

74. G. MILAZZO e L. PAOLONI. — **Limiti di attendibilità dei calori latenti di trasformazione ricavati da misure di tensione di vapore. (*)**

Riassunto. — Il diagramma sperimentale della tensione di vapore del furano è stato rilevato tra la temperatura ambiente e -100° C.

Con le coppie di valori temperatura-tensione di vapore sono state calcolate due equazioni di Clausius-Clapeyron ed una equazione di Antoine per il liquido ed una equazione di Clausius-Clapeyron per il solido. Dalle equazioni ricavate sono stati calcolati i calori latenti di evaporazione, di sublimazione e di fusione a varie temperature, valutando l'incertezza dei valori ottenuti da ogni equazione in base all'incertezza dei coefficienti delle singole equazioni data dall'errore sperimentale.

I calori latenti di evaporazione e di sublimazione così calcolati hanno una incertezza paragonabile a quella delle misure calorimetriche comuni ed è sconsigliabile per il loro calcolo servirsi di una equazione di Antoine essendo preferibile una equazione di Clausius-Clapeyron. I valori ottenuti per il calore latente di fusione possono invece essere utilizzati soltanto come ordine di grandezza.

Résumé. — On a mesuré la tension de vapeur du furane entre la température ordinaire et la température de -100° C.

Avec les couples de valeurs température-tension de vapeur on a calculé deux équations de Clausius-Clapeyron et une équation d'Antoine pour le liquide et une équation de Clausius-Clapeyron pour le solide. Avec les coefficients des équations obtenues on a calculé les chaleurs latentes d'évaporation, de sublimation et de fusion à différentes températures, en évaluant l'incertitude des valeurs résultant de chaque équation au moyen de l'incertitude des coefficients, de chaque équation, due à l'erreur expérimentale.

Les chaleurs latentes d'évaporation et de sublimation ainsi calculées ont une approximation comparable à celle des mesures calorimétriques ordinaires et pour le calcul il n'est pas recommandable de se servir d'une équation d'Antoine mais de préférer une équation de Clausius-Clapeyron. Les valeurs obtenues pour la chaleur latente de fusion ne peuvent servir au contraire que comme ordre de grandeur.

(*) Lavoro presentato al XIII Congresso dell'Unione Internazionale di Chimica Pura ed Applicata - Stoccolma, 29 luglio-4 agosto 1953.

Summary. — The experimental diagram of the vapour pressure of furan was drawn up, between room temperature and -100° C.

With the pairs of temperature — vapour pressure values, two Clausius-Clapeyron equations and one Antoine equation were calculated for the liquid, and one Clausius-Clapeyron equation for the solid. From the equations obtained, the latent heats of evaporation, of sublimation and of fusion were calculated at various temperatures, estimating the uncertainty of the values obtained from each equation on the basis of the uncertainty of the coefficients of the single equations given by experimental error.

The latent heats of evaporation and sublimation thus obtained have an uncertainty comparable with that of ordinary calorimetric measurements, and it is not advisable to use an Antoine equation for their calculation, a Clausius-Clapeyron equation being preferable. The values obtained for the latent heat of fusion can in fact be utilized only as an indication of magnitude.

Zusammenfassung. — Die experimentellen Dampfdrucke des Furans wurden zwischen Zimmertemperatur und -100° C gemessen.

Mit den Temperatur-Dampfdruck-Wertepaaren wurden zwei Clausius-Clapeyron'schen und eine Antoine'sche Gleichung für die flüssige Phase und nur eine Clausius-Clapeyron'sche Gleichung für die feste Phase gerechnet. Mit den Koeffizienten der gefundenen Gleichungen wurden die latenten Verdampfungs, Sublimations- und Schmelzwärmen bei verschiedenen Temperaturen errechnet; gleichzeitig wurde die Ungenauigkeit dieser errechneten Wärmemengen auf Grund der Koeffizientenungenauigkeit der entesprechenden Gleichungen geschätzt, die ihrerseits durch die experimentellen Messfehler bedingt wird.

Die Ungenauigkeit der so errechneten Verdampfungs und Sublimationswärmen ist mit der Ungenauigkeit gewöhnlicher kalorimetrischer Messungen zu vergleichen. Zur Berechnung dieser Wärmen ist die Gleichung von Clausius-Clapeyron derjenigen von Antoine vorzuziehen. Die für die latente Schmelzwärme erhaltenen Werte sind hingegen nur als Größenordnung zu verwenden.

E' noto che i calori latenti di evaporazione, sublimazione, fusione e transizione sono dati sperimentali di primaria importanza per la termodinamica e che essi richiedono per la loro misura diretta una attrezzatura

zatura sperimentale abbastanza complessa. In taluni casi, specialmente nel campo delle basse temperature, tali misure diventano praticamente impossibili o quanto meno molto imprecise, se non si dispone di una attrezzatura veramente speciale. In questi casi le grandezze suddette possono tuttavia essere determinate per via indiretta dalle relazioni che legano tensione di vapore e temperatura.

La relazione più semplice che lega la tensione di vapore di una sostanza alla temperatura assoluta è la classica equazione di Clausius-Clapeyron

$$\log p = A - \frac{B}{T} \quad (\text{I})$$

la quale ha il grandissimo vantaggio di essere molto semplice e di dare col coefficiente B un numero direttamente proporzionale al calore latente di evaporazione, o di sublimazione, secondo che la fase condensata sia solida o liquida. Tale equazione, nella forma data dalla (I) è basata su alcune ipotesi valide in prima approssimazione e cioè: indipendenza del calore latente dalla temperatura, validità della equazione di stato dei gas ideali per la fase vapore e volume molare del liquido trascurabile rispetto al volume molare del vapore. La prima ipotesi è senz'altro accettabile e molto vicina alla realtà per intervalli di temperatura piccoli, la seconda e la terza ipotesi sono anch'esse accettabili per tensioni di vapore basse. Ciò nonostante la (I) è stata criticata perchè sovente non è utilizzabile neanche per una esatta interpolazione della tensione di vapore, il che risulta riconoscibile tracciando il diagramma sperimentale

$\log p$ verso $\frac{1}{T}$ che presenta una curvatura più o meno accentuata. In tali casi evidentemente il valore dei calori latenti ricavati dalla (I) è un valore medio e risulta affetto da un errore non trascurabile.

Per tale ragione sono state proposte numerose altre relazioni tra tensione di vapore e temperatura ⁽¹⁾, tra le quali quella di C. ANTOINE ⁽²⁾ merita una particolare attenzione. Essa nella forma

$$\log p = A' - \frac{B'}{T - C'} \quad (\text{II})$$

proposta originariamente come equazione empirica in funzione della temperatura espressa in gradi centigradi (qui viene data direttamente in temperatura assoluta) e fondata in linea teorica solo recentemente ⁽³⁾

⁽¹⁾ G. W. THOMSON, Chem. Rev., 38, 1 (1946); Physical Methods of Organic Chemistry, vol. I, p. I, II ediz. Interscience, New York (1949), pag. 203 e segg.

⁽²⁾ Compt. rend. 107, 681, 836, 1143 (1888).

⁽³⁾ F. GUTMANN e L. M. SIMMONS, J. Chem. Physics, 18, 696 (1950).

si è rivelata particolarmente adatta non solo nei riguardi della interpolabilità dei valori di tensione di vapore, ma anche nei riguardi di una estrapolabilità relativamente ampia oltre i limiti dell'intervallo di temperatura utilizzato per le misure di tensione di vapore. In essa i coefficienti B' e C' non sono però direttamente utilizzabili per ricavare il valore del calore latente ed è necessario a tal uopo derivare la (II) rispetto alla temperatura e porre quindi

$$\frac{d \ln p}{d T} = \frac{\wedge}{RT^2}$$

la quale, usando i logaritmi decimali dà

$$\wedge = \frac{4.574 B'}{\left(1 - \frac{C'}{T}\right)^2} \quad \text{(III)}$$

Dalla (III) si può quindi facilmente calcolare il calore latente alla temperatura desiderata.

Il calcolo dei coefficienti A' , B' e C' è però matematicamente un po' laborioso per cui la (I) risulta preferibile, specialmente in quei casi nei quali le ipotesi sulle quali essa è fondata, risultino valide con sufficiente approssimazione e cioè: intervallo di temperatura relativamente piccolo e tensioni di vapore basse, ed inoltre quando la precisione delle misure, sia di temperatura che di tensione di vapore, è quella corrispondente a mezzi sperimentali comuni.

Per numerose sostanze organiche il campo delle basse tensioni di vapore corrisponde ad un campo di basse temperature, per il quale le difficoltà sperimentali, specialmente nei riguardi della costanza di temperatura del bagno termostatico, diventano notevoli e nel quale l'errore di misura della temperatura assume un peso anch'esso notevole. In tali casi, specialmente se il numero di punti misurati non è molto elevato, il calcolo di una equazione a tre costanti avrebbe un valore probabilmente illusorio.

Scopo di questa comunicazione è la ricerca dei limiti di attendibilità dei valori dei calori latenti ricavati dalla (I) mediante misure di tensione di vapore e di temperatura eseguite con mezzi sperimentali relativamente semplici nel campo delle basse temperature, tenendo conto dell'ampiezza degli errori sperimentali; in secondo luogo il confronto dei risultati ottenuti in tal modo con quelli ottenuti applicando alle stesse misure le equazioni (II) e (III) e possibilmente ancora il confronto diretto con valori sperimentali dei calori latenti.

Per tale confronto è stato determinato il diagramma di tensione di vapore del furano, non ancora noto nel campo tra la temperatura ambiente e -100° C. Per questa sostanza esistono in letteratura misure dirette molto accurate dei calori latenti di evaporazione e di fusione (4).

I dati relativi al furano sono stati misurati per la prima volta nel campo delle basse temperature. Essi sono stati determinati su un campione di furano puro, chiuso in fiala in presenza di poco idrochinone, ulteriormente purificato per questa ricerca. La purificazione è stata eseguita distillando in alto vuoto, tra le temperature dell'anidride carbonica solida e dell'aria liquida, tante volte finchè l'indice di rifrazione per la riga D del sodio non è rimasto costante a meno di ± 2 unità della quinta cifra decimale, e successivamente congelando e scongelando tante volte (facendo il vuoto dopo ogni congelamento) finchè la pressione residua soprastante al furano congelato alla temperatura dell'aria liquida non è rimasta inferiore a 10^{-4} mm Hg.

La tabella seguente contiene i dati dell'indice di rifrazione e del punto di fusione misurati sul furano utilizzato, insieme a quelli pubblicati, in un lavoro molto accurato, da Guthrie e coll. (4).

TABELLA 1.

DATI DI PUREZZA DEL FURANO

	n_D 20 °C	Punto di fusione °K
Questa ricerca	1,42090	186,9
Guthrie e collaboratori	1,42140	187,55

E' difficile dire se le piccole differenze tra i dati di Guthrie e coll. e quelli di questa ricerca siano da attribuire a differenti mezzi sperimentali o a piccole tracce di impurezze (per altro poco probabili) ancora presenti nel furano utilizzato in questo lavoro. Le tensioni di vapore sono state misurate per mezzo di un manometro a mercurio e U e rispettivamente per mezzo di un vuotometro di McLeod a sette campi di misura a scale lineari, le temperature con una pila termoelettrica rame-costantana di due elementi in serie usando la tecnica e gli apparecchi già descritti precedentemente (5). Gli ordini di grandezza degli errori nelle misure di pressione e di temperatura sono rispettivamente di 2% e di $0,1^{\circ}$ C per il campo di esistenza della fase liquida, mentre per il

(4) G. B. GUTHRIE e coll., J. Am. Chem. Soc., 74, 4662 (1952).

(5) G. MILAZZO e L. PAOLONI, Ann. Chimica, 41, 673 (1951).

campo di esistenza della fase solida tali errori sono maggiori e principalmente dovuti alla minore precisione della lettura di pressione nel campo dei centesimi di mm Hg ed alla minore costanza della temperatura del bagno termostatico. Per il campo del solido gli errori sperimentali, espressi in totale come errori di pressione, possono essere stimati intorno al 4%.

Dato che il campo esplorato per la fase liquida è molto ampio e sicuramente non potrebbe essere coperto da una sola equazione del tipo (i), esso è stato diviso in due campi di ampiezza circa uguale, per ognuno dei quali è stata calcolata una equazione separata del tipo (i). Per l'intero campo è stata quindi calcolata una equazione (ii). Tutte e tre le relazioni sono state ricavate col metodo dei minimi quadrati.

Le equazioni calcolate sono le seguenti:

- (1) $\log. p_1 = 7,9636 - \frac{1544,9}{T}$ valida tra 300 e 240° K
- (2) $\log p_2 = 8,4813 - \frac{1669,4}{T}$ valida tra 240 e 186,9° K
- (3) $\log p_3 = 7,2822 - \frac{1191,8}{T-33,3}$ valida tra 300 e 186,9° K
- (4) $\log p_4 = 6,97523 - \frac{1060,851}{T-45,42}$ calcolata da Guthrie e coll. entro il campo 335-275° K ed estrapolata fino a 240° K
- (5) $\log p_5 = 10,4977 - \frac{2045,0}{T}$ valida tra 186,9 e 173° K (solido)

Trovati i coefficienti delle singole equazioni, che vengono indicati con i simboli: $A_0, B_0, A_0', B_0', C_0'$ si è effettuato il seguente procedimento variazionale: il valore del coefficiente B_0 della equazione (1) è stato variato in più ed in meno di importi uguali e sempre maggiori ottenendo una serie di altri valori B_1, B_2, \dots, B_n . Per ogni valore B_i è stato calcolato un nuovo valore A_i tale che la coppia dei coefficienti $A_i - B_i$ introdotta nella equazione (1) desse nuovamente uno scarto quadratico minimo, rispetto ai punti misurati, in funzione del valore A_i . I minimi così ottenuti per ogni nuovo valore B_i sono evidentemente tutti maggiori del minimo corrispondente all'equazione con i coefficienti A_0, B_0 . Tra tutti i valori B_i così fissati sono stati scelti infine i due B_i rispettivamente

maggiore e minore di B_0 , tali che in coppia col corrispondente valore A_i introdotti nella equazione (1) soddisfino alla condizione

$$\sqrt{\frac{\sum (\Delta p^0)^2}{n}} = 2\% \text{ in cui } \Delta p^0 = \frac{p_{\text{calc}} - p_{\text{mis}}}{p_{\text{calc}}} \% \quad (2\% = \text{valore}$$

valutato dell'errore sperimentale). Un procedimento analogo è stato ripetuto per le equazioni (2) e (3), per quest'ultima sono stati variati indipendentemente i coefficienti B_0' e C_0' (calcolando naturalmente in corrispondenza i migliori valori A_i' in modo da ottenere le terne di coefficienti A_i', B_i', C_i' che introdotti nella equazione (3) soddisfano alla

$$\text{condizione } \sqrt{\frac{\sum (\Delta p^0)^2}{n}} = 2\%.$$

I valori estremi dei coefficienti servono per determinare l'incertezza dei valori dei calori latenti ricavati dalle misure di tensione di vapore utilizzando le differenti equazioni. Dato che l'errore medio probabile dei punti calcolati è sicuramente minore dell'errore medio sperimentale, il valore dell'incertezza così determinato può essere considerato come limite superiore della stessa. Nei riguardi della equazione (5) dato che il campo di temperatura esplorato è piccolo, che il numero di punti sperimentali è anch'esso piccolo il procedimento variazionale è stato semplificato nel modo seguente: dalla equazione della retta sono stati calcolati i punti estremi che sono stati entrambi incrementati in più ed in meno di importi corrispondenti allo scarto quadratico percentuale medio tra i valori calcolati e quelli misurati.

Accoppiando i quattro valori così ottenuti si ottengono quattro coppie di punti corrispondenti a quattro rette delle quali una avrà il coefficiente B massimo e l'altra minimo. I valori B_{max} e B_{min} sono stati quindi utilizzati come nei casi precedenti per ricavare l'incertezza di Δ .

I risultati sono riportati nelle seguenti tabelle. I valori p_{calc} sono quelli ricavati da ciascuna delle equazioni (1), (2), (3), (4) e (5).

Per non appesantire inutilmente di numeri le tabelle, non vengono riportati i p_{calc} da ciascuna delle suddette equazioni con i coefficienti variati (A_i, B_i , ecc.) nel modo descritto. I coefficienti sono stati utilizzati soltanto per calcolare i calori latenti corrispondenti, la cui differenza col calore latente ricavato da ciascuna delle equazioni suddette (con i coefficienti A_0, B_0 ecc.) è espressa sotto forma di $\Delta \wedge \pm \dots$ cal. nella tabella 4, colonna quarta, e serve a dare l'incertezza del calore latente corrispondente. L'incertezza dei calori di fusione, calcolati per differenza tra il calore di sublimazione e quello di evaporazione alla temperatura

TABELLA 2.

FURANO LIQUIDO

T °K	p. mis	P ₁	Δ P ₁ %	P ₂	Δ P ₂ %	P ₃	Δ P ₃ %	P ₄	Δ P ₄ %
299,6	634	644,2	+ 1,55			640,9	+ 1,07	633,3	- 0,11
290,0	434	434,9	+ 0,20			435,8	+ 0,44	434,3	+ 0,0:
280,4	289	285,8	- 1,12			287,8	- 0,42	288,8	- 0,07
275,7	234	230,2	- 1,82			232,0	- 0,86	233,6	- 0,17
273,2	206,5	204,6	- 0,93			206,2	- 0,15	207,9	+ 0,67
265,7	140,0	141,6	+ 1,13			142,6	+ 1,83	144,3	+ 2,98
259,5	103,0	102,8	- 0,19			103,1	+ 0,10	104,7	+ 1,63
259,2	97,5	101,2	+ 3,65			101,5	+ 3,94	103,0	+ 5,34
253,7	78,0	75,18	- 3,65			74,96	- 4,05	76,18	- 2,36
250,0	61,5	61,10	- 0,66			60,59	- 1,50	61,62	+ 0,19
245,0	45,5	45,70	+ 0,44			44,93	- 1,26	45,69	+ 0,42
241,5	36,5	37,03	+ 1,43			36,13	- 1,03	36,72	+ 0,60
237,5	28,0			28,33	+ 1,16	27,91	- 0,37		
233,2	21,0			21,02	+ 0,09	20,90	- 0,48		
229,5	16,0			16,11	+ 0,68	16,14	+ 0,87		
226,7	13,3			13,10	- 1,53	13,18	- 0,91		
223,2	10,2			10,04	- 1,60	10,15	- 0,49		
222,0	9,0			9,15	+ 1,64	9,26	+ 2,69		
216,8	6,0			6,04	+ 0,66	6,13	+ 2,12		
209,7	3,35			3,314	- 1,09	3,357	+ 0,21		
204,7	2,15			2,119	- 1,46	2,133	- 1,07		
201,0	1,50			1,500	0,00	1,498	- 0,13		
198,5	1,15			1,178	+ 2,38	1,169	+ 1,63		
195,5	0,88			0,875	- 0,57	0,860	- 2,32		

Scarto quadratico percentuale

$$\text{medio} = \sqrt{\frac{\sum (\Delta P \%)^2}{n}} \quad 1,79 \% \quad 1,26 \% \quad 1,65 \% \quad 1,97 \%$$

TABELLA 3.

FURANO SOLIDO

T °K	p. mis.	P ₅	Δ P ₅ %
186,5	0,34	0,341	+0,18
182,7	0,21	0,202	-4,14
179,7	0,125	0,1311	+4,54
176,5	0,081	0,0815	+0,65
173,2	0,050	0,0490	-2,04

Scarto quadratico percentuale

$$\text{medio} \sqrt{\frac{\sum (\Delta P \%)^2}{n}} \quad 2,91 \%$$

di fusione, è naturalmente data dalla combinazione delle incertezze dei calori latenti utilizzati per la differenza.

Dall'esame delle tabelle possono trarsi le seguenti conclusioni:

1) Anzitutto va notato che la retta del solido non incrocia la curva del liquido calcolata secondo l'equazione di Antoine, mentre l'incrocio è regolare con la retta del liquido, secondo tratto [equazione (2)].

Esaminando accuratamente i punti del solido tale anomalia sembra dovuta ad un errore sistematico dei punti del solido. Questo errore è piccolo in valore assoluto ($\approx 10^{-2}$ mm Hg) è però abbastanza rilevante in valore relativo e dal confronto tra le pressioni calcolate alla temperatura di fusione con la equazione di Antoine e con la retta del solido, rispettivamente 0,333 e 0,360 mm Hg, esso sembra essere un po' superiore all'ordine di grandezza dell'errore sperimentale, ma non può influire notevolmente, appunto perchè sistematico, sul coefficiente B_0 della retta del solido.

2) I calori latenti di evaporazione, o di sublimazione, anche se ricavati da una equazione di Antoine ottenuti da misure di tensione di vapore molto esatte, sono sempre affetti da una incertezza, che nella migliore delle ipotesi è confrontabile con l'incertezza di misure dirette calorimetriche fatte con mezzi normali, non con calorimetri speciali di elevatissima precisione.

3) I calori latenti di fusione (o di trasformazione di due fasi solide) ricavati dalla differenza tra calori latenti di sublimazione e calori latenti di evaporazione alla temperatura di fusione (o per differenza tra i calori latenti di sublimazione tra le due fasi solide alla temperatura di trasformazione) essendo affetti da una incertezza molto maggiore, risultante dalla combinazione delle incertezze dei calori latenti utilizzati per la differenza, sono naturalmente molto meno esatti in quanto l'errore relativo è molto maggiore e possono al massimo essere usati per avere l'ordine di grandezza del calore latente cercato.

4) Nel campo delle basse tensioni di vapore, facendo un notevole numero di misure di tensione di vapore in un piccolo intervallo di temperatura, è sconsigliabile ricorrere al calcolo laborioso di una equazione a tre costanti del tipo (II) per ricavare i calori latenti di evaporazione e di sublimazione essendo le incertezze di tali grandezze maggiori che nel caso della loro determinazione mediante l'uso di una semplice equazione di Clausius-Clapeyron a due costanti del tipo I.

TABELLA 4.

CALORI LATENTI

Equazioni	T °K	Λ_i Kcal.	$\Delta \Lambda$ \pm cal.	$\Delta \Lambda$ %	$\frac{\Lambda_i - \Lambda_{\text{sper.}}}{\Lambda_{\text{sper.}}}$ %
Λ_1 evap. equaz. 1	300-240	7,066	60	0,85	3,76
Λ_2 evap. equaz. 3	304,5	6,872	150	2,16	6,15
Λ_3 evap. equaz. 4	304,5	6,704	?	?	3,55
Λ_4 evap. sper.	304,5	6,474	1	—	—
Λ_5 evap. equaz. 3	279,2	7,028	100	1,42	3,21
Λ_6 evap. equaz. 4	279,2	6,921	?	?	1,63
Λ_7 evap. sper.	279,2	6,810	6	0,1	
Λ_8 evap. equaz. 2	240-187	7,636	70	0,92	
Λ_9 evap. equaz. 3	186,9	8,071	200	2,40	
Λ_{10} subl. equaz. 5	186,9-173,2	9,354	280	3,01	
Λ_{11} fus. = $\Lambda_{10} - \Lambda_8$	186,9	1,718	280	17	89
Λ_{12} fus. = $\Lambda_{10} - \Lambda_9$	186,9	1,283	460	36	41
Λ_{13} fus. sper.	186,9	0,910	1	0,1	

Ciò è dovuto al fatto che la determinazione di Λ da una equazione di Antoine mediante la relazione (III) è molto più sensibile a piccole variazioni del coefficiente C' che non le tensioni di vapore calcolate dalla equazione (II).

Roma — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di chimica.