

## 26. SULLA TENSIONE DI VAPORE DEL TIOFENE ALLE BASSE TEMPERATURE.

In una nota precedente <sup>(1)</sup> sono stati pubblicati i dati relativi alle tensioni di vapore di alcuni pirroli alle basse temperature. Proseguendo nello studio di sostanze a nucleo eterociclico pentaatomico ho effettuato la misura delle tensioni di vapore del tiofene sulle quali riferisco in questa nota.

L'attrezzatura sperimentale e la tecnica usate sono uguali a quelle descritte per lo studio dei pirroli. Per avere un dato più preciso sull'esattezza della misura delle temperature, la curva di taratura della pinza termoelettrica è stata calcolata col metodo dei minimi quadrati (\*) in base agli stessi punti fissi, rimisurati colla massima accuratezza possibile, usati precedentemente. Il calcolo della curva di taratura della pinza termoelettrica ha dimostrato che la esattezza colla quale è possibile misurare le temperature coll'attrezzatura a disposizione è effettivamente  $\pm 0,5^\circ \text{C}$ , quale era stata già apprezzata graficamente. Non si riporta qui l'espressione analitica ricavata per la curva di taratura in quanto che non sono state misurate le forze elettromotrici della pinza termoelettrica, ma sono state lette semplicemente le escursioni del galvanometro e sono state calcolate quindi le temperature soltanto in funzione dell'escursione del galvanometro con una relazione di secondo grado del tipo  $X = aT^2 + bT$  in cui X è l'escursione del galvanometro, e T la temperatura assoluta, ammettendo senz'altro che le escursioni del galvanometro siano proporzionali alle forze elettromotrici, il che è verificato con sufficiente esattezza.

Le misure delle tensioni di vapore sono però più esatte di quelle

(\*) Tanto il calcolo della curva di taratura della pinza termoelettrica, quanto tutti gli altri calcoli necessari per ricavare le funzioni analitiche cercate sono stati eseguiti nell'Istituto per le applicazioni del calcolo del C.N.R. diretto dal prof. M. Picone al quale desidero porgere ancora una volta il mio ringraziamento per la sollecita cortesia colla quale ha fatto eseguire i calcoli suaccennati nell'Istituto da Lui diretto.

dei pirroli per la maggiore tensione di vapore del tiofene alla temperatura ambiente, per cui, potendo aumentare il dislivello tra i due menischi di mercurio nel ramo di compressione e nel ramo di misura del manometro di McLeod, l'errore percentuale nelle misure di pressione diventa minore.

Data quindi la maggiore esattezza delle misure si è preferita per il liquido alla formula semplice

$$\text{Log } p = - \frac{\Lambda_v}{RT} + k, \quad (\text{I})$$

ricavata dall'integrazione dell'equazione differenziale di Clausius-Clapeyron, nella quale si ammette costante il calore latente di evaporazione, una reazione più esatta che tenga conto della variazione del calore latente di evaporazione colla temperatura, come si è fatto nel calcolo delle tensioni di vapore di alcuni ioduri alchilici (<sup>2</sup>), e ciò anche perchè il campo di temperatura entro il quale sono state misurate le tensioni di vapore della fase liquida è troppo esteso per poter considerare  $\Lambda_v$  rigorosamente costante. Precisamente si è scelta per  $\Lambda_v$  una funzione del tipo  $\Lambda_v = aT^2 + bT + c$ , la quale sostituita a  $\Lambda_v$  nell'equazione di Clausius-Clapeyron, dà origine dopo integrazione e passaggio dai logaritmi naturali a quelli decimali alla relazione:

$$\text{Log } p = \frac{a}{4,573} T + \frac{b}{1,986} \text{Log } T - \frac{c}{4,573 T} + k. \quad (\text{II})$$

È stata calcolata una sola relazione di questo tipo per il campo di esistenza della fase liquida tra la temperatura ambiente e la temperatura di fusione circa.

Per il restante campo di misura in cui è stabile la fase solida, si è preferita la relazione semplice (I) sia perchè l'intervallo di temperatura è sufficientemente piccolo per considerare il calore latente di sublimazione  $\Lambda_s$  costante senza commettere errori notevoli, sia perchè il numero dei punti misurati è troppo esiguo per ricavare una relazione a 4 costanti.

Teoricamente è da prevedere che le due curve così calcolate si debbano incontrare in un punto corrispondente alla temperatura di fusione della sostanza, alla quale le tensioni di vapore del liquido e del solido si eguagliano. Praticamente però, dati gl'inevitabili errori sperimentali, può invece accadere che due curve calcolate separatamente non si incon-

trino, specialmente se anche per il solido si calcola la tensione di vapore con una relazione del tipo (II), ma passino vicinissime l'una all'altra. È però possibile ovviare matematicamente a tale inconveniente cercando i coefficienti delle due relazioni colla risoluzione di un sistema unico di tutti i punti misurati, sia per la fase liquida sia per la fase solida, al quale viene imposta come condizione che le due curve ricavate abbiano un

punto in comune.

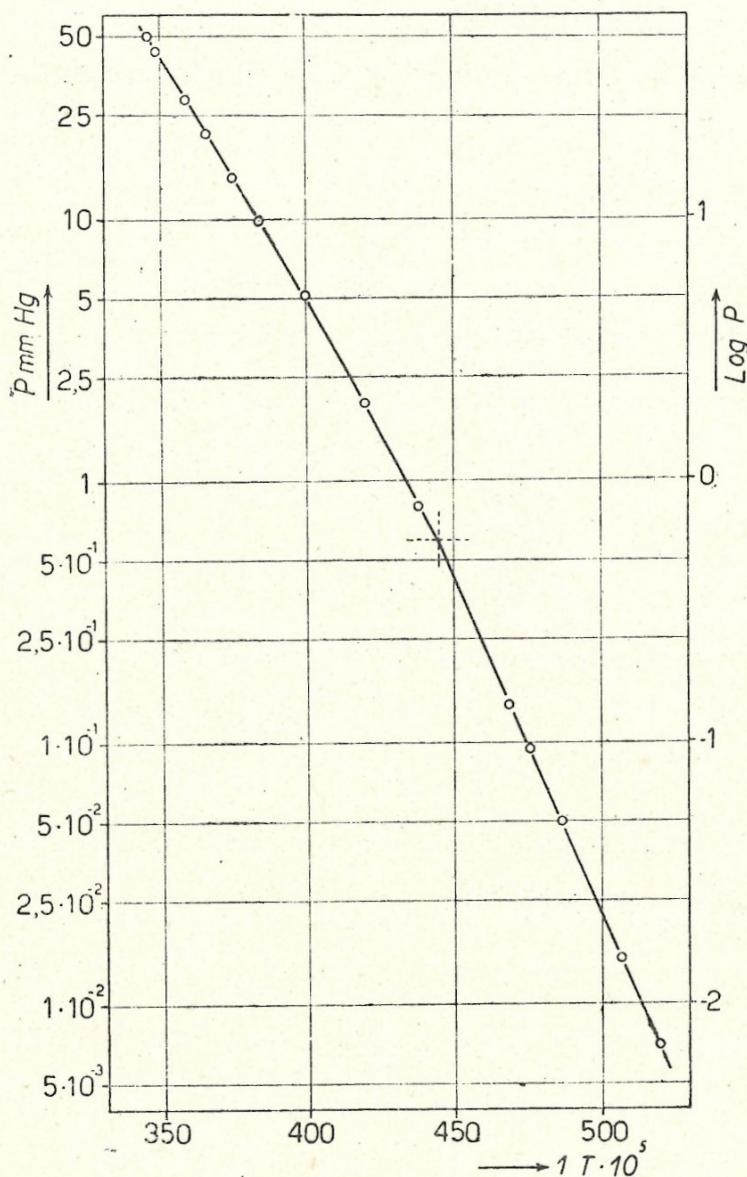


FIG. 1.

Questo accorgimento permetterebbe in ogni caso il calcolo del punto di fusione della sostanza in esame, se esso non fosse troppo sensibile agli errori sperimentali, specialmente quando la differenza tra la tensione di vapore della fase solida e quella della fase liquida rimane molto piccola in valore assoluto per un certo campo di temperatura intorno al punto di fusione, come nel caso del tiofene, per cui una piccola variazione della pendenza della curva, dovuta ad un errore un po' più forte anche di uno solo dei punti misurati, porta uno spostamento notevole del punto d'incrocio delle due curve. Esso però è in linea generale utilizzabile

per il calcolo in prima approssimazione della temperatura di fusione della sostanza in esame, qualora essa non sia nota; temperatura che serve a sua volta per la determinazione del calore latente di fusione  $\Delta_f$  il quale è dato dalla differenza tra i calori latenti di sublimazione e di evaporazione alla temperatura di fusione, che possono essere calcolati separatamente per mezzo delle misure di tensione di vapore.

PARTE SPERIMENTALE.

I dati sperimentali sono raccolti nelle tabelle I e II, rispettivamente per il liquido e per il solido e nella fig. 1 nella quale il tratto continuo corrisponde alle relazioni calcolate; sulle curve calcolate sono riportati i punti misurati sperimentalmente e con una crocetta è indicato il punto d'incrocio delle due curve calcolato matematicamente, altrimenti non riconoscibile data la minima variazione della pendenza nel passaggio dalla curva del liquido a quella del solido.

TABELLA I.

T	P <sub>mis.</sub> mm Hg	P <sub>calc.</sub> mm Hg	Δ p %
289,4	49,5	49,250	+ 1,51
286,7	44,0	43,356	+ 1,49
278,7	29,0	29,022	— 0,08
278,4	28,5	28,568	— 0,24
273,2	21,3	21,550	— 1,16
266,6	14,5	14,703	— 1,38
260,2	9,5	9,868	— 3,72
250,0	5,15	4,911	+ 4,88
238,0	1,98	1,936	+ 0,23
228,2	0,80	0,919	— 2,30

Gli scostamenti quadratici medi percentuali sono rispettivamente  $\pm 1,59\%$  per il liquido e  $\pm 0,41\%$  per il solido.

TABELLA II.

T	P <sub>mis.</sub> mm Hg	P <sub>calc.</sub> mm Hg	Δ p %
213,0	0,140	0,1387	+ 0,94
210,2	0,095	0,09597	— 1,01
205,4	0,050	0,04985	+ 0,31
197,2	0,015	0,01509	— 0,57
192,2	0,007	0,006955	+ 0,64

Le relazioni ricavate dai dati sperimentali sono le seguenti: per il liquido

$$\text{Log } p = 0,013377 T + 0,573899 \text{ Log } T - 2739,517 \frac{1}{T} + 13,61738$$

dalla quale si ricava  $\Lambda_v = - 0,061175 T^2 + 1,13976 T + 12528$ ; e per il solido

$$\text{Log } p = - 2558,359 \frac{1}{T} + 11,1532$$

dalla quale si ricava  $\Lambda_s = 11,70 \text{ K cal/mol}$ .

La temperatura di fusione del tiofene è  $- 40^\circ \text{ C}$ , cioè  $233,2^\circ \text{ K}$ . A tale temperatura il calore latente di evaporazione è  $9,46 \text{ K cal/mol}$ , da cui il calore latente di fusione risulta  $2,24 \text{ K cal/mol}$ . Se la temperatura di fusione non fosse stata nota dalla letteratura e si fosse dovuto ricorrere alla temperatura determinata dal punto d'incrocio delle due curve si sarebbero avuti i seguenti risultati: temperatura di fusione calcolata:  $224,9^\circ \text{ K}$ ,  $\Lambda_v = 9,69 \text{ K cal/mol}$ ,  $\Lambda_f = 2,01 \text{ K cal/mol}$ .

Anche per queste relazioni bisogna notare che il loro campo di validità resta compreso entro i limiti di temperatura entro i quali sono state eseguite le misure e che quindi esse non sono estrapolabili che per brevissimi tratti.

#### RIASSUNTO

Vengono espone le misure di tensione di vapore del tiofene eseguite tra la temperatura ambiente e circa  $- 80^\circ \text{ C}$ .

Da queste misure, col metodo dei minimi quadrati, si ricavano le relazioni che fissano la dipendenza dalla temperatura della tensione di vapore e dei calori latenti di evaporazione e di sublimazione.

#### SUMMARIUM

Auctor dimensus quatenam thyophoenis esset intentio vaporis, cum temperatura a circumfusi aeris condicione ad  $-80^\circ \text{ C}$ . processisset, pervestigationis suae exitus profert.

Deicde, minimorum quadratorum methodo adhibita, relationes evincit quibus statuitur et vaporis intentionem et evaporationes sublimationisque calores latentes ad temperatura pertinere.

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

#### BIBLIOGRAFIA

- (<sup>1</sup>) G. MILAZZO, Boll. sci. Fac. chim. ind., Bologna, 1941, 94.
- (<sup>2</sup>) G. MILAZZO, v. nota precedente.