G. MILAZZO, Z. physik, Chem., B 33, 109 (1936); Gazz. chim. ital. 68, 747, 763 (1938).

(²) Il calcolo dei quattro valori a, b, c e k è stato eseguito nell'Istituto per le applicazioni del calcolo del C.N.R. diretto dal prof. M. Picone al quale esprimo anche qui i miei ringraziamenti per l'interesse dimostrato a questo lavoro.

(³) N. DE KOLOSSOWSKY, A. ALIMOW, Bull. Soc. chim. [V], 1, 877 (1934).

(⁴) G. CASSINIS, Calcoli numerici grafici e meccanici, Tip. Ed. Mariotti Pacini, Pisa 1928, pag. 559.

(⁵) G. EMSCHWILLER, Ann. Chim. [10], 17, 416 (1932).

(⁶) BEILSTEINS, « Handbuch der organischen chemie », II Ergänzungswerk, vol. 1, pag. 91.

(⁷) Non è stato possibile ripetere le misure per la fase solida con un maggior numero di punti per mancanza di sostanza.
