

# ΠΕΡΙ ΜΙΑΣ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΙΣΟΘΕΡΜΟΥ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ

## UEBER EINE NEUE METHODE ISOTHERMER CALORIMETRIE

Von G. KARAGUNIS und G. COUMOULOS

Υπό Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ και Γ. ΚΟΥΜΟΥΛΟΥ

Ἀνεκρινώθη ὑπὸ κ. Γ. Καραγκούνη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 12ης Ἀπριλίου 1938.

Αἱ μέχρι τοῦδε γνωσταὶ μέθοδοι ἰσοθέρμου θερμιδομετρίας συνίστανται εἴτε εἰς τὴν ἀντιστάθμισιν τῆς ἐκλυομένης ἢ ἀπορροφουμένης θερμότητος διὰ προσφορᾶς θερμότητος εἰς ὕδωρ περιβάλλον τὸ θερμιδομετρον, οὕτως ὥστε τοῦτο, λόγω ἐλλείψεως διαφορᾶς θερμοκρασίας μετὰ τοῦ περιβάλλοντος, νὰ μὴ ἐναλλάσῃ θερμότητα ἢ εἰς τὴν θερμιδομετρίαν κατὰ τὸν Bunsen, ἥτις βασίζεται ἐπὶ τῆς συστολῆς, τὴν ὁποίαν ὑφίσταται μείγμα ἐκ πάγου καὶ ὕδατος, δταν διὰ προσφορᾶς θερμότητος ποσὸν τι τοῦ πάγου τακῆ, ὁπότε διὰ τῆς τήξεως ἐπέρχεται ἐλάττωσις τοῦ ὄγκου τοῦ ὅλου συστήματος. Διὰ προσδιορισμοῦ τῆς μεταβολῆς τοῦ ὄγκου ἐντὸς τριχοειδοῦς ὑπολογίζεται τὸ ποσὸν τῶν προσφερομένων θερμίδων. Ἐκ τῶν δύο αὐτῶν μεθόδων ἡ μὲν πρώτη, τῆς ἰσοθέρου θερμιδομετρίας διὰ τῆς δημιουργίας ἀδιαβατικῶν συνθηκῶν, ἀπαιτεῖ σχετικῶς μεγάλας δαπάνας καὶ πολὺπλοκα ὄργανα, ἡ δὲ δευτέρα εἶναι περιωρισμένη εἰς ἓν καὶ μόνον σημεῖον θερμοκρασίας, τὸ τῆς τήξεως τοῦ πάγου, δηλαδὴ εἰς 0°.

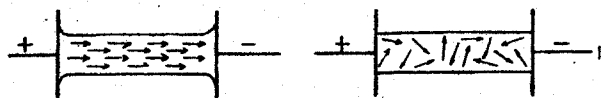
Σκοπὸς τῆς ἐργασίας μας ἦτο νὰ εὑρεθῆ μία μέθοδος ἰσοθέρου θερμιδομετρίας, ἥτις νὰ δύναται νὰ ἐφαρμοσθῆ εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Ἡ σκέψις μας ἦτο νὰ χρησιμοποιήσωμεν φυσικὴν τινα σταθερὰν ἀλματωδῶς μεταβαλλομένην εἰς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως, οὕτως ὥστε ἡ διὰ τῆς προσφορᾶς τῆς θερμότητος ἐπερχομένη τήξις νὰ ἐκδηλοῦται σαφῶς εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς φυσικῆς αὐτῆς σταθερᾶς.

Εὐρομεν ὅτι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ εἶναι ἡ πρὸς ἐπίτευξιν τοῦ σκοποῦ μας κατάλληλος φυσικὴ ἰδιότης. Πράγματι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ οὐσιῶν ἐχουσῶν μόνιμον-διπολικὴν ροπὴν μεταβάλλεται κατὰ τὴν τῆξιν τῆς οὐσίας ὑφισταμένη ἰσχυρὰν ἀξίσην. Τοῦτο προέρχεται ἐκ τοῦ ὅτι ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ εἰς τὴν στερεάν κατάστασιν προέρχεται μόνον ἐκ τῆς πολώσεως ἐκ παραμορφώσεως, εἰς τὴν ὑγρὰν δὲ κατὰστασιν εἰς τὴν πλῶσιν ἐκ παραμορφώσεως προστίθεται καὶ ἡ πλῶσις διὰ προσανατολισμοῦ τῶν ἀπελευθερουμένων μόνιμων διπόλων (σχ. 1).

Οὕτως ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ μὲν ὕδατος εἰς ὑγρὰν κατάστασιν εἰς 0,0° βαθμοὺς ἀνέρχεται εἰς 80, τοῦ δὲ πάγου μόνον εἰς 3. Ἡ διηλεκτρικὴ σταθερὰ τοῦ ὑγροῦ νιτροβενζολίου ἀνέρχεται εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου τῆς τήξεως εἰς 36, ἐνῶ τοῦ στερεοῦ μόνον εἰς 4,4 (βλέπε ἐπόμενον πίνακα).

Οὐσία	Διηλεκτρικὴ σταθερὰ ὑγρᾶς κατάστασεως	Διηλεκτρικὴ σταθερὰ στερεᾶς κατάστασεως	Σημεῖον τήξεως
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> NO <sub>2</sub>	35,0	4,4	5,6
H <sub>2</sub> O	80,0	3,0	0,0
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH <sub>2</sub>	7,4	4,0	-6,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64,0	14,7	-31,8

Ἐπειδὴ ὁμοίως τὸ φαινόμενον τῆς τήξεως συνοδεύεται πάντοτε ὑπὸ ἀπορροφήσεως θερμότητος, μετροῦντες τὴν ἀξίσην τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς προσδιορίζομεν τὸ ποσὸν τῶν προσφερθεισῶν θερμίδων. Ἐπειδὴ δὲ τὸ σημεῖον τῆς τήξεως ἀλλάζει ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν, εἴμεθα εἰς θέσιν νὰ μετρήσωμεν ποσὰ θερμότητος εἰς τὴν αὐτὴν σταθερὰν θερμοκρασίαν, τοὔτέστι τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου



$$D_u > D_0$$

Σχ. 1.

τῆς τήξεως χρησιμοποιοῦντες οὐσίας μὲ διάφορα σημεῖα τήξεως, ἀρκεῖ αὐτὰ νὰ ἔχωσι μόνιμον διπολικὴν ροπὴν.

Τὴν σκέψιν ταύτην ἐπραγματοποιήσαμεν διὰ τοῦ κάτωθι περιγραφομένου θερμιδομέτρου (σχ. 2). Τοῦτο συνίσταται ἐκ τοῦ δοχείου Α καὶ ἐνός δευτέρου Β κεντρικῶς πρὸς τὸ πρῶτον τοποθετημένου μὲ ἐνδιάμεσον ἀπόστασιν 2 χιλιοστῶν. Τὰ δύο ταῦτα δοχεῖα χρησιμεύουν ὡς οἱ ὄπισθο μὲν ἑνὸς πυκνωτοῦ. Τὸ ἐξωτερικὸν δοχεῖον προσγειοῦται. Εἰς τὸν μεταξύ αὐτῶν χώρον εἰσάγομεν διὰ τοῦ ὑαλίνου σωλήνος Γ τὴν οὐσίαν ἥτις πρόκειται νὰ χρησιμοποιηθῆ ὡς θερμιδομετρικὸν μέσον. Τὸ ἐσωτερικὸν δοχεῖον συγκοινωνεῖ μετὰ τοῦ ἐξωτερικοῦ ἀέρος διὰ τοῦ σωλήνος Ζ. Τὸ ὅλον θερμιδομετρον τοποθετεῖται ἐντὸς τοῦ δοχείου Δ, τὸ ὁποῖον περιέχει τὴν αὐτὴν οὐσίαν ἢν καὶ τὸ θερμιδομετρον, εἰς τὴν θερμοκρασίαν τοῦ σημείου τῆς τήξεώς του, δηλαδὴ ὡς μείγμα στερεᾶς καὶ ὑγρᾶς φάσεως. Τὸ δοχεῖον Δ τοποθετεῖται ἐντὸς τρίτου δοχείου Ε, τὸ ὁποῖον δι' ἀναδεύσεως καὶ συνεχοῦς προσθήκης τοῦ ψυχροῦ καὶ θερμοῦ ὕδατος

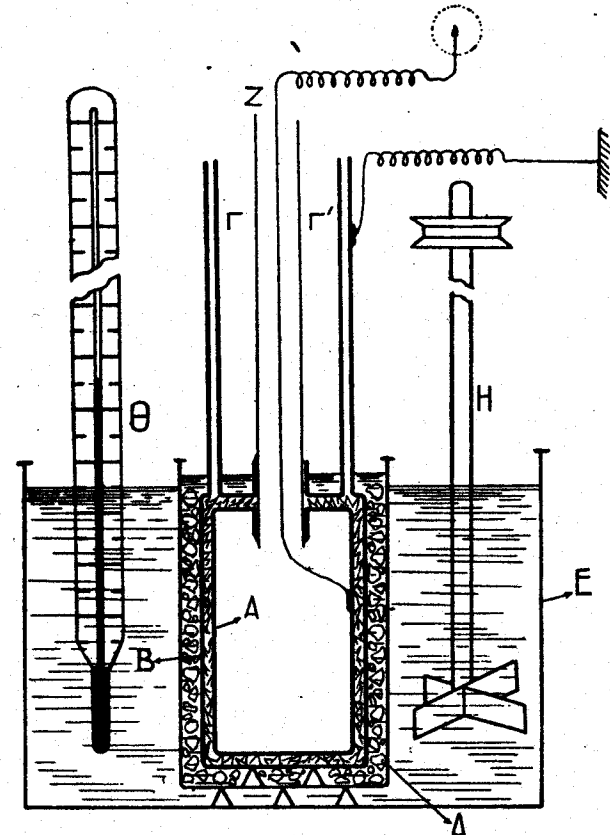
τηρείται εις την θερμοκρασίαν του σημείου τήξεως της ουσίας. Ο έσωτερικός όπλισμός του θερμοιδόμετρου εύρισκεται παραλλήλως συνδεδεμένος με την

κρινομένης εις έν μήκος κύματος 700 περίπου μέτρων και εύρισκονται έν συζεύξει διά τών πηνίων Π, Σ. Όταν εις τό κύκλωμα τούτο μεταβληθή ή χωρητικότητα κατά τι ώστε να μεταβληθή τό μήκος κύματος, τότε αι δύο αδιαι συχνότητες συμβάλλουσι και δημιουργούσι συχνότητα εις την άκουστικήν περιοχήν, ήτις ένισχυομένη διά συστήματος λυχνιών γίνεται άκουστή διά του τηλεφώνου Τ. Η διά της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς έπερχομένη μεταβολή της χωρητικότητας του θερμοιδόμετρου αντισταθμίζεται δι' αντιρρόπου μεταβολής μιās προτύπου χωρητικότητος C, δι' ής έπιτυγχάνεται και ή μέτρησις της.

Ο τρόπος της έργασίας είναι ό εξής: Ο έσωτερικός θερμοστάτης E τηρείται εις την θερμοκρασίαν του σημείου της τήξεως της ουσίας, ήτις χρησιμοποιείται ως θερμοιδομετρικόν μέσον. Εις την περίπτωση της νιτροβενζόλης ή θερμοκρασία αυτή είναι 5,6 βαθμοί. Διά την  $o-C_6H_4J_2$  ή θερμοκρασία είναι 27°. Μετά ταύτα τό δοχείον Δ τοποθετείται μετά του θερμοιδόμετρου έντός δοχείου περιέχοντος πάγον, ίνα επέλθη στερεοποίησης της νιτροβενζόλης. Μεθ' ό τοποθετούμεν αυτό έντός του θερμοστάτου E παρατηρούμεν την άποκατάστασιν της ίσορροπίας διά της μεταβολής της διηλεκτρικής σταθεράς, δηλαδή της σταθερότητος του ήχου εις τά δύο κυκλώματα ταλαντώσεως. Όταν επέλθη ή ίσορροπία και σταθερότης της θερμοκρασίας έντός του θερμοιδόμετρου και του περιβάλλοντος αυτού λουτρού, ή ουσία εύρισκεται ως μείγμα στερεάς και υγράς φάσεως.

Πρός μέτρησιν της ειδικής θερμότητος π.χ., του ύδατος τοποθετείται ποσότης τις αυτού έντός θερμοστάτου σταθεράς θερμοκρασίας, μεθ' ό εισάγονται διά του σωλήνος Z ώρισμένα κυβικά έκατοστά εις τό θερμοιδόμετρον. Τό ύδωρ άποδίδει εις τό θερμοιδόμετρον τό ποσόν τών θερμίδων, όπερ άνταποκρίνεται εις την διαφοράν της θερμοκρασίας αυτού μετά του άρχικου λουτρού πολλαπλασιαζομένη με την ειδικήν θερμότητα. Η προσφερομένη θερμότης έπιφέρει τήξιν της στερεάς φάσεως και αύξησιν της υγράς, ήτις συνεπώς συνοδεύεται υπό αύξησεως της διηλεκτρικής σταθεράς μετρουμένης κατά τόν άνω άναφερθέντα τρόπον (σχ. 4).

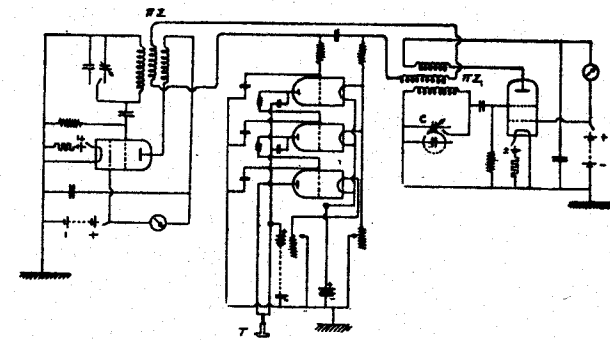
Ο ύπολογισμός τών θερμίδων αυτών γίνεται έπι τη βάσει της παραδοχής, ήτις και έπιβεβαιούται υπό του πειράματος, ότι ή διηλεκτρική σταθερά του μίγματος τών δύο φάσεων είναι άθροιστικώς ύπολογισμος έκ της διηλεκτρικής σταθεράς της καθαράς



Σχ. 2.

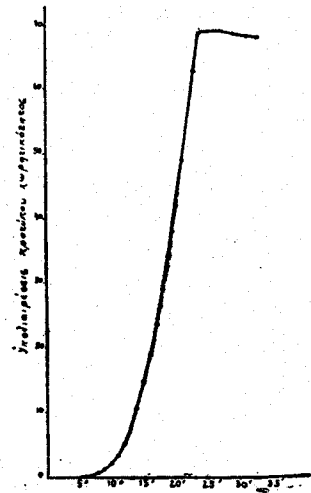
πρότυπον χωρητικότητα C του κυκλώματος ταλαντώσεως, προς μέτρησιν της διηλεκτρικής σταθεράς της μεταξύ τών όπλισμών αυτών ύπαρχούσης ουσίας.

Η προς μέτρησιν της διηλεκτρικής σταθεράς χρη-



Σχ. 3.

σιμοποιηθείσα συσκευή συνίσταται έκ δύο κυκλωμάτων ταλαντώσεως συναρμολογηθέντων κατά την πρότασιν του W. Lautsch και K. L. Wolf\* (σχ.3). Τά κυκλώματα ταύτα δονούνται μετά συχνότητος άνταπο-



Σχ. 4.

\* Zeitschr. für physikal. Chemie B 1 s. 115 (1928) και B 2 s. 39 (1929).

υγρῶς καὶ στερεῶς φάσεως Εσ καὶ Εν. Ἡ ἀριθμητικὴ ἐκτίμησις τῶν δεδομένων προϋποθέτει ἐπίσης τὴν γνῶσιν τῆς λανθανούσης θερμότητος τήξεως τῆς θερμιδομετρικῆς οὐσίας. Ὁ κάτωθι ἀναφερόμενος τύπος εἶναι ὁ χρησιμοποιηθεὶς πρὸς ὑπολογισμὸν τῶν θερμίδων

$$Q = K \cdot \Delta\beta\upsilon \cdot B \cdot \lambda = \frac{K \cdot \Delta C_{\mu} \cdot B \cdot \lambda}{C_k (E\upsilon - E\sigma)}$$

Ἐνθα σημαίνουν τὰ ἑξῆς :

$\Delta\beta\upsilon$  = Τὸ ποσοστὸν τῆς τακείσης οὐσίας.

$\Delta C_{\mu}$  = Τὴν διαφορὰν τῆς χωρητικότητος μετὰ καὶ πρὸ τῆς προσφορᾶς τῆς θερμότητος.

$C_k$  = Τὴν χωρητικότητα τοῦ κενοῦ πυκνωτοῦ.

$\lambda$  = Τὴν θερμότητα τήξεως οὐσίας.

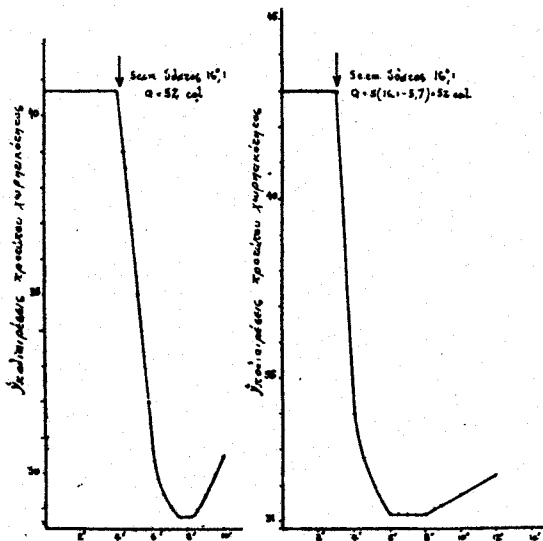
$B$  = Τὸ βᾶρος οὐσίας.

$K$  = Τὴν σταθερὰν τοῦ ὄργανου.

Ἡ περιγραφεῖσα συσκευὴ εἶναι πρωτίστως κατάλληλος πρὸς ἰσόθερμον μέτρησιν τῶν τόνων χημικῶν ἀντιδράσεων, ὡς καὶ θερμοτήτων ἐξουδετερώσεως, ἀραιώσεως, καθιζήσεως κ.λ. εἰς διαφόρους θερμοκρασίας. Διότι δι' ἀλλαγῆς τοῦ θερμιδομετρικοῦ μέσου καὶ μεταβάσεως οὕτως εἰς ἄλλο σημεῖον τήξεως, δυνάμεθα νὰ ὑπολογίσωμεν τὸν τόνον χημικῆς ἀντιδράσεως εἰς διαφόρους θερμοκρασίας.

Ἡ ἀκρίβεια τῶν μετρήσεων ὑπολογίζεται ἐκ τῆς ἐλαχίστης τιμῆς τῆς μεταβολῆς τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς, ἥτις δύναται νὰ ἐξακριβωθῇ διὰ τῶν χρησιμοποιηθέντων κυκλωμάτων ταλαντώσεως. Ἐπειδὴ δὲ ἡ ἐλαχίστη μεταβολὴ τῆς προτύπου χωρητικότητος ἀνέρχεται εἰς 0,1 τῆς ὑποδιαρέσεως, οὕτω καὶ ἡ ἐλαχίστη ἐξακριβώσιμος ποσότης θερμίδων ἀνέρχεται εἰς 0,26 θερμίδας. Προφανῶς ἡ ἀκρίβεια αὕτη μεταβάλλεται ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν, καθ' ὅσον καὶ τὸ ἄλλα τῆς διηλεκτρικῆς σταθερᾶς εἰς τὸ σημεῖον τῆς τήξεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν φύσιν τοῦ χρησιμοποιουμένου θερμιδομετρικοῦ μέσου καὶ ἡ λανθά-

νοσα θερμότης τήξεως μεταβάλλεται ἀπὸ οὐσίας εἰς οὐσίαν.



Σχ. 5.

Αἱ καμπύλαι τοῦ σχ. 5 ἀναφέρονται εἰς τὴν μέτρησιν τῆς εἰδικῆς θερμότητος τοῦ ὕδατος μεταξύ τῶν θερμοκρασιῶν 15 καὶ 5 βαθμῶν.

### ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Methode isothermer Calorimeter entwickelt, welche auf der Tatsache beruht, dass Substanzen mit Dipolmoment beim Schmelzen eine sprunghafte Änderung der Dielektrizitätskonstante aufweisen.

Durch Bestimmung der Änderung der Kapazität, welche eine Mischung fester und flüssiger Phase dieser Stoffe am Schmelzpunkt bei Wärmezufuhr erfährt, wird die zugeführte Wärmemenge bestimmt.

Die Methode gestattet durch geeignete Wahl der Dipolsubstanz bei verschiedenen Temperaturen isotherm zu arbeiten.

(Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Athener Universität).

Ἐκ τοῦ Ἐργαστηρίου Φυσικοχημίας τοῦ Πανεπιστημίου Ἀθηνῶν.