Sui calori specifici di alcune miscele liquide binarie ¹⁾.

NOTA DI A. CAMPETTI.

1. — Le presenti ricerche sono dirette a portare qualche contributo alla conoscenza dei calori specifici delle miscele liquide binarie che sono state in epoca recente studiate specialmente dallo Schulze ²⁾, soprattutto allo scopo di esaminare come la divergenza dei calori specifici di dette miscele da quelli che si possono calcolare mediante la regola di miscuglio, dipenda dallo stato molecolare nella mescolanza.

Il Dolezalek ³⁾ aveva già studiato tali miscele binarie in riguardo alla loro tensione di vapore e mostrato che per le miscele nelle quali i due liquidi componenti non hanno molecole associate e non danno luogo ad alcun composto chimico, la tensione di vapore, considerata come funzione della composizione della miscela, ha andamento rettilineo; invece nelle miscele in cui i due liquidi danno luogo ad un nuovo composto, la tensione di vapore è minore di quella che si potrebbe ricavare dalla regola di miscuglio, mentre è superiore per quelle miscele in cui uno dei due componenti contiene molecole complesse (*miscele di associazione* secondo la denominazione di Dolezalek).

In correlazione con questo comportamento rispetto alla tensione di vapore lo Schulze ha trovato sperimentalmente che, per le miscele del primo tipo, il calore specifico, considerato come funzione della composizione della miscela, ha andamento rettilineo, che per quelle del secondo tipo (in cui cioè i due componenti danno origine ad una combinazione chimica) il calore specifico della miscela è sempre superiore a

¹⁾ *Atti della R. Accademia delle Scienze di Torino*, vol. 48, 1912-13.

²⁾ Schulze, *Ver. d. D. phys. Ges.*, 1912. — *Zeit. für Elektrochemie*, 1912. — *Phys. Zeit.*, 1912.

³⁾ Dolezalek, *Zeit. f. phys. Chemie*, 1908 e 1910.

quello calcolato mediante la regola di miscuglio, mentre è sempre minore nelle miscele del terzo tipo. Tale comportamento fu verificato per le coppie benzolo-cloruro di etilene (primo tipo), etere-cloroformio, acetone-cloroformio (secondo tipo), benzolo-tetracloruro di carbonio (terzo tipo, perchè il tetracloruro di carbonio è un liquido a molecole associate). Anche per le miscele del secondo e terzo tipo è tuttavia possibile calcolare il calore specifico da quello dei componenti, purchè siano note le modificazioni chimiche o molecolari nella mescolanza.

2. — Nelle esperienze qui riferite si vollero esaminare miscele liquide binarie in vicinanza (e precisamente tanto al disopra, quanto al disotto) della temperatura di fusione di uno dei due componenti. Oltre a ricercare se per i calori specifici di queste miscele fosse applicabile la regola di miscuglio, si volle esaminare se la discontinuità o almeno la rapida variazione che si presenta per molte sostanze nel calore specifico passando dallo stato solido al liquido si riproducesse anche nelle miscele e se quindi si dovesse, anche nei casi in cui la regola di miscuglio è approssimativamente applicabile, considerare, per le miscele a temperatura inferiore a quella di fusione di uno dei componenti, come calore specifico di esso componente nel miscuglio quello allo stato solido o quello della sostanza stessa soprafusa alla medesima temperatura.

3. — Le miscele esaminate furono soluzioni di difenilamina, nitronaftalina, α -naftilamina e salolo in alcool assoluto; soluzioni molto adatte per queste esperienze, data la elevata solubilità di queste sostanze nell'alcool, specie in vicinanza della temperatura di fusione.

L'alcool a 99° venne distillato due volte sopra calce viva e sopra solfato di rame anidro e poteva quindi praticamente ritenersi come alcool assoluto; la difenilamina, la α -naftilamina e il salolo vennero cristallizzati due volte dall'alcool: la nitronaftalina dall'acido acetico e dall'alcool, presentando in queste condizioni le seguenti temperature di fusione ormai invariabili:

α -Naftilamina . .	48,21
Nitronaftalina . .	56,24
Difenilamina . .	52,93
Salolo	41,38.

Le miscele vennero preparate per pesata in boccie a smeriglio: quanto ai calori specifici, dovendo questi essere determinati a varie temperature, tutte superiori a quella dell'ambiente, si ricorse al metodo di riscaldamento mediante la corrente elettrica, usando come calorimetri due vasi di Dewar immersi in un bagno a temperatura prossima a quella a cui dovea determinarsi il calore specifico e inviando la corrente attraverso due spirali di filo di platino di circa un metro di lunghezza e del diametro di 0,2 millimetri circa: di queste spirali la resistenza e il coefficiente di temperatura vennero accuratamente determinati (Resistenza della prima spirale Ohm 3,1365 a 15°,02, della seconda 3,1265 a 15°,02).

Il termometro, i fili di rame terminanti ai due capi di ciascuna spirale, l'agitatore rotativo pure di platino erano, per ciascun calorimetro, portati da un'unica sbarra di ottone, alla quale era pure fissata un'asticella di ottone munita di due dischi di mica con guarnitura di feltro distanti circa un centimetro e mezzo. Questi dischi, di diametro uguale a quello interno dei vasi di Dewar, servivano ad otturarli circa ad un centimetro al di sopra del livello del liquido nel vaso stesso, impedendo così l'evaporazione durante l'esperienza: una volta infatti che il piccolo spazio sovrastante al liquido nel calorimetro fosse saturo di vapore, l'evaporazione era praticamente annullata.

Dapprima si determinò l'equivalente in acqua di ciascun calorimetro, ponendo in ognuno di essi lo stesso peso di acqua (90 grammi) e inviando una corrente di intensità nota, usando per misurarla un milliamperometro di Hartmann e Braun posto in derivazione e accuratamente tarato nelle stesse condizioni mediante il voltmetro a nitrato di argento. Quindi, per farsi un'idea della precisione delle misure, si determinò a 40°, 50°, 60° il calore specifico dell'anilina pura dissecata me-

dianite potassa caustica e duplice distillazione, trovando risultati conformi a quelli del Bartoli ¹⁾ (cioè con differenze mai superiori al 2 %) del resto assai concordanti coi dati del Griffiths ²⁾.

Qui, come in tutte le determinazioni successive dei calori specifici eseguite col metodo elettrico, si considera come calore specifico a 40°, 50°, 60°, ecc. il valore medio in un intervallo di temperature di due o tre gradi, per cui la temperatura media è 40°, 50°, 60° rispettivamente.

Dopo questa prova preliminare si determinò il calore specifico dell'alcool assoluto, ottenendosi come media di tre esperienze

t	c
40°	0,6393
58°	0,7025

valori assai prossimi a quelli calcolati da Regnault ³⁾ per le stesse temperature (a 40°, $c = 0,6479$; a 58°, $c = 0,7002$): da questi dati si dedussero per interpolazione ed extrapolazione i calori specifici, di cui la conoscenza era necessaria, per tutte le temperature tra 40° e 60°.

Per quanto riguarda i calori specifici delle quattro sostanze già nominate (con cui si preparavano le soluzioni alcooliche) allo stato solido e allo stato liquido, mancano i dati relativi al salolo: per la difenilamina, la nitronaftalina e la α -naftilamina si hanno le determinazioni del Battelli ⁴⁾: ma, data la differenza di temperatura di fusione tra le sostanze da me adoperate e quelle usate dal prof. Battelli (difenilamina temp. fusione 52,93 e 50,9 secondo Battelli; nitronaftalina temp. fusione 56,24 e 55,1 secondo Battelli; α -naftilamina 48,21 e 43,2 secondo Battelli) non si poteva approfittare dei dati di quelle esperienze e conveniva eseguire nuove determinazioni: per le sostanze fuse si ricorse al metodo della cor-

¹⁾ Bartoli, *Nuovo Cimento*, 1895.

²⁾ Griffiths, *Phil. Mag.*, 1895.

³⁾ Regnault, *Mémoires de l'Acad.*, 1862.

⁴⁾ Battelli, *Atti dell'Istituto Veneto*, 1884-85.

rente elettrica, per le sostanze solide si determinarono col metodo delle mescolanze i calori specifici medii in diversi intervalli di temperatura, ricavandone poi i calori specifici occorrenti alle varie temperature.

4. — Riporteremo qui più distesamente i risultati per la difenilamina e le sue soluzioni in alcool, riferendo poi sommariamente quelli relativi alle altre miscele:

a) *Difenilamina*. — Per la difenilamina liquida si trovarono i calori specifici:

t	c
56,00	0,4427
55,98	0,4413
55,99	0,4429

quindi in media

t	c
56°	0,4423.

Analogamente:

t	c
54°	0,4385.

Per lo stato solido si ebbe:

Calore specifico medio tra 24,4 e 43,3	= 0,3190
» » » » 23,4 e 51,5	= 0,3261

da cui si può ricavare:

$$c_t = \alpha + 2\beta t = 0,2523 + 2 \cdot 0,000985 \cdot t$$

ottenendosi così in particolare:

t	c
45°	0,3410
50°	0,3508
51°	0,3528
52°	0,3548.

Tutti questi valori sono notevolmente inferiori a quelli dati dal Battelli che ottenne circa 0,416 a 42°,5 e 0,470 a 56°: ma, come già si disse, la differenza è spiegabile, trattandosi di sostanza effettivamente diversa.

Per le soluzioni o miscele con alcool si ebbero i seguenti risultati:

1.^a soluzione: 83,33 % di difenilamina
16,67 % di alcool

<i>t</i>	<i>c</i> osservato	<i>c</i> calcolato		<i>d</i>
		I	II	
50°,90	0,4987	0,4186	(0,4732)	0,0255
55°,97	0,5017	0,4846	—	0,0271

2.^a soluzione: 57,53 % di difenilamina
42,47 % di alcool

<i>t</i>	<i>c</i> osservato	<i>c</i> calcolato
50°,7	0,5571	0,4896
53°,7	0,5849	—
56°,0	0,6002	0,5496.

Dai risultati riferiti appare intanto che i calori specifici effettivi sono sempre superiori a quelli calcolati secondo la regola di miscuglio: per fare questo calcolo si è supposto di usare il calore specifico della difenilamina liquida o solida a seconda della temperatura cui il calore specifico si riferisce: tuttavia per la soluzione più ricca di difenilamina la differenza *d* tra il calore specifico osservato e quello calcolato si mantiene pressochè costante, quando per la temperatura più bassa (50,9) si consideri come calore specifico della difenilamina quello della sostanza liquida (soprafusa) a quella temperatura ottenuto per extrapolazione: tale valore così calcolato pel calore specifico della miscela è segnato nella colonna II e racchiuso tra parentesi. Questo in sostanza corrisponde a dire che la variazione rapida o discontinuità nel calore specifico della difenilamina passando dallo stato solido al liquido non si riproduce nelle miscele.

b) *Nitronaftalina*. — Per il calore specifico allo stato liquido si ebbe:

t	c
58°,6	0,3650
61°,4	0,3778

onde si dedussero i seguenti valori:

t	c
58°	0,3623
59°	0,3668
60°	0,3714
61°	0,3760
62°	0,3804.

Per lo stato solido, dalla determinazione del calore specifico medio tra 25° e 45° e tra 25° e 55°, si ottiene:

t	c
50°	0,3480
51°	0,3499
52°	0,3518
53°	0,3536
54°	0,3554
55°	0,3572

valori che in complesso sono in sufficiente accordo coi dati del Battelli, corrispondentemente alla minor differenza nella temperatura di fusione per le qualità adoperate di sostanza: non appare che all'atto della fusione il calore specifico subisca notevole variazione.

Per le soluzioni si ebbero i risultati seguenti:

1.^a soluzione: 58,64 % di nitronaftalina
41,36 % di alcool

t	c osservato	c calcolato
54°,2	0,5453	0,4941
56°,8	0,5480	--
61°,0	0,5644	0,5152.

2.^a soluzione: 38,25 % di nitronaftalina
61,77 % di alcool

<i>t</i>	<i>c</i> osservato	<i>c</i> calcolato
53°,7	0,6034	0,5603
56°,6	0,6093	—
58°,1	0,6153	0,5725.

Anche in questo caso il calore specifico effettivo è sempre superiore a quello calcolato secondo la regola di miscuglio.

a) *α-naftilamina*. — Le determinazioni di calore specifico allo stato liquido dettero i risultati

<i>t</i>	<i>c</i>
51°,7	0,4736
54°,7	0,4774

da cui:

<i>t</i>	<i>c</i>
51°	0,4727
52°	0,4740
53°	0,4753
54°	0,4766

mentre per lo stato solido si ebbe:

<i>t</i>	<i>c</i>
45°	0,4200
46°	0,4253
47°	0,4298
48°	0,4342

presentandosi qui, come per il caso della difenilamina, una variazione rapida di calore specifico passando dallo stato solido al liquido.

Un comportamento del tutto analogo a quello delle soluzioni di difenilamina presentano le miscele di naftilamina con alcool, come risulta dai dati qui sotto riferiti, ove le lettere hanno il significato loro attribuito nelle tabelle relative alla difenilamina.

1.^a soluzione: naftilamina 86,89 %
alcool 13,11 %

<i>t</i>	<i>c</i> osservato	<i>c</i> calcolato		<i>d</i>
		I	II	
47°,8	0,5037	0,4639	(0,4966)	0,0071
49°,7	0,5045	—	(0,4976)	0,0059
52°,4	0,5092	0,5021	—	0,0071.

2.^a soluzione: 50,71 % di naftilamina
49,29 % di alcool

<i>t</i>	<i>c</i> osservato	<i>c</i> calcolato		<i>d</i>
		I	II	
46°,45	0,5989	0,5425	(0,5626)	0,0363
49°,00	0,6096	—	(0,5695)	0,0401
52°,02	0,6111	0,5763	—	0,0348.

d) Salolo. — Il calore specifico allo stato liquido venne determinato soltanto a 44°,1: ottenendo

<i>t</i>	<i>c</i>
44°,1	0,3908.

Per lo stato solido si determinò soltanto il calore specifico medio tra 23°,4 e 41° che può approssimativamente considerarsi come calore specifico a 32°,2, avendosi dunque:

<i>t</i>	<i>c</i>
32°,2	0,2902

per conseguenza per le miscele vennero calcolati i calori specifici solo per la temperatura di 44°,1.

Le soluzioni dettero i risultati seguenti:

1.^a soluzione: 87,55 % di salolo
12,45 % di alcool

<i>t</i>	<i>c</i> osservato	<i>c</i> calcolato
40°,06	0,4418	—
44°,12	0,4516	0,4242

2.^a soluzione: 52,13 % di salolo
47,87 % di alcool

<i>t</i>	<i>c</i>	<i>c</i>
40°,30	0,5540	—
44°,12	0,5572	0,5163.

Anche in questo caso adunque la regola di miscuglio non è applicabile: anzi, anche per la miscela più ricca di salolo, la differenza tra il calore specifico effettivo e quello calcolato secondo la predetta regola è assai notevole.

5. — Nelle esperienze sopra riferite sono stati determinati i calori specifici della difenilamina, della nitronaftalina, della α -naftilamina e del salolo, nonchè delle miscele con alcool assoluto, tanto al disotto quanto al disopra della temperatura di fusione della sostanza in questione.

Da esse si può concludere:

1.^o Le miscele di alcool con difenilamina, nitronaftalina, α -naftilamina e salolo hanno calori specifici superiori a quelli calcolabili secondo la regola di miscuglio ed apparterrebbero quindi alle miscele del 2.^o tipo di Schulze: è probabile tuttavia che la divergenza dalla regola sopracitata dipenda qui da variazioni nel numero di molecole associate per fatto della mescolanza: affinchè detta regola fosse applicabile sarebbe necessario conoscere le condizioni molecolari nella soluzione.

2.^o Anche per il caso della difenilamina e della α -naftilamina che presentano una variazione rapida di calore specifico passando dallo stato solido al liquido, tale comportamento non si presenta per le miscele studiate.

3.^o Nelle miscele esaminate a temperatura inferiore a quella di fusione di uno dei due componenti, per il calore specifico di questo componente nella miscela deve prendersi quello della sostanza liquida soprafusa e non quello del solido alla stessa temperatura: questo comportamento è in certo senso il reciproco di quello dell'acqua a cui, come acqua di cristal-

lizzazione, spetta all'incirca il calore specifico del ghiaccio e non quello dell'acqua alla stessa temperatura.

Istituto Fisico della R. Università di Torino,
Giugno, 1913.

Mi è grato rendere qui vive grazie al Ch.mo Prof. Fileti che mi favorì molte delle sostanze adoperate e mi fu cortese di numerose informazioni in proposito.