SULLA RELAZIONE FRA LA SOLUBILITÀ E IL CALORE DI SOLUZIONE.

Nota di ADOLFO CAMPETTI ¹⁾.

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

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

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 la quantità di calore che viene svolta allorquando 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.

In quella equazione q è (come K) funzione della temperatura e quindi varia con essa. Se si suppone però che il processo che si considera avvenga a due temperature T_1 e T_2 sufficientemente vicine, si sa dall' esperienza che si può ritenere, con molta approssimazione, q costante; quindi integrando quella equazione e ponendo per R il suo valore numerico e passando dai logaritmi naturali ai volgari si ha:

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

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

2.^o L' equazione precedente può applicarsi immediatamente per determinare la quantità di calore che viene svolto od assorbito per la soluzione di una sostanza in un solvente, ad esempio nell' acqua, quando siano note le concentrazioni c_1 e

1) Rend. della R. Accad. dei Lincei, Vol. 10, fasc. 4, 1901.

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 precedente che fu dedotta anche direttamente dal Van 't Hoff e da lui verificata per le soluzioni acquose di acido succinico, benzoico, salicilico e borico, richiede per la sua immediata applicazione che la sostanza che si scioglie non dia luogo a dissociazione.

Dovendosi inoltre ammettere per la deduzione dell'equazione (2) la validità della legge dello stato gassoso per la sostanza disciolta, in quanto riguarda la sua pressione osmotica, quella relazione vale solo per le soluzioni di bassa concentrazione. Per quelle di concentrazione elevata il Van 't Hoff stesso dimostra che occorre conoscere la relazione tra la pressione osmotica e la concentrazione, per stabilire una formula analoga alla precedente, dalla quale dedurre, dati i valori delle solubilità a due temperature, una quantità Q , che egli chiama *calore di soluzione della sostanza nella sua soluzione satura*, e che non può ottenersi direttamente, ma riguardarsi soltanto come valore limite.

Scopo di questa Nota è appunto di determinare la relazione fra il calore di soluzione e la solubilità per alcune sostanze che si sciolgono nell'acqua in forte proporzione; per questo sono state scelte l'urea e la mannite che si potevano avere sufficientemente pure. La solubilità di queste sostanze venne determinata a tre temperature, differenti fra loro di circa cinque gradi, ponendo la sostanza finamente 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 di-

sciolta. 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) una piccola quantità della sostanza, in guisa da potere calcolare con grande approssimazione il calore specifico della soluzione dal calore specifico dell'acqua e da quello della sostanza disciolta.

In tal modo si ebbero i seguenti risultati:

Urea. — Nella tabella seguente t rappresenta la temperatura, p il numero di grammi di urea che si sciolgono in cento di acqua, d la densità della soluzione alla corrispondente temperatura:

t	p	d
9,85	84,97	1,132
14,92	96,46	1,141
19,92	108,17	1,151

Quanto al calore di soluzione si ottenne come media di più esperienze concordanti, tra 10° e 15°

$q = -3645$ piccole calorie per grammo-molecola e tra 15° e 20°
 $q = -3566$ » » » » » » »

Mannite.

t	p	d
10,00	13,94	1,044
15,01	16,18	1,050
20,02	18,98	1,057

Quanto al calore di soluzione si ebbe, tra 10° e 15°

$q = -5004$ piccole calorie per grammo-molecola e tra 15° e 20°
 $q = -5012$ » » » » » » »

Dai dati precedenti determinando le concentrazioni delle rispettive soluzioni, essendo ad es. c il numero di grammi contenuti in 100 centimetri cubi di soluzione, si ha per le tre soluzioni di urea

$$c_1 = 51,99 \quad c_2 = 56,01 \quad c_3 = 59,81$$

e per le tre di mannite :

$$c_1 = 12,78 \quad c_2 = 14,63 \quad c_3 = 16,86$$

Calcolando ora con questi dati il calore di soluzione per mezzo della (2) abbiamo 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.

DETERMINAZIONE DELLA GRAVITÀ RELATIVA

A GENOVA, SAVONA, ALBENGA E SAN REMO.

Nota del Dott. CESARE AIMONETTI ¹⁾.

Al fine di estendere e moltiplicare le determinazioni della gravità terrestre per lo studio della forma del geoide terrestre, furono eseguite osservazioni sulla riviera ligure, dove per lo innanzi non erano state fatte, a Genova, Savona, Albenga e S. Remo.

Le determinazioni furono eseguite coll' apparato pendolare di Sterneek, in locali adatti sia per la stabilità e la tranquillità, sia per la costanza della temperatura.

I dati relativi alle singole stazioni, sono :

	Latitudine	Longitudine	Altezza sul livello del mare
Genova	44° 25' 7",6	3° 31' 54",8	m. 88,77
Savona	44° 18' 18"	3° 58' 18"	8,00
Albenga	44° 2' 48"	4° 16' 6"	6,00
San Remo	43° 49' 6"	4° 40' 42"	23,10

Il cronometro adoperato fu il cronometro Frodsham numero 3576 a tempo siderale, il cui andamento fu determinato a Torino e a Genova mediante confronti presi coi pendoli normali dei rispettivi osservatorii e nelle altre stazioni osservando il passaggio di stelle orarie nel verticale della polare. Le altezze barometriche infine furono lette sul barometro aneroide Bardelli, di cui si determinò la correzione prima e dopo le osservazioni, confrontandolo col barometro normale del R. Osservatorio Astronomico di Torino.

1) Accademia Reale delle Scienze. Torino, anno 1900-901.