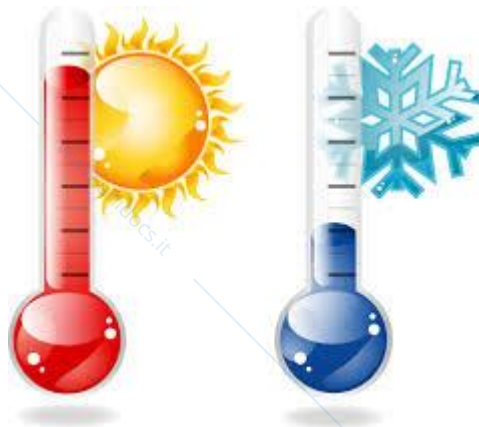
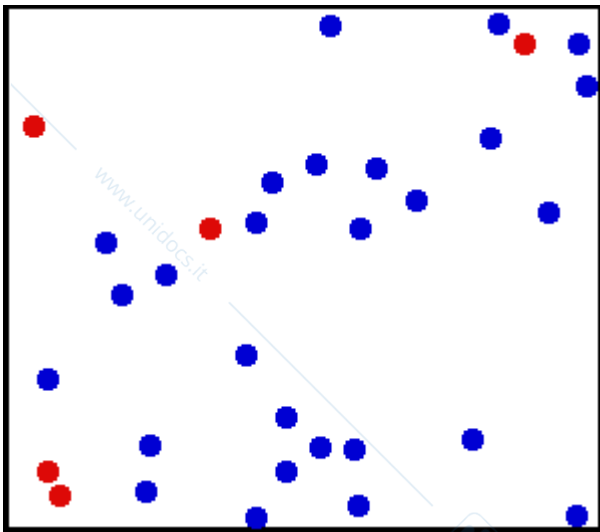


Calorimetria

Parte della fisica che si occupa della misura delle quantità di calore scambiate durante trasformazioni fisiche o chimiche, misura effettuata mediante appositi apparecchi, detti "**calorimetri**".

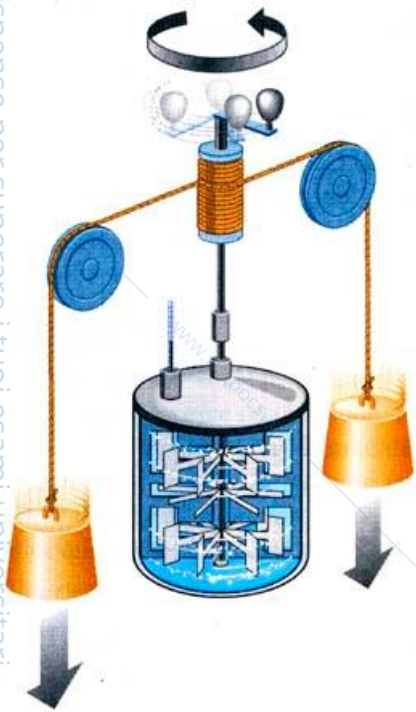
Il calore è una forma di energia legata al movimento disordinato degli atomi o delle molecole costituenti un solido, un liquido o un gas.



IL CALORE E IL LAVORO SONO LA STESSA COSA

L'esperienza di Joule è stata ed è di fondamentale importanza nello studio della termodinamica per almeno due motivi:

- 1) permette di stabilire l'**equivalenza** fra lavoro e calore in termini fisici e
- 2) permette di stabilire l'**equivalenza** fra lavoro e calore in termini di unità di misura.



Si lascia cadere liberamente il peso P (427 Kg) per un'altezza h (1 m). La funicella si svolge dall'asse facendolo ruotare e l'agitatore comunica il suo moto all'acqua.

Il termometro segnala un aumento di temperatura da $15,5^{\circ}\text{C}$ a $16,5^{\circ}\text{C}$.

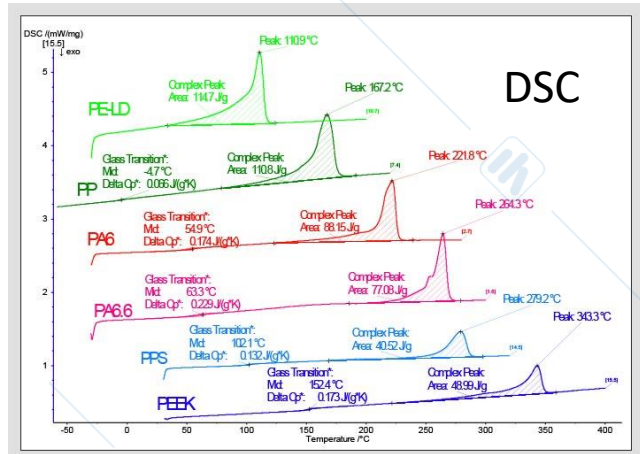
In queste condizioni il lavoro è $L=427 \times 1 = 427$ [kg m] e, di conseguenza, l'acqua ha ricevuto la quantità di calore $Q = 1$ [Cal].



Il calore si trasferisce **naturalmente** da luoghi a temperatura maggiore verso luoghi a temperatura minore.

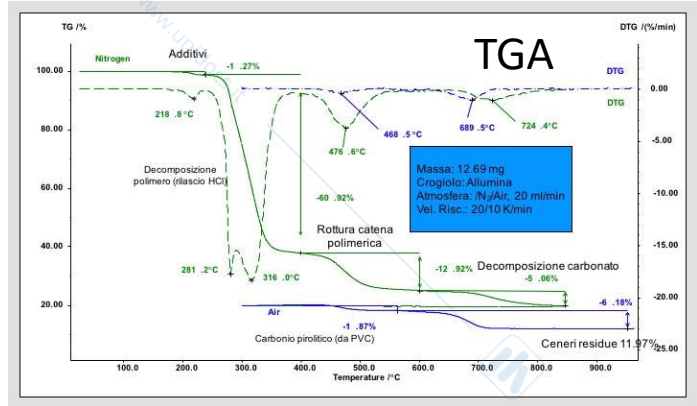
Quando si vuole trasferire calore da luoghi a temperatura minore verso luoghi a temperatura maggiore occorre **spendere del lavoro**, cioè energia (è il caso del frigorifero e della pompa di calore).

La **calorimetria** è la misura degli scambi di calore che avvengono durante un processo



L'**analisi termica** è un insieme di tecniche per cui una o più proprietà del campione sono studiate, mentre il campione stesso è soggetto ad un certo programma di temperature.

Con l'**analisi termica** è possibile studiare il comportamento di un materiale e avere informazioni sia sulla sua capacità di reagire che sulle modalità di trasformazione.



Cos'è l'Analisi Termica?

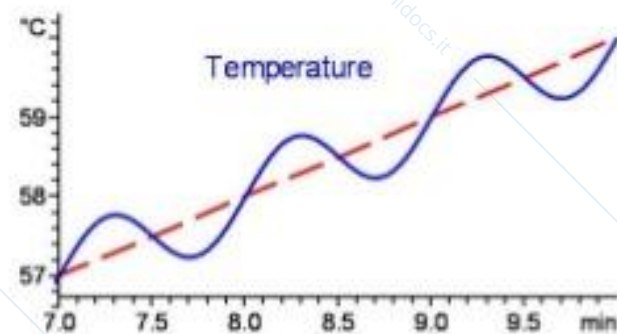


L'Analisi Termica include:

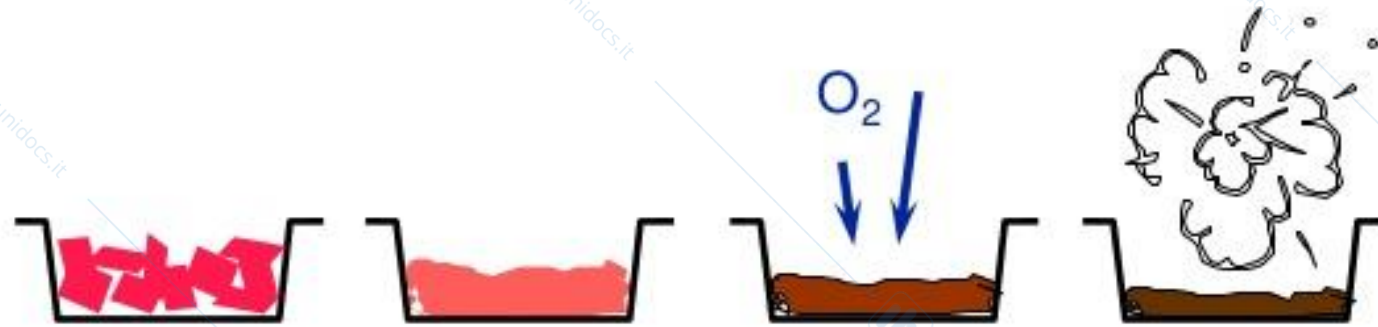
“Un gruppo di tecniche in cui una proprietà fisica di una sostanza viene misurata in funzione della temperatura mentre la sostanza stessa è sottoposta ad un programma di temperatura controllato“

Definizione ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry)

METTLER TOLEDO



Cos'è l'Analisi Termica?



Riscaldamento

Calore specifico
Espansione
Modulo

Fusione

Fusione
Cristallinità
Rammollimento
Purezza

Ossidazione

OIT
Stabilizzanti
Profilo
combustione

Decomposizione

Temperatura
Contenuto
Cinetiche



METTLER TOLEDO

Proprietà misurabili



	DSC	TGA*	TMA	DMA
Proprietà fisiche <ul style="list-style-type: none"> • Calore specifico • Coefficiente di espansione lineare • Modulo di elasticità 	😊	😊	😊 😊	😊
Transizioni fisiche <ul style="list-style-type: none"> • Fusione, cristallizzazione • Evaporazione, essiccamento • Transizione vetrosa • Polimorfismo • Cristalli liquidi • Analisi di purezza 	😊 😊 😊 😊 😊 😊	😊 😊	😊 😊 😊	😊 😊
Proprietà chimiche <ul style="list-style-type: none"> • Decomposizione, degradazione, pirolisi, stabilità all'ossidazione • Composizione, contenuto (umidità, cariche) • Cinetica, entalpia di reazione • Reticolazione, vulcanizzazione (parametri di processo) 	😊 😊 😊 😊	😊 😊 😊 😊	😊 😊	😊

METTLER TOLEDO

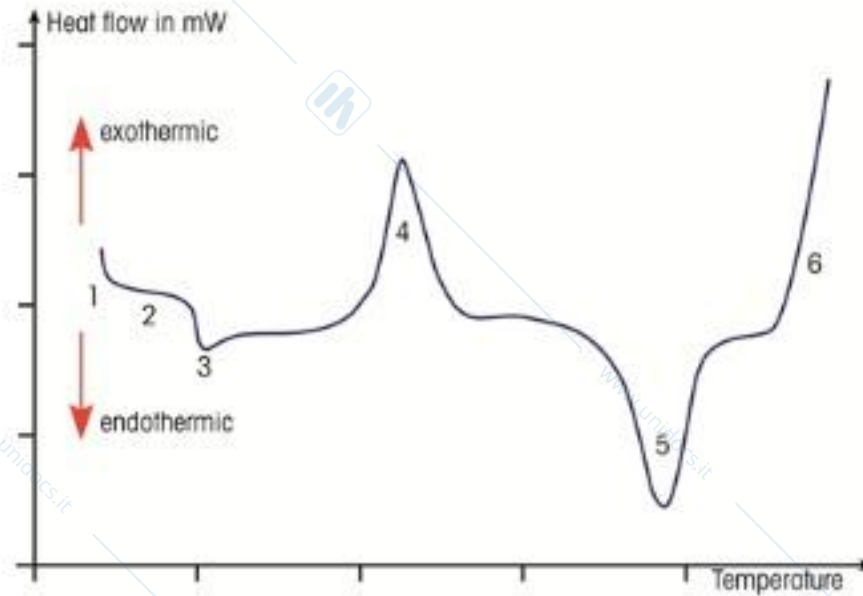
OL

4

DSC



La Calorimetria Differenziale a Scansione (DSC) consente di determinare l'energia assorbita o rilasciata dal campione quando viene sottoposto ad un programma di temperatura definito.



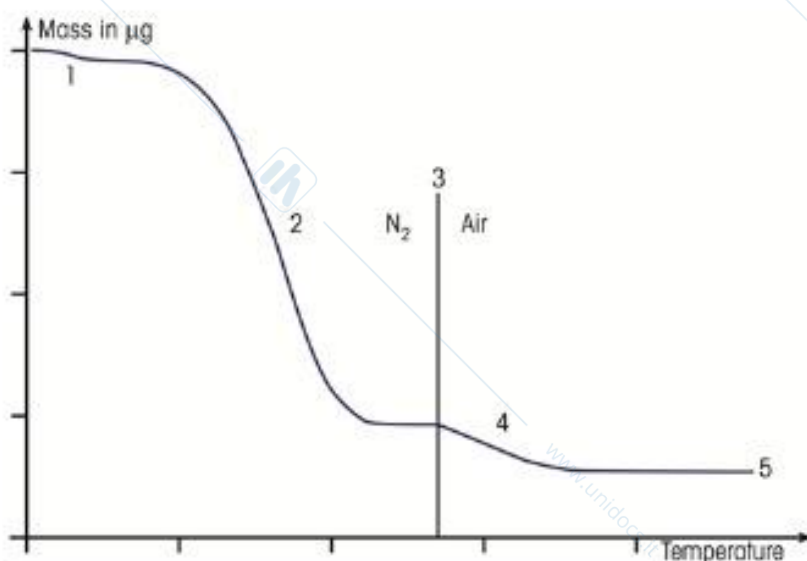
Tipica curva DSC di un polimero semi-cristallino:

- 1 deflessione iniziale proporzionale alla capacità termica del campione
- 2 curva DSC senza effetti termici (linea di base)
- 3 transizione vetrosa della frazione amorfa
- 4 cristallizzazione
- 5 fusione della frazione cristallina
- 6 degradazione ossidativa in aria

TGA



L'Analisi Termogravimetrica (TGA) misura la massa di un campione quando viene sottoposto ad un programma di temperatura definito.



METTLER TOLEDO

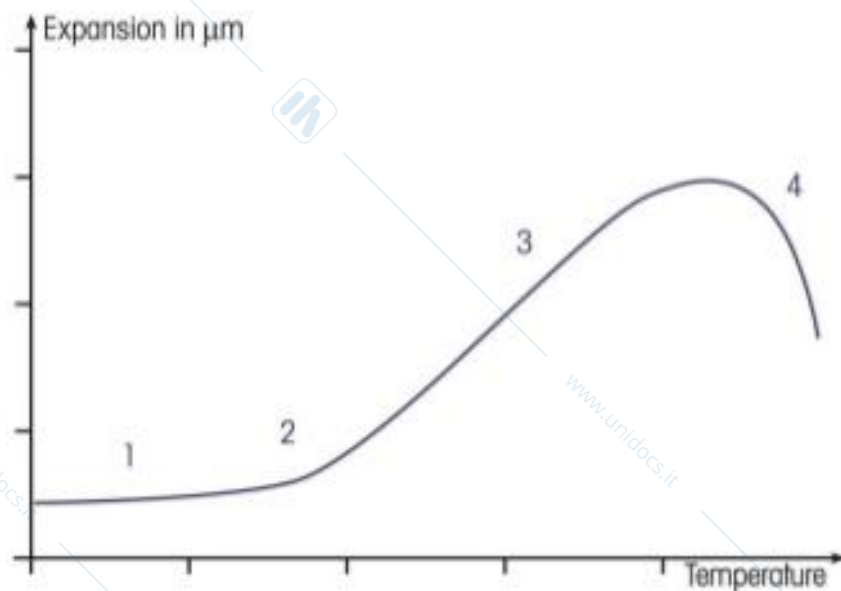
Una tipica curva TGA di un polimero mostra le seguenti fasi di perdita di massa:

- 1 volatili (umidità, solventi, monomeri)
- 2 decomposizione polimero
- 3 cambio atmosfera
- 4 fase di ossidazione carbonio (carbon black o fibre di carbonio)
- 5 residuo (ceneri, filler, fibre di vetro)

TMA/SDTA



L'Analisi Termomeccanica (TMA) misura le variazioni dimensionali di un campione quando viene sottoposto ad un programma di temperatura definito.



Una tipica curva TMA di un polimero sottoposto ad un piccolo carico:

- 1 espansione prima della transizione vetrosa
- 2 temperatura transizione vetrosa (variazione di pendenza)
- 3 espansione dopo la transizione vetrosa
- 4 deformazione plastica

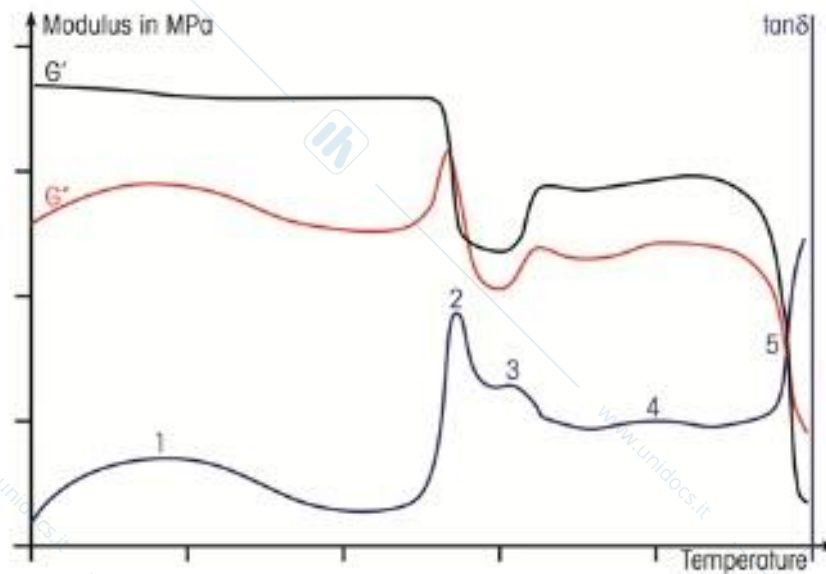
METTLER TOLEDO

EG

DMA



L'Analisi Dinamico Meccanica (DMA) misura le proprietà meccaniche dei materiali viscoelastici in funzione del tempo, temperatura e frequenza quando i materiali sono deformati sotto uno stress periodico (oscillante).



Una tipica curva DMA di un polimero semi-cristallino raffreddato rapidamente mostra i seguenti fenomeni:

- 1 rilassamento secondario
- 2 transizione vetrosa
- 3 cristallizzazione
- 4 ricristallizzazione
- 5 fusione

Il rapporto G''/G' , $\tan \delta$, descrive il comportamento di damping. Tan delta è indipendente dal fattore geometrico.

Trasmissione del calore

Conduzione termica



Quando due corpi sono a contatto diretto

Convezione termica



Stufe a conduzione p. es. il radiatore

Radiazione termica



Naturale come i raggi del sole...

- **Convezione:** PROPAGAZIONE MEDIANTE TRASPORTO DI MATERIA
- **Conduzione:** PROPAGAZIONE SENZA TRASPORTO DI MATERIA
- **Irraggiamento:** EMISSIONE DI ONDE ELETTROMAGNETICHE (RADIAZIONE TERMICA)
- **Evaporazione (sistemi biologici)**

TRASMISSIONE del CALORE

CONVEZIONE

PROPAGAZIONE MEDIANTE TRASPORTO DI MATERIA

$$\frac{Q}{\Delta t} = K_{\text{conv}} S \Delta T \text{ (cal s}^{-1}\text{)}$$

ΔT = variazione di temperatura

Δt = intervallo di tempo

S = superficie

K_{conv} = costante convettiva

fluidi nei sistemi biologici :

- sangue (animali)
- linfa (vegetali)

TRASMISSIONE del CALORE

CONDUZIONE

PROPAGAZIONE SENZA TRASPORTO DI MATERIA

$$\frac{Q}{\Delta t} = K \frac{S}{d} \Delta T (\text{cal s}^{-1})$$

ΔT = variazione di temperatura

S = superficie

Δt = intervallo di tempo

K = conducibilità termica

d = distanza

MATERIALI DIVERSI K ($\text{kcal m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)

rame	$9.2 \cdot 10^{-2}$	legno	$0.3 \cdot 10^{-4}$
ghiaccio	$5.2 \cdot 10^{-4}$	polistirolo	$9.3 \cdot 10^{-6}$
acqua	$1.4 \cdot 10^{-4}$	aria	$5.5 \cdot 10^{-6}$

TRASMISSIONE del CALORE

IRRAGGIAMENTO TERMICO

(RADIAZIONE TERMICA)

emissione di onde elettromagnetiche
da parte di corpo a temperatura T

intensità $I = \frac{Q}{\Delta t \Delta S}$ cal s⁻¹ m⁻² oppure watt m⁻²

LEGGI DELL'EMISSIONE TERMICA

legge di Stefan $I = \sigma T^4$ (watt m⁻²)

legge di Wien $\lambda_{\text{Imax}} = \frac{0.2897}{T}$ (cm)

TRASMISSIONE del CALORE

EVAPORAZIONE

(sistemi biologici)

calore di evaporazione H₂O

$$\text{H}_2\text{O} (t = 37^\circ\text{C}) \approx 580 \text{ cal g}^{-1}$$

(trasmissione di calore verso l'esterno)

esempio

evaporazione di 100 g H₂O → 58 kcal = 242.5 kJ

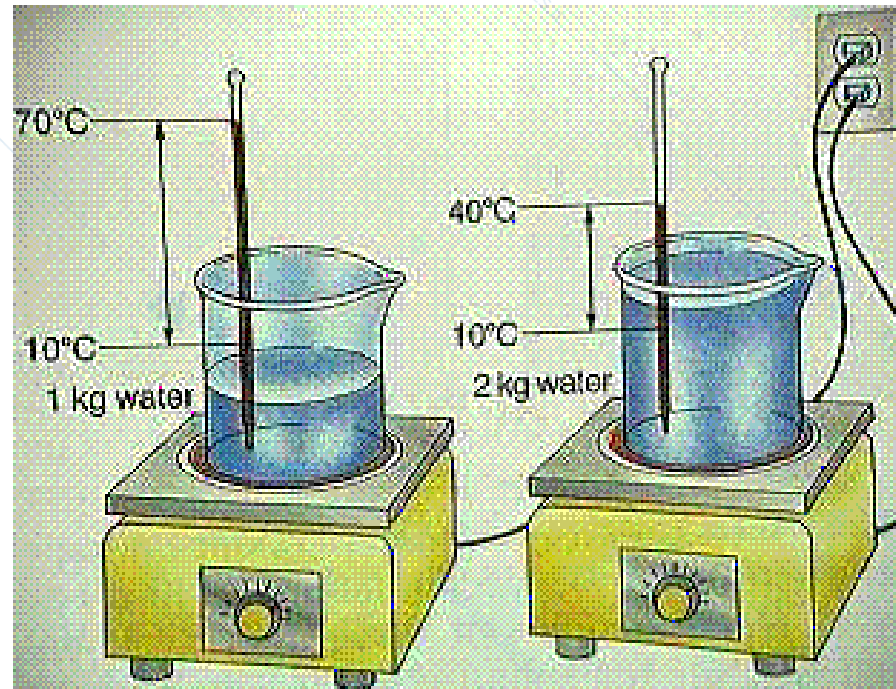
metabolismo basale = M.B. ≈ 50 kcal ora⁻¹ m⁻²

(minima quantità di energia per garantire le funzioni vitali)

- Che cosa succede quando scaldiamo un corpo? Questo **augmenta** la propria **temperatura**.
- Osserviamo anche il contrario: raffreddando un corpo questo **diminuisce** la propria **temperatura**.
- Fissata la quantità di **calore scambiato**, come posso sapere di **quanto cambia la temperatura**? Questa è la domanda cui la calorimetria vuole rispondere

Calorimetria: Esperimento 1

Prendiamo un termometro, una pentola contenente un litro d'acqua e poniamola su un fornello. Misuriamo la temperatura iniziale dell'acqua e poi accendiamo il gas per un minuto. Spegniamo il gas e misuriamo la nuova temperatura. Ora prendiamo una pentola con una quantità doppia d'acqua, alla stessa temperatura iniziale, e manteniamo acceso il fornello per lo stesso tempo. La temperatura finale è inferiore.



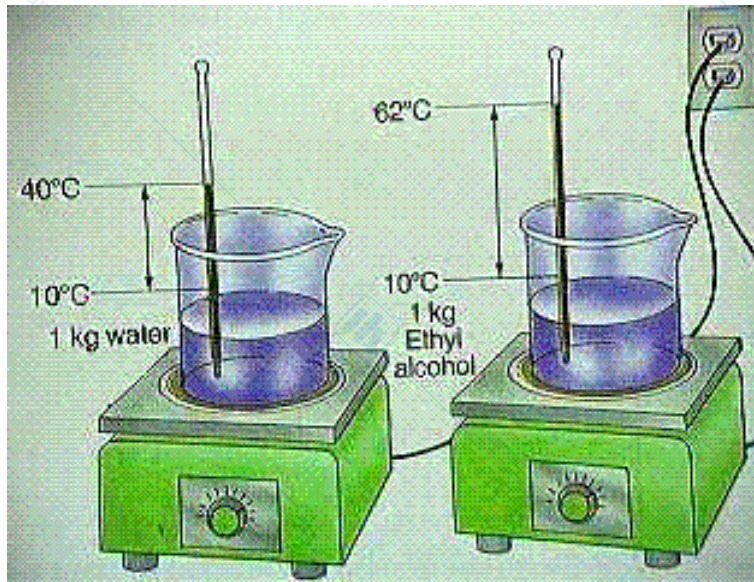
L'aumento di Temperatura dipende dalla quantità di sostanza che scaldiamo

Domande da porsi...

1. E se prendessimo un Kg, di una sostanza diversa? Olio ad esempio, oppure alcool ?
2. E se ripetessimo l'esperimento partendo da acqua molto fredda? Diciamo a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$? Oppure da acqua già molto calda? $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ad esempio.
3. E se ripetessi l'esperimento in alta montagna o al mare?
4. E cosa succede se l'acqua inizia a bollire?
5. E se ci fosse la luna piena? E se avessi la cravatta rossa? E se l'esperimento lo avesse compiuto mio zio? E se invece di bruciare una candela intera, la divido in due e brucio due mezze candele contemporaneamente?

Facciamo degli esperimenti e troviamo le risposte...

1. Eseguiamo l'esperimento 1 e troviamo che...



il ΔT è diverso

il ΔT quindi dipende dalla quantità di sostanza, ma anche dal tipo

2. Eseguiamo anche il secondo esperimento (diversa T iniziale) e il terzo, e troviamo che...

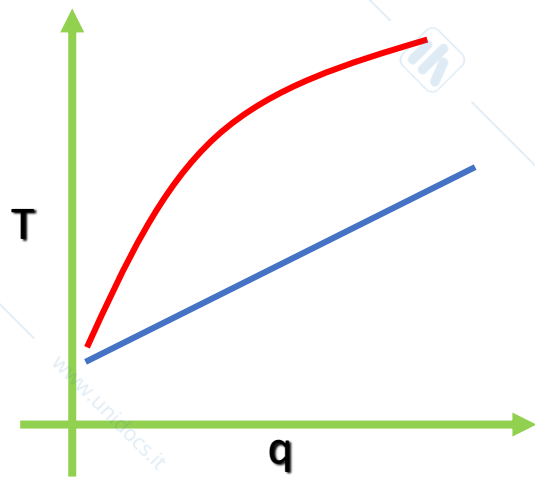
il ΔT è diverso

Riassumendo le osservazioni sperimentali

- la quantità di calore ceduta da un corpo aumenta all'aumentare della sua temperatura;
- due corpi della stessa sostanza, mantenuti alla stessa temperatura, cedono due diverse quantità di calore se hanno massa diversa: in particolare ne cede di più quello di massa maggiore;
- a parità di condizioni, la quantità di calore ceduta da un corpo dipende dalla natura del corpo.

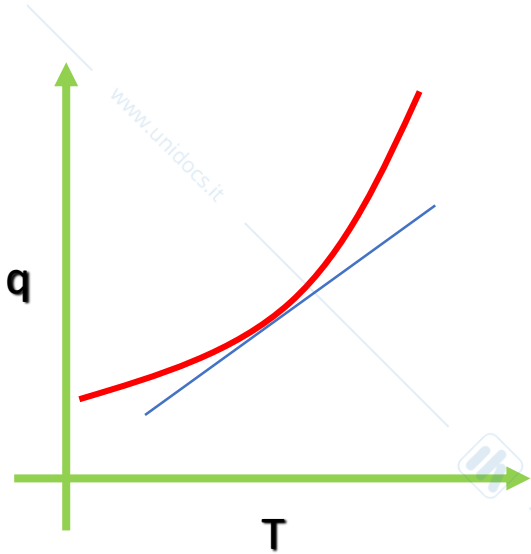
Proviamo a “modellizzare” le osservazioni...

- Iniziamo a costruire matematicamente la calorimetria.
- Introduciamo una funzione che correli la temperatura al calore scambiato.



- Non preoccupiamoci per ora delle unità di misura
- Ci aspettiamo un grafico crescente...
- ... ma non lineare
- ... siccome il calore non è una funzione di stato ...
- ... è meglio invertire gli assi

Proviamo a “modellizzare” le osservazioni...



- **NON** stiamo cambiando l'esperimento
 - Consideriamo il calore come funzione della temperatura $q = f(T)$.
 - Se il grafico fosse una retta, sarebbe descritto da una funzione lineare

$$q = C\Delta T$$

- Poichè il grafico reale non è lineare, C non è costante. Considerando il calore infinitesimo, per piccoli intervalli di temperatura C viene approssimata spesso ad una costante

$$\frac{dq}{dT} = C$$

$$C = C(p, T)$$

C è chiamata **Capacità Termica** e in generale dipende da T e p

Capacità Termica

- La Capacità Termica è una proprietà caratteristica di ogni sostanza
- Conoscere i valori di capacità termica dei vari materiali, ha grandi applicazioni pratiche e tecnologiche.
- La Capacità Termica dipende dal processo
- La Capacità Termica dipende dalla quantità di sostanza
- Grande C , piccolo aumento di T per tanto calore scambiato

Capacità Termiche Molari a 298 K

- Per ottenere un valore indipendente dalla quantità di sostanza, possiamo usare la Capacità Termica Molare

■ Al	24	J K⁻¹ mol⁻¹
■ NaCl	50	J K⁻¹ mol⁻¹
■ SiO₂	73	J K⁻¹ mol⁻¹
■ H₂O_(l)	75	J K⁻¹ mol⁻¹
■ H₂O_(g)	33	J K⁻¹ mol⁻¹

Capacità Termica e Calore Specifico

- **Capacità Termica Specifica** o *Calore Specifico* – Quantità di calore necessaria per innalzare di un grado centigrado la **temperatura** di un'unità di massa di una sostanza. Nel **Sistema internazionale** il calore specifico è espresso in $\text{J/Kg}\times^{\circ}\text{C}$, o $\text{J/Kg}\times\text{K}$, ma talvolta viene misurato in **calorie** per grammo per grado centigrado.
- **Capacità Termica** – Grandezza fisica che esprime la quantità di **energia** necessaria a un corpo per innalzare la sua **temperatura** di 1 K. Si indica con la lettera maiuscola C e, nel **Sistema Internazionale**, si misura in J/K. Si tratta di un parametro specifico per ogni corpo, che dipende dalla **massa** e dal tipo di sostanza chimica di cui esso è costituito
- L'acqua ha una capacità termica specifica enorme, rispetto ad altre sostanze comuni.

Calore specifico e Capacità termica

La quantità di calore Q da fornire ad un corpo di massa m affinché la sua temperatura passi da T_1 a T_2 è

$$Q = c \cdot m \cdot (T_2 - T_1) = c \cdot m \cdot \Delta T$$

c = "calore specifico" o
"capacità termica specifica"

- quantità caratteristica di ogni materiale (vedi tabella...)
- Unità di misura (S.I.): J/kg·K (molto utilizzata cal/g·°C)

$C = c \cdot m$ = "capacità termica"

- dipende dalla massa dell'oggetto
- Unità di misura (S.I.): J/K (molto utilizzato cal/°C o kcal/°C)

Ricorda: ΔT (Kelvin) = ΔT (Celsius)

Esempio:

$$1 \text{ cal/g}\cdot^\circ\text{C} = 1 \text{ cal/g}\cdot\text{K} = 4.186 \text{ J/g}\cdot\text{K} \Rightarrow 1 \text{ kcal/kg}\cdot^\circ\text{C} = 4186.8 \text{ J/kg}\cdot\text{K}$$

Cal

L'importanza delle caratteristiche termiche dell'acqua

- L'acqua presenta un'elevata capacità termica specifica cioè, a parità di massa, necessita di una quantità di calore molto più elevata di qualsiasi altra sostanza inorganica (NH_3 esclusa) per manifestare lo stesso effetto di riscaldamento, cioè lo stesso aumento di temperatura.
- L'elevata capacità termica dell'acqua è dovuta alla presenza dei legami idrogeno tra le sue molecole.
- L'elevata capacità termica e l'elevato calore di evaporazione fanno dell'acqua un ottimo liquido refrigerante e, in generale, termoregolante, capace cioè di ammortizzare in modo molto efficace gli sbalzi termici.
- Oltre al clima, gli effetti più importanti l'acqua li manifesta sugli esseri viventi. L'acqua presente negli organismi (dal 50% al 95% in peso) è infatti in grado di assorbire in modo particolarmente efficace le variazioni esterne di temperatura.
- Un'altra caratteristica notevole dell'acqua è che quando solidifica aumenta di volume, contrariamente a quanto fanno la maggior parte delle altre sostanze chimiche, e galleggia. La formazione di strati di ghiaccio galleggiante tende a proteggere l'acqua sottostante da ulteriori diminuzioni di temperatura.

Perché rischiamo di ustionarci con le patate bollite ma non con quelle fritte? Questo nonostante le patate fritte friggano ad una temperatura molto più elevata (l'olio all'ebollizione può raggiungere anche i 190°C)



versus



Perchè

- ❖ Bollendo, la patata, già ricca d'acqua naturalmente, ne assorbe ulteriormente, e porta la sua temperatura a 100°C.
- ❖ Data la grande capacità termica dell'acqua, anche dopo aver emanato una grande quantità di calore, la sua temperatura è scesa solo di pochi gradi.
- ❖ Le patate fritte invece, perdono parte della loro acqua naturale per evaporazione, dato che la temperatura di ebollizione dell'olio è molto superiore a quella dell'acqua. Se queste si riempissero d'olio bollente, sarebbero ustionanti. Fortunatamente però, friggendo, le patate formano una cuticola esterna parzialmente impermeabile all'olio. Questo permette a parte dell'acqua di rimanere all'interno della patata, che rimane così morbida internamente e croccante sulla superficie.



Unità di misura del calore

Il calore non è altro che **energia in transito**.

Pertanto nel Sistema Internazionale il calore ha la stessa unità di misura dell'energia:

Joule (simbolo **J**)

Molto usato è un multiplo del Joule, il **kiloJoule**

$$1 \text{ kJ} = 1000 \text{ J} \quad \text{ossia} \quad 10^3 \text{ J}$$

Nella pratica è ancora molto usata la **caloria** (simbolo **cal**) che è l'unità di misura del Sistema Tecnico, non del S.I:

La caloria è la quantità di calore necessaria per far aumentare la temperatura di 1 g di acqua distillata di 1°C (più precisamente per farla passare da 14,5°C a 15,5°C)

Unità di misura del calore

La caloria è ancora usata soprattutto dagli Ingegneri ed anche dai Medici nel campo dell'alimentazione. Spesso sentiamo dire dai Dietologi e/o Dietisti che ad es. un gelato ha 150 calorie.

Attenzione!!!

Le calorie usate in Medicina sono in realtà **kilocalorie**

$$1 \text{ kcal} = 10^3 \text{ cal} = 1000 \text{ cal}$$

La **kcal** viene anche detta **grande caloria** e viene indicata con il simbolo **Cal**

Quindi se un gelato ha 150 Cal significa che ha 150.000 cal, cioè ha l'energia per riscaldare di 1°C 150.000 g (cioè 150 kg di acqua).

Trasformazione cal ↔ J

Accurate misure eseguite in laboratorio hanno permesso di stabilire che:

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

Pertanto, per trasformare le calorie in Joule basta moltiplicare per 4,186.

$$\text{Se } 1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

$$1 \text{ J} = 1/4,186 \text{ cal}$$

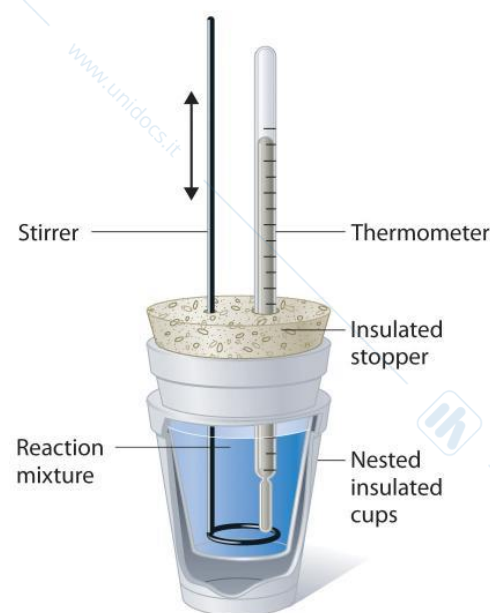
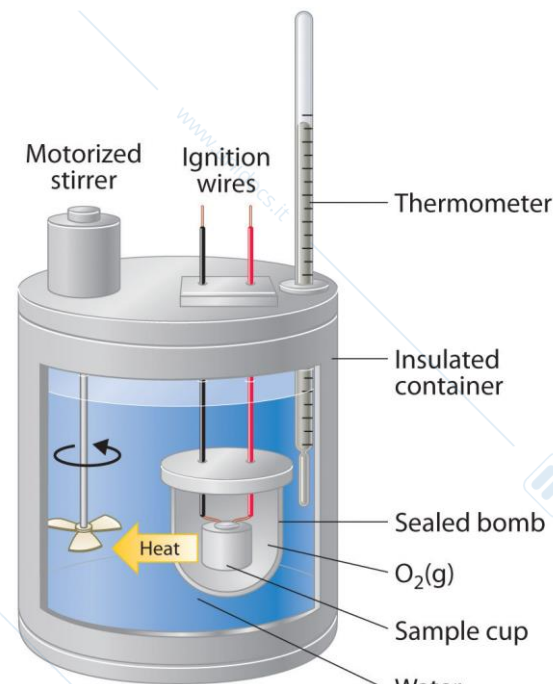
Pertanto, per trasformare i Joule in calorie basta dividere per 4,186

La strumentazione

Il dispositivo usato per la misurazione del calore è detto **calorimetro**; esso determina sia il calore assorbito o ceduto, sia il **calore specifico** ed il **potere calorifico** delle sostanze.

Il calorimetro è costituito da **un recipiente, termicamente isolante**, in cui è contenuta acqua (o altro liquido) per permettere lo scambio termico con il corpo in esame, da **un agitatore** per uniformare la temperatura e da **un termometro** per la misura della temperatura interna del calorimetro.

E' basato sul principio fisico che in un processo esclusivamente termico vale la conservazione del calore. Questo significa che se il corpo introdotto nel calorimetro perde una certa quantità di calore, questo calore viene acquistato dal calorimetro.



Esistono diversi tipi di calorimetri che si differenziano per la modalità con cui si effettua lo scambio di calore ed il modo in cui si misura la misura della quantità di calore.

Calorimetri il cui funzionamento si basa sulla conoscenza del calore latente in gioco in un determinato cambiamento di stato. In essi non sono essenziali misure di temperatura; dei due sistemi che si scambiano calore almeno uno è a temperatura costante. La misura della quantità di calore si fa misurando la quantità di sostanza che ha cambiato stato.

**Calorimetri
Isotermi a
cambiamento di
fase**

Calorimetri nei quali sono essenziali delle misure di temperatura. Fanno parte di questa categoria i cosiddetti calorimetri delle mescolanze (o di Regnault), nei quali la quantità di calore scambiata fra due corpi può essere determinata attraverso la conoscenza della capacità termica di uno di essi e la misura di temperature.

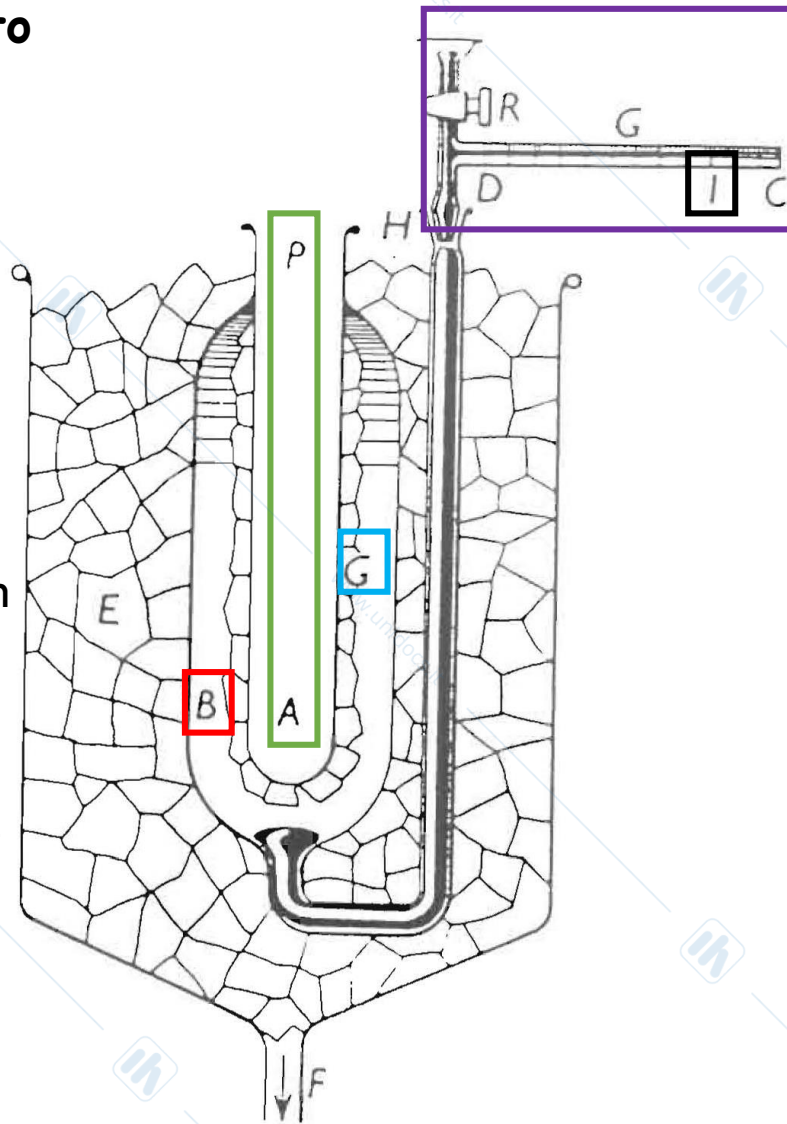
**Calorimetri
adiabatici
(detti anche
isoperibolici)**

Calorimetro isoterma

Sono sistemi in cui tutto il calore coinvolto nel processo viene trasferito all'ambiente circostante in modo che la temperatura rimanga costante. Valutando la corrispondente trasformazione nell'ambiente si risale alla quantità di calore messa in gioco nella trasformazione.

E' costituito da:

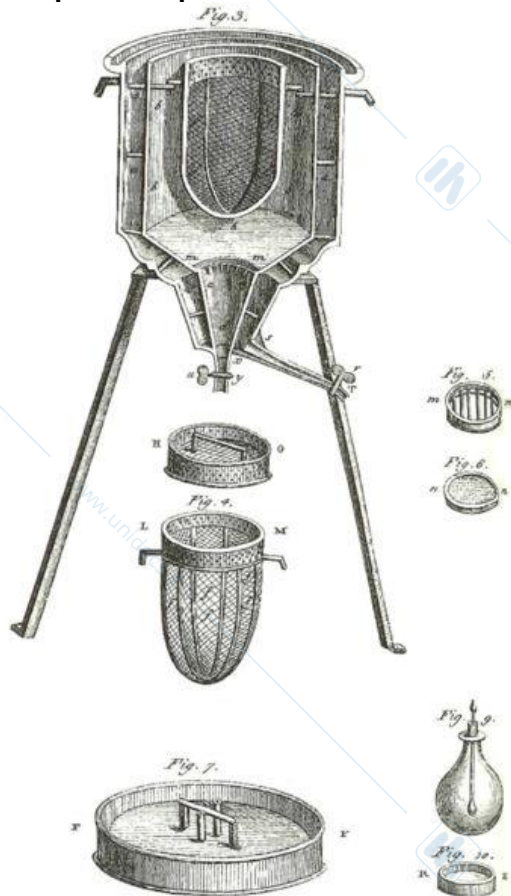
- un grosso bulbo di vetro **B**, terminante con un capillare graduato **CD**
- una provetta **PA** saldata al bulbo
- un'intercapedine **G**, posta tra provetta e parete esterna, riempita di acqua ben disaerata
- un po' di mercurio, che riempie il condotto che porta al capillare e che termina con un menisco **I**, che fa da indice sulla scala.



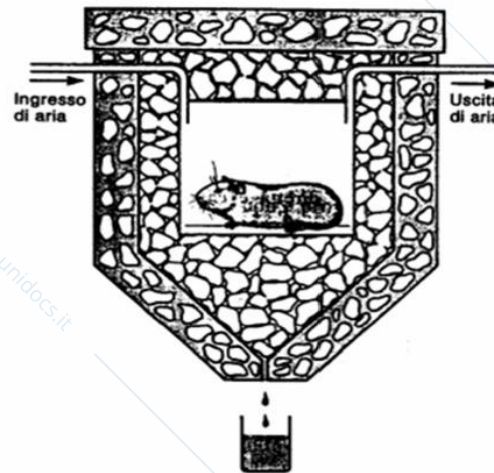
Calorimetro di Lavoisier

Misura il calore scambiato basandosi sulla transizione di fase tra ghiaccio ed acqua.

Esso è costituito da un insieme di tre recipienti in cui quello esterno, realizzato con pareti isolanti e riempito di ghiaccio fondente, funge da schermo termico nei confronti degli altri due recipienti più interni.



CALORIMETRO DI LAVOISIER



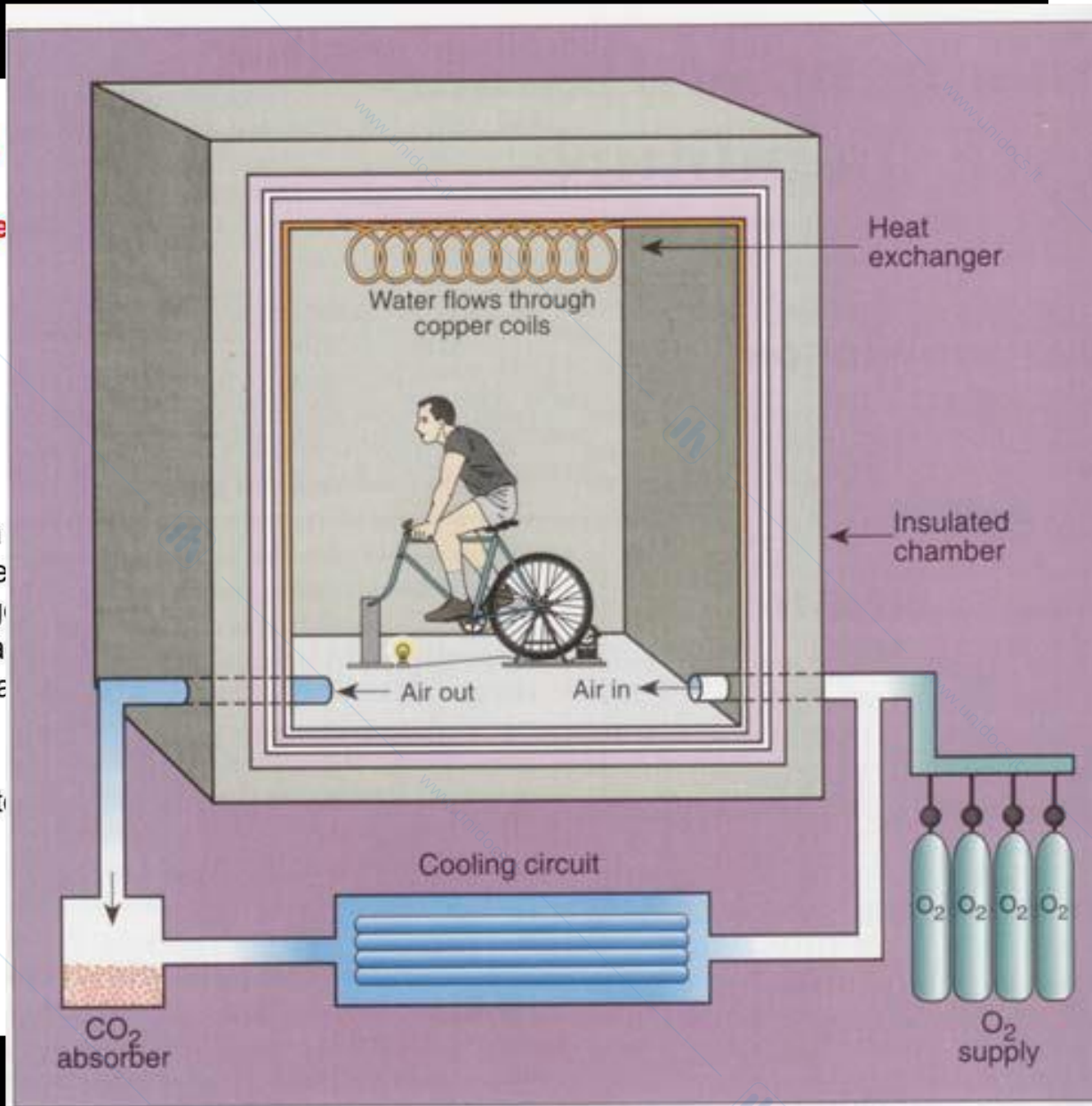
Calorimetro di Lavoisier, a camicia di ghiaccio. Considerando che per la fusione di 1 kg di ghiaccio occorrono 80 kcal, la produzione di calore da parte dell'animale può essere calcolata dalla quantità di acqua ottenuta dalla fusione del ghiaccio. [Kleiber, 1961.]

Lavoisier con un calorimetro a ghiaccio dimostrò che la presenza di un animale aumentava la quantità di acqua formata, per fusione del ghiaccio, nell'unità di tempo

MISURA DEL METABOLISMO BASALE (1)

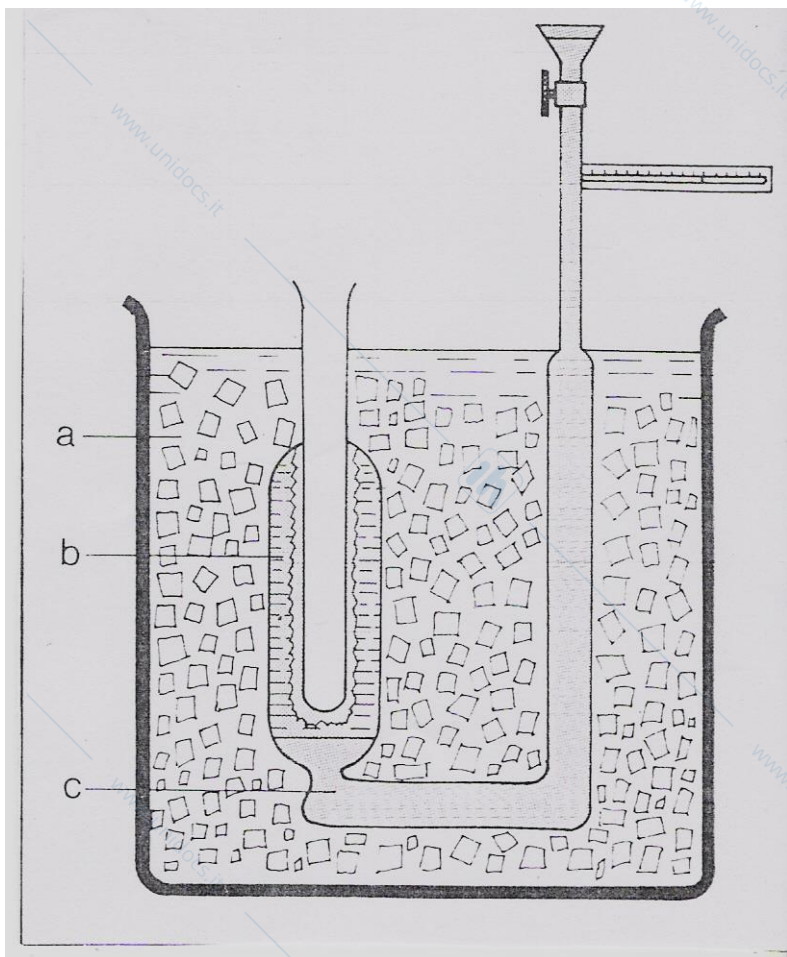
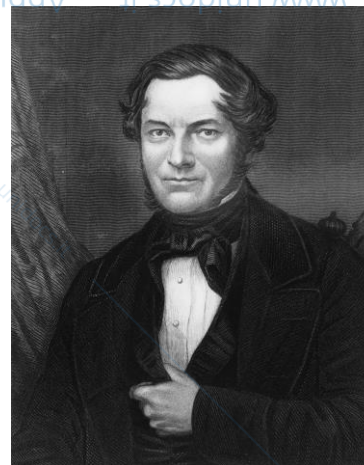
Calorimetria dire

- Valuta il calore rilasciato dall'organismo
- Le tre pareti del calorimetro permettono l'isolamento della camera e il calore prodotto dal soggetto è assorbito dall'acqua la cui temperatura viene misurata
- Richiede lunghi tempi di misurazione



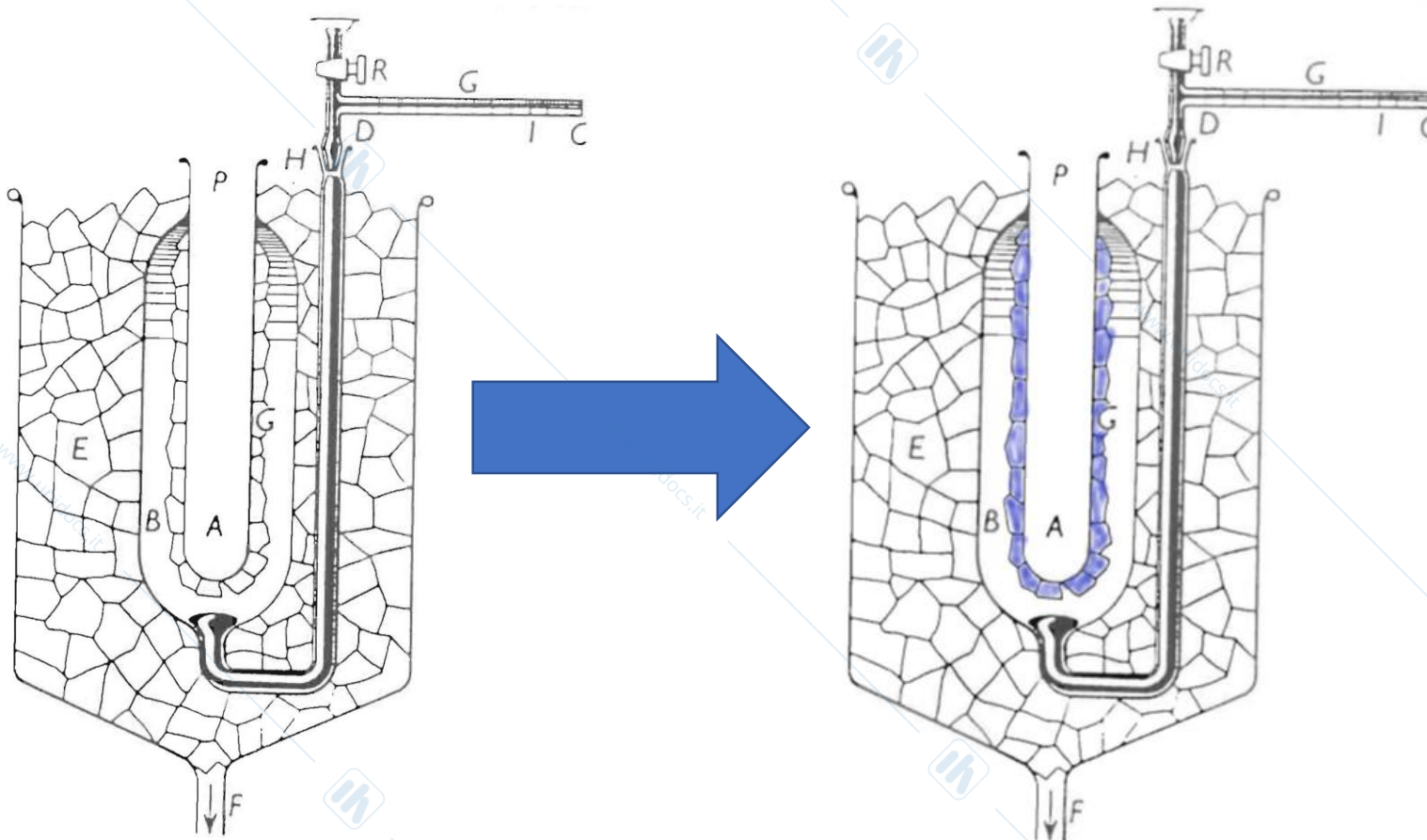
Calorimetro di Bunsen

Il calore produce una variazione della quantità di una delle fasi in equilibrio finchè le fasi coesistono. Valutando la quantità di sostanza che subisce la variazione di fase, si può risalire al calore

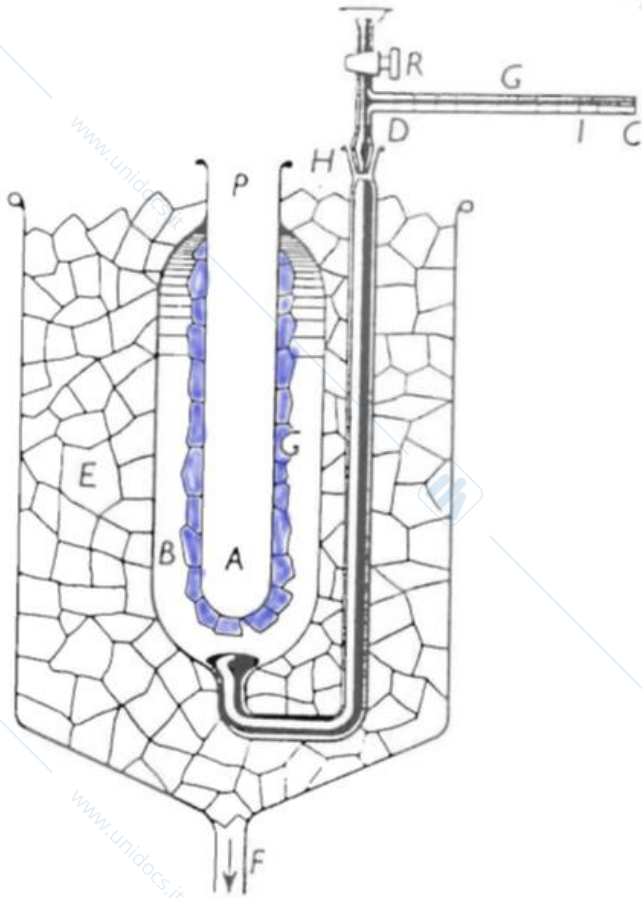


Calorimetro di Bunsen: come funziona

Si introduce nella provetta A dell'etere (1 cm^3), che, per effetto dell'evaporazione, determina uno strato di ghiaccio G attorno alla provetta. L'apparecchio così preparato viene immerso in un grosso recipiente a pareti praticamente adiabatiche, contenente ghiaccio fondente E. Raggiunto l'equilibrio termico (0°C), con il rubinetto R si regola la posizione iniziale del menisco sulla scala DC.



Calorimetro di Bunsen: come funziona



Inserendo in A il corpo in esame (o il processo da studiare):

➤ (se $T > 0^{\circ}\text{C}$) la quantità di ghiaccio all'esterno della provetta può sciogliersi e diminuire di volume. Di conseguenza (essendo in contatto con l'acqua) diminuisce il volume del mercurio nella scala graduata, spostandosi verso sinistra.

➤ (se $T < 0^{\circ}\text{C}$) la quantità di ghiaccio all'esterno della provetta farà solidificare altra acqua (con cui è a contatto) e aumenterà il suo volume, di conseguenza il mercurio nella scala si sposterà verso destra.

Calorimetro di Bunsen: come funziona

La variazione di volume V , registrata dallo spostamento del mercurio nel capillare graduato, è legata alla massa m di ghiaccio che si è fuso (o che si è formato) mediante la relazione:

$$\Delta V = \left(\frac{m}{\rho_g} - \frac{m}{\rho_a} \right)$$

$\rho_g = 917 \text{ kg/m}^3 \rightarrow$ densità del ghiaccio

$\rho_a = 999.8 \text{ kg/m}^3 \rightarrow$ densità dell'acqua

Conoscendo il calore latente di fusione dell'acqua ($\lambda_{fus} = 79.71 \text{ cal/kg}$), dalle densità si può risalire al Q che ha prodotto la variazione di volume:

$$Q = \lambda_{fus} m = \lambda_{fus} \frac{\rho_g \rho_a}{\rho_g - \rho_a}$$

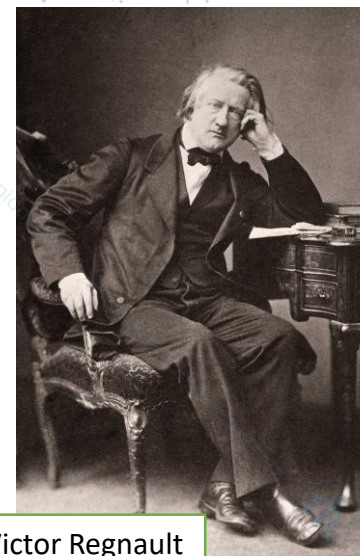
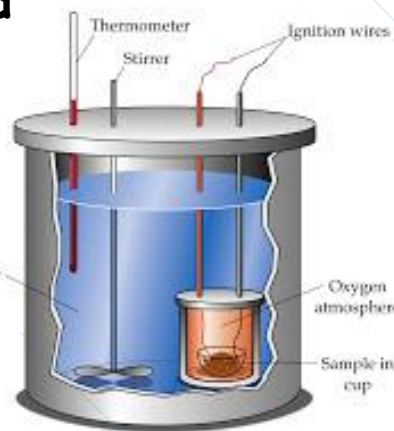
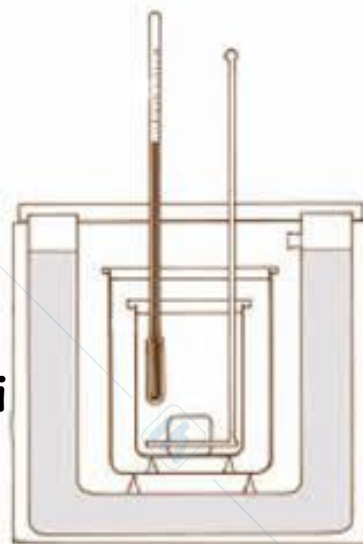
Calorimetri adiabatici

Sono dispositivi in cui tutto il calore messo in gioco non viene smaltito all'esterno, ma produce una corrispondente variazione di temperatura.

Dalla valutazione della temperatura si risale al calore messo in gioco.

Devono essere costruiti facendo attenzione a ridurre la trasmissione del calore (convezione, conduzione ed irraggiamento).

Non si possono costruire dispositivi completamente e perfettamente adiabatici, ma si possono usare degli accorgimenti, come per esempio mantenere costante la temperatura dell'ambiente in cui è immerso il calorimetro, in questo caso si parla di **CALORIMETRI ISOPERIBOLICI**.



Henri Victor Regnault

Il calorimetro di Regnault o delle mescolanze è costituito da un vaso calorimetrico, circondato da pareti adiabatiche realizzate con materiale termoisolante.

Nel vaso calorimetrico è contenuta una certa quantità di liquido, di solito acqua, in cui sono immersi il bulbo di un termometro molto sensibile ed un agitatore.

Importante:

Naturalmente il funzionamento di tutti i calorimetri è sempre fortemente compromesso dalla possibilità di scambi di calore con l'esterno, sia per conduzione che per irraggiamento.

Questa dispersione di calore è particolarmente importante per i calorimetri adiabatici.

Al fine di minimizzare gli scambi di calore si seguono particolari tecniche costruttive del calorimetro, quali ad esempio recipienti con intercapedine, pareti riflettenti e uso di materiali con bassa conducibilità termica.

CALORIMETRI ISOPERIBOLICI:

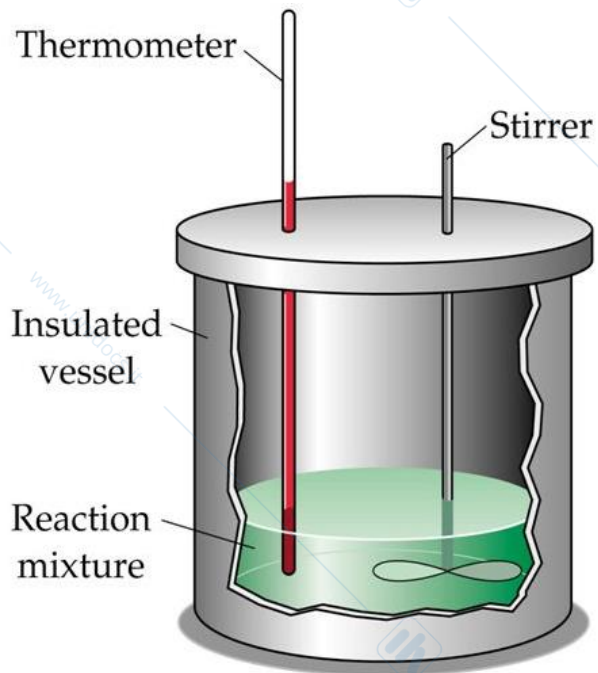
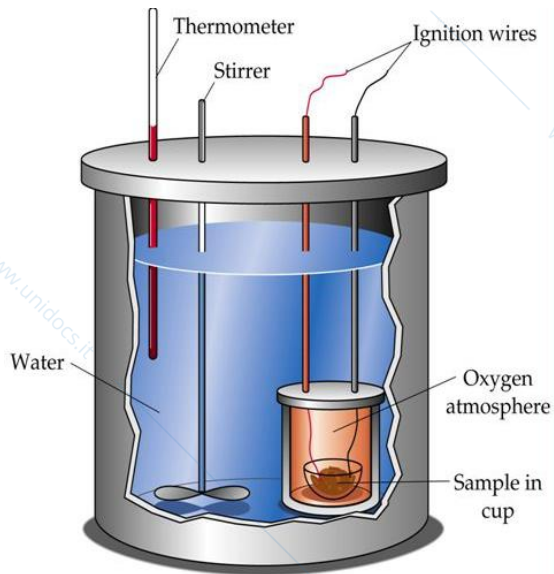
Sono costituiti da:

► Recipiente cilindrico a doppia parete, nella cui intercapedine c'è acqua per garantire la costanza della T intorno al vaso calorimetrico,

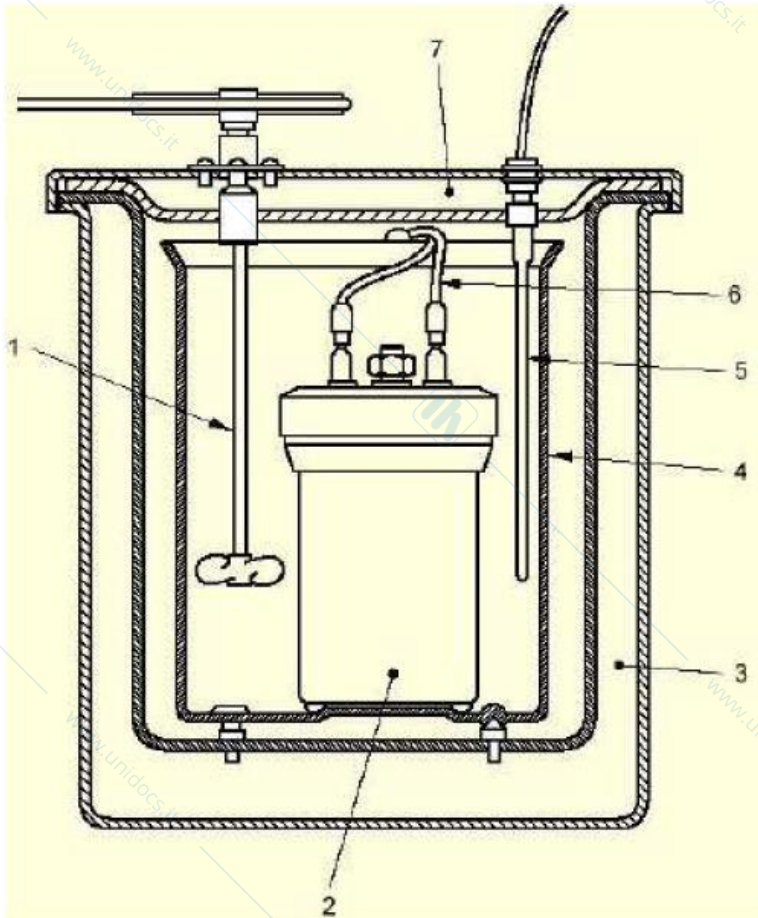
► Vaso calorimetrico fatto di acciaio con piedini isolanti per evitare il contatto con la base riducendo il più possibile la trasmissione del calore per conduzione.

► Nel vaso calorimetrico viene inserito l'agitatore, che serve ad omogeneizzare la temperatura del liquido calorimetrico (normalmente H₂O) ed il termometro (centesimale a Hg).

Il tutto è corredato da un coperchio trasparente e non, con fori per permettere il passaggio degli accessori.

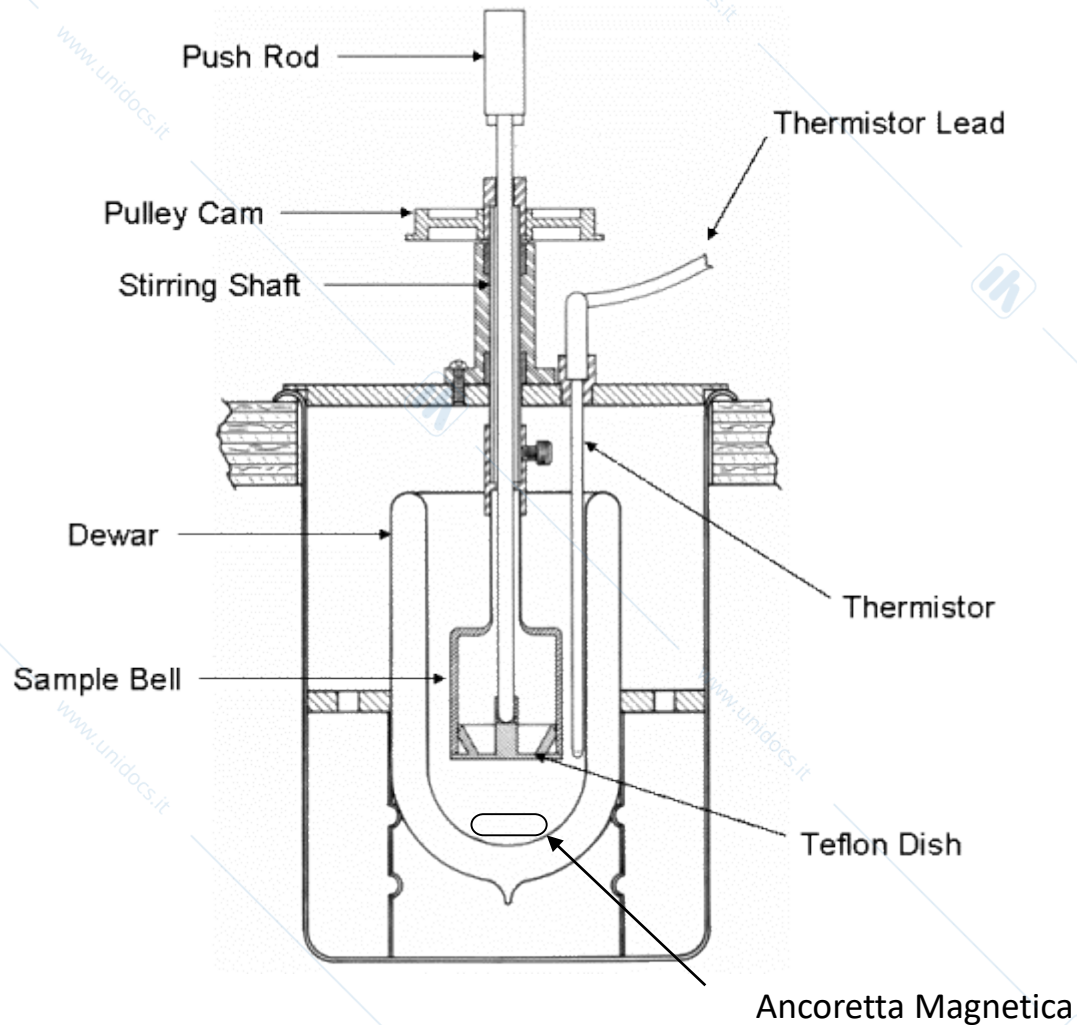


Calorimetro di Berthelot-Mahler (bomba di Mahler)



- 1) agitatore meccanico
- 2) reattore (bomba calorimetrica)
- 3) vaso calorimetrico con intercapedine contenente acqua (camicia adiabatica);
- 4) cestello per l'acqua;
- 5) termometro o sonda di temperatura;
- 6) elettrodi;
- 7) coperchio in Plexiglass

Calorimetro di White

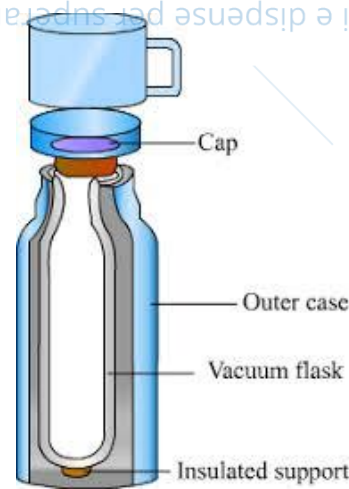
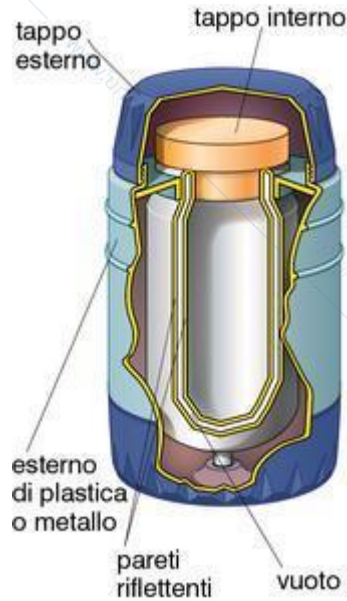
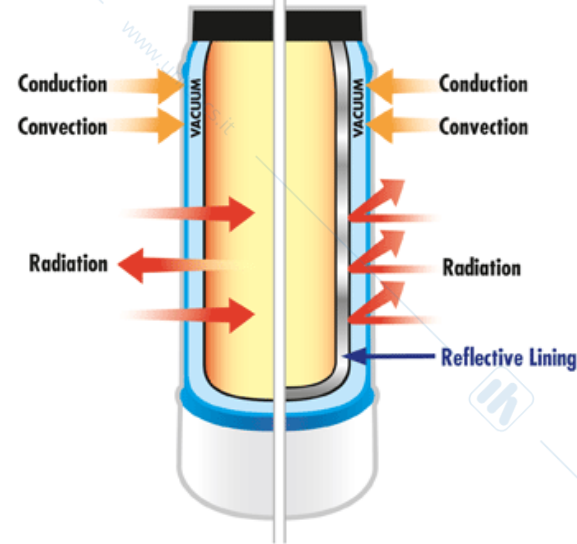


Un altro tipo di calorimetro isoperibolico è il **CALORIMETRO DI WHITE** per la misura dei calori di soluzione. E' costituito da un vaso Dewar inserito in un sistema isolante (scatola contenete spugna o polistirolo), come agitatore si usa un agitatore magnetico e anche in questo caso c'è il termometro.

Il vaso Dewar

Thermos Without Reflective Lining

Thermos With Reflective Lining



vacuum flasks were invented by James Dewar in 1892 to keep things very cold.



La legge fondamentale della calorimetria

- Sulla base dei molti esperimenti progettati per studiare il riscaldamento dei corpi si è arrivati alla formulazione di questa legge (formula) che esprime la quantità di calore assorbita o ceduta da un sistema in funzione della variazione di temperatura che ne consegue.

$$Q = c \cdot m \cdot \Delta T = C \cdot \Delta T$$

La legge fondamentale della calorimetria

$$Q = C \cdot \Delta T$$

- Q = quantità di calore assorbito o ceduto da un corpo
- C = capacità termica
- ΔT = è la variazione di temperatura
- Il calore Q può essere positivo o negativo.

La legge fondamentale della calorimetria

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Che cosa ci dice questa legge?

Praticamente afferma che **la variazione di temperatura è direttamente proporzionale alla quantità di calore assorbita o ceduta dal corpo ed è inversamente proporzionale alla capacità termica del corpo.**

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

$$\Delta T = \frac{Q}{C}$$

CALIBRAZIONE: che cos'è?

La misura del calore richiede un'operazione preliminare di **CALIBRAZIONE**, cioè la determinazione della capacità termica del calorimetro.

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

La capacità termica è la quantità di calore Q necessaria per variare di 1°C la temperatura di tutto il dispositivo di misura.

È necessario determinare C quando il calorimetro è completo di tutti gli accessori, altrimenti C varierebbe.

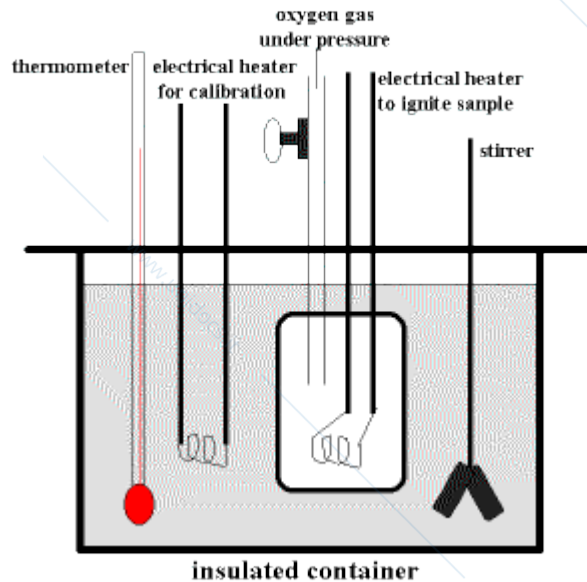
$$C = \frac{Q}{\Delta T} = \sum_i \frac{m_i c_i}{(\Delta T_i)}$$

CALIBRAZIONE: come si fa?

La calibrazione viene effettuata fornendo al dispositivo calorimetrico, una quantità di calore nota e misurando la corrispondente variazione di T.

Il calore può essere fornito in due modi:

- 1) **Si fa avvenire un processo analogo a quello da studiare (per esempio si fa avvenire una combustione standard con Q noto)**
- 2) **Si usa il metodo elettrico.**



Effetto Joule: il calore dipende dalla resistenza, dal tempo e dalla corrente. Se non si conosce la resistenza basta misurare la tensione elettrica, oltre alla corrente e al tempo.

$$Q = RI^2t$$

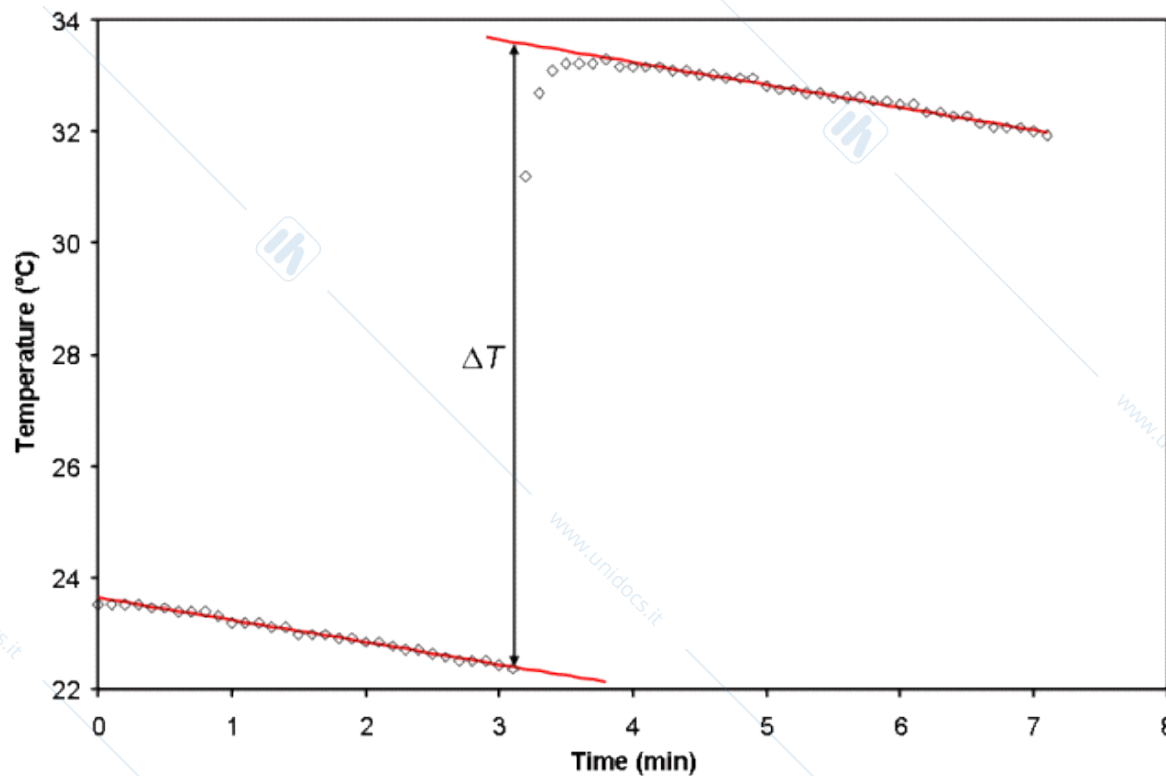
$$V = RI$$

$$Q = VIt$$

$$Q = \frac{V^2}{R}t$$

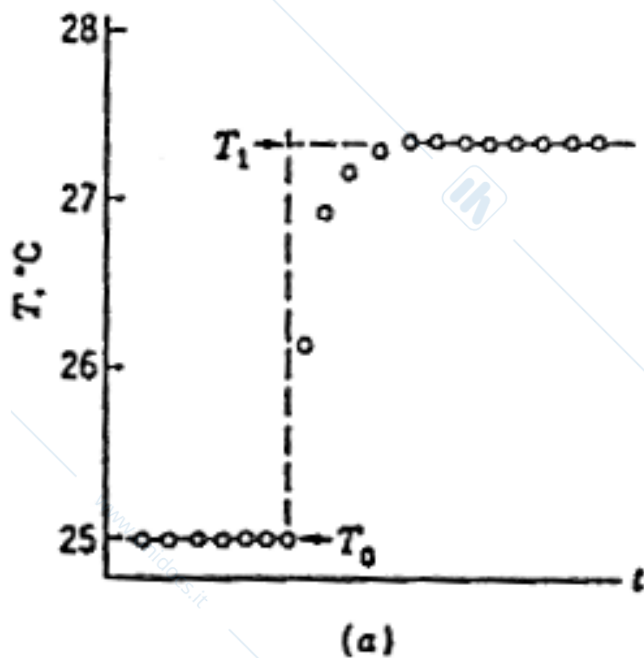
Determinazione dell'intervallo di temperatura

La misura calorimetrica consiste nella costruzione di una curva (detta TERMOGRAMMA) che mostra come varia T in funzione del tempo.



Determinazione dell'intervallo di temperatura

Se il calorimetro fosse perfettamente adiabatico, si otterrebbe una curva di questo tipo:



N.B.: in questo caso si trascura anche il contributo di calore dovuto all'agitatore, ed il ΔT deve essere dovuto solo al calore scambiato durante il processo che avviene nel calorimetro.

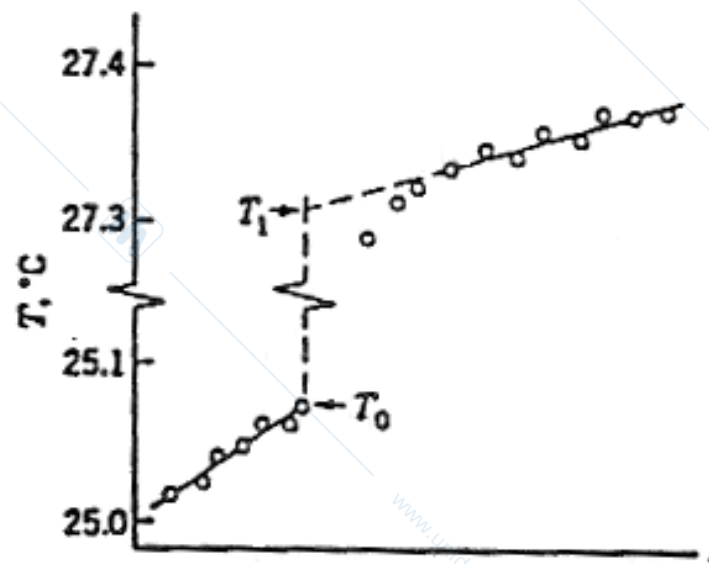
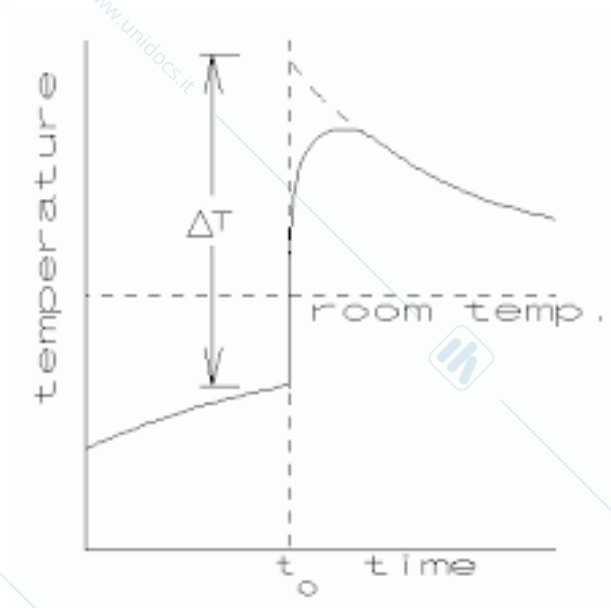
**Un sistema perfettamente adiabatico non ha perdite di calore.
 ΔT è dovuto solo al calore del processo che avviene nel calorimetro.**

In questo caso:

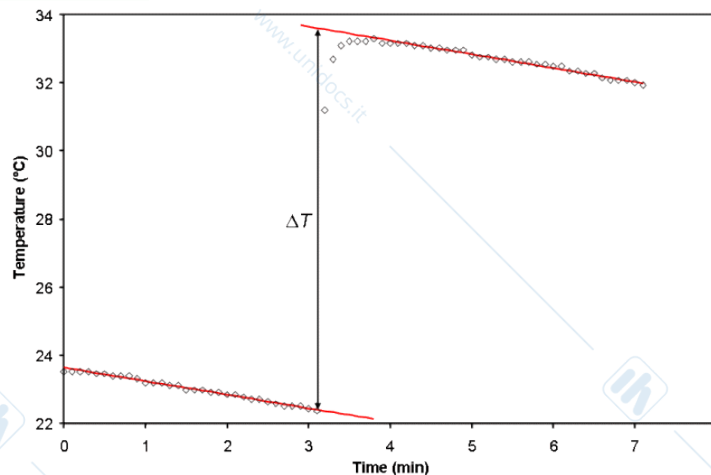
$$\Delta T = T_1 - T_0$$

Determinazione dell'intervallo di temperatura

In realtà i tratti iniziali e finali sono caratterizzati da una certa pendenza, per cui le curve si possono presentare così:



(b)



Determinazione dell'intervallo di temperatura

La variazione di pendenza durante i tratti iniziale e finale del termogramma sono attribuibili alla non perfetta adiabaticità del dispositivo sperimentale. Infatti si parla di:

Fughe termiche

Esempi: Conduzione di calore attraverso il termometro (in entrata ed in uscita), non perfetta coibentazione, etc.

Effetti parassiti

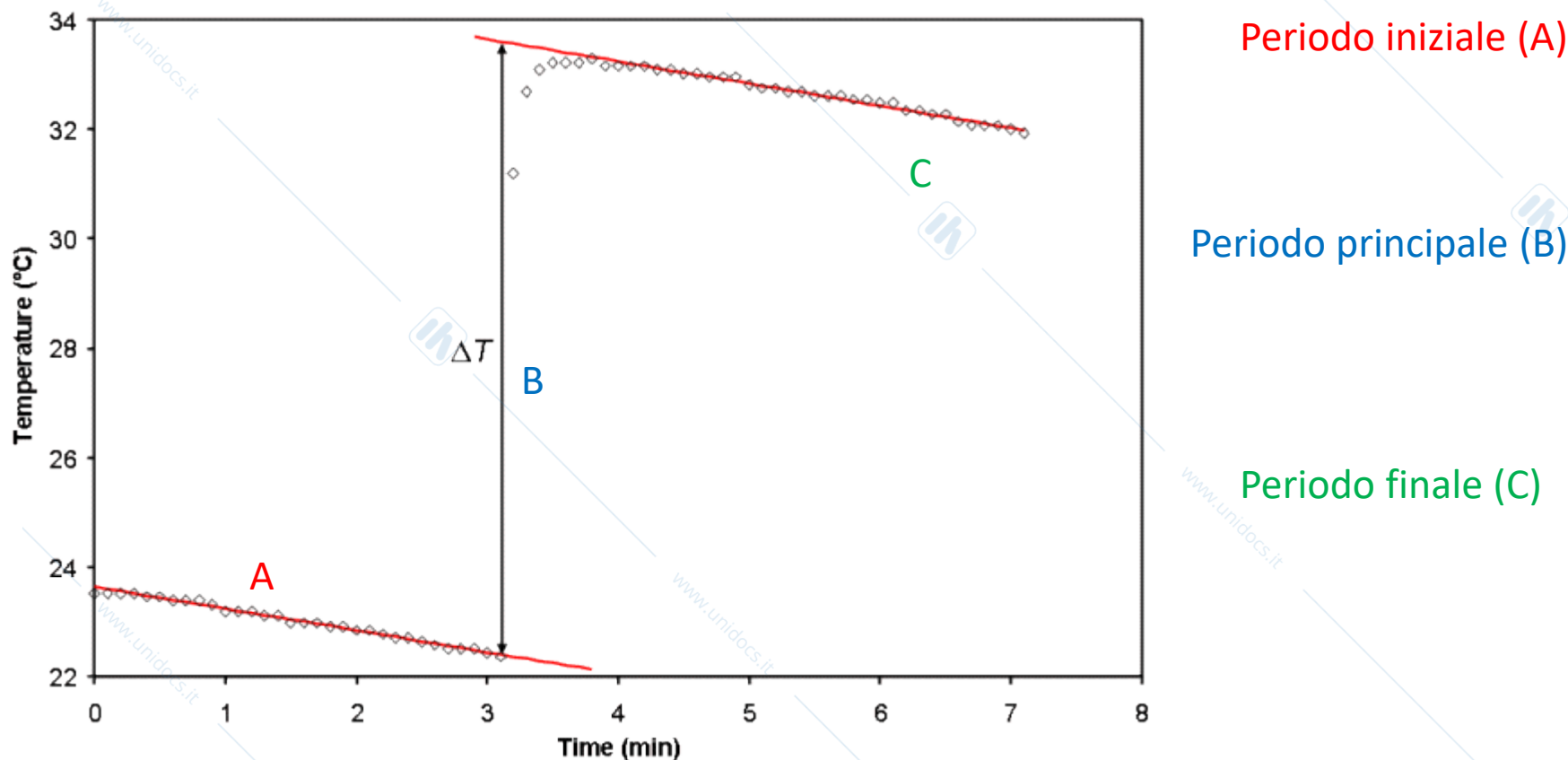
Esempi: Movimento dell'agitatore, Termometro a Resistenza di Pt, etc.

Se i tratti si presentano orizzontali vuol dire che gli effetti si compensano.

Non si può realizzare la perfetta adiabaticità.

Determinazione dell'intervallo di temperatura

Per determinare il ΔT si deve tener conto della presenza di fughe termiche ed effetti parassiti.

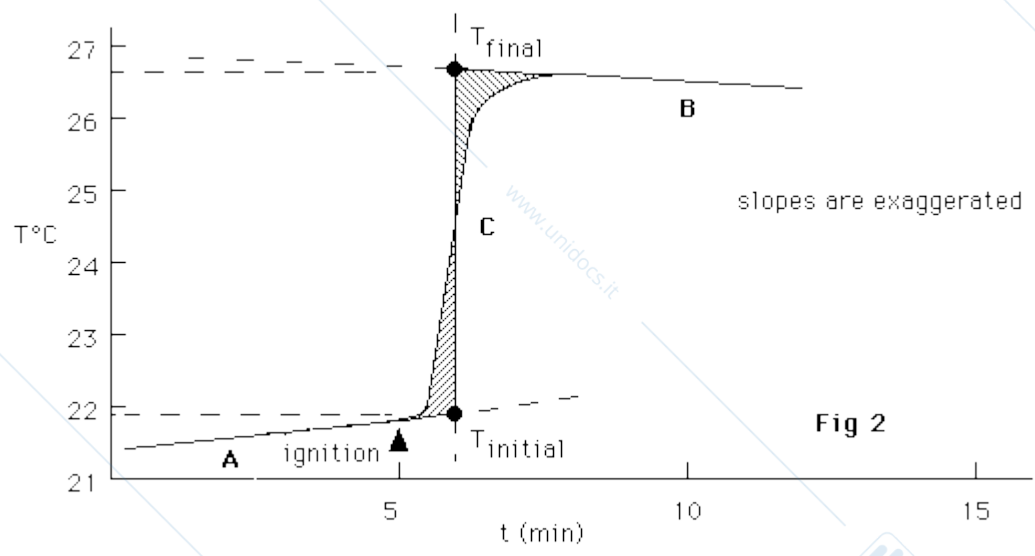
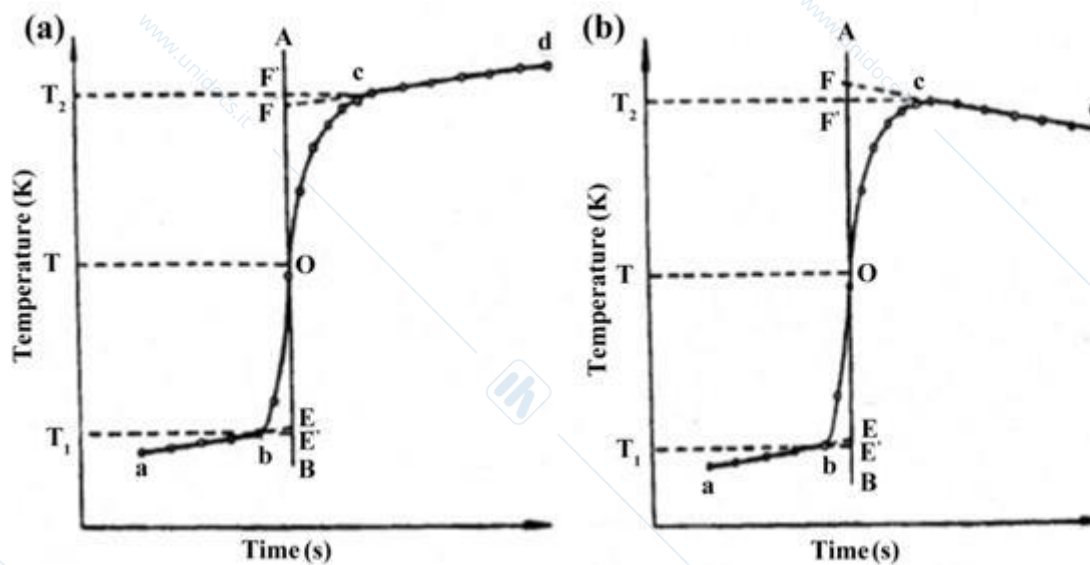


Il ΔT che interessa ai fini dell'esperimento è la variazione di temperatura del periodo principale.

$$\Delta T_{tot} = \Delta T_{reazione} + \Delta T'$$

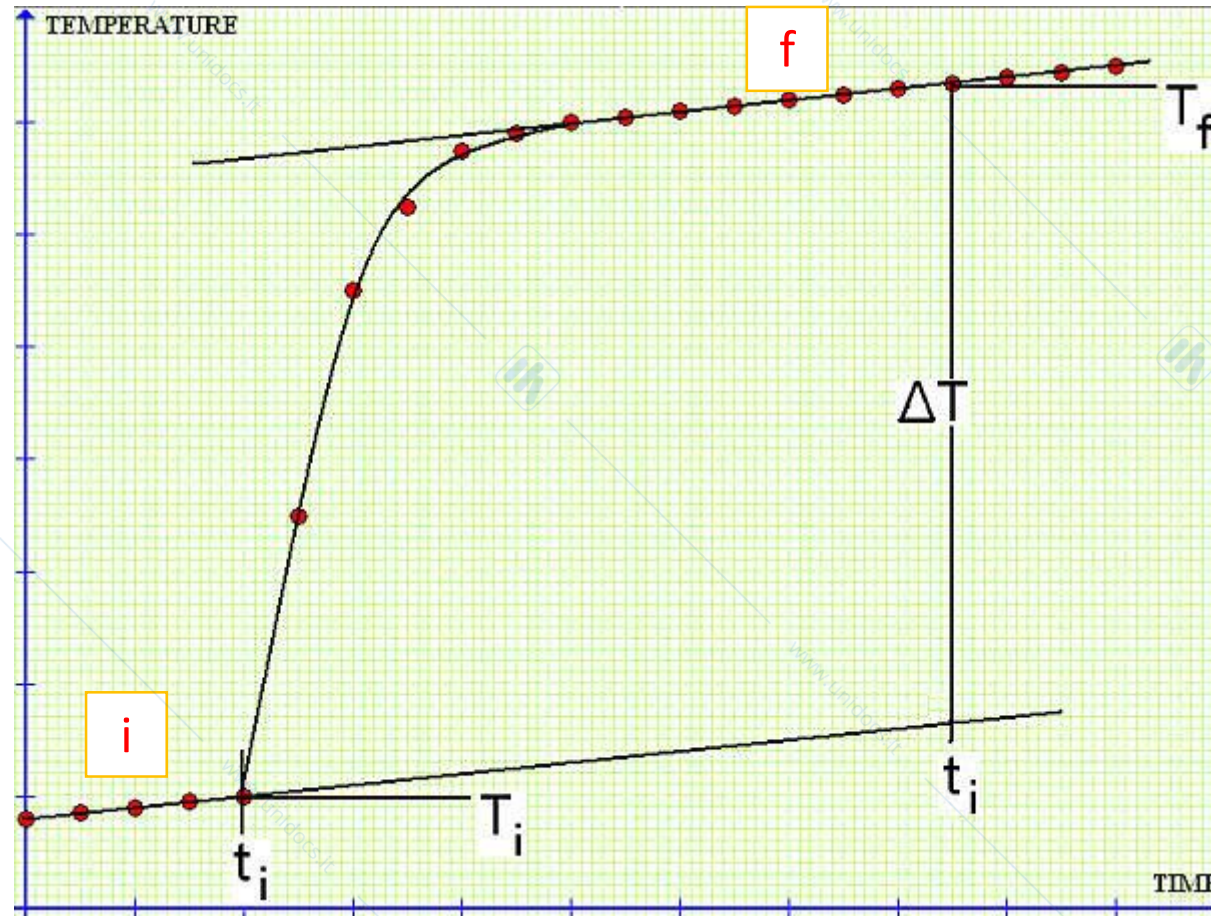
Determinazione dell'intervallo di temperatura

Il valore di ΔT corretto o di reazione può essere letto sul grafico utilizzando un metodo grafico messo a punto da Dickinson.

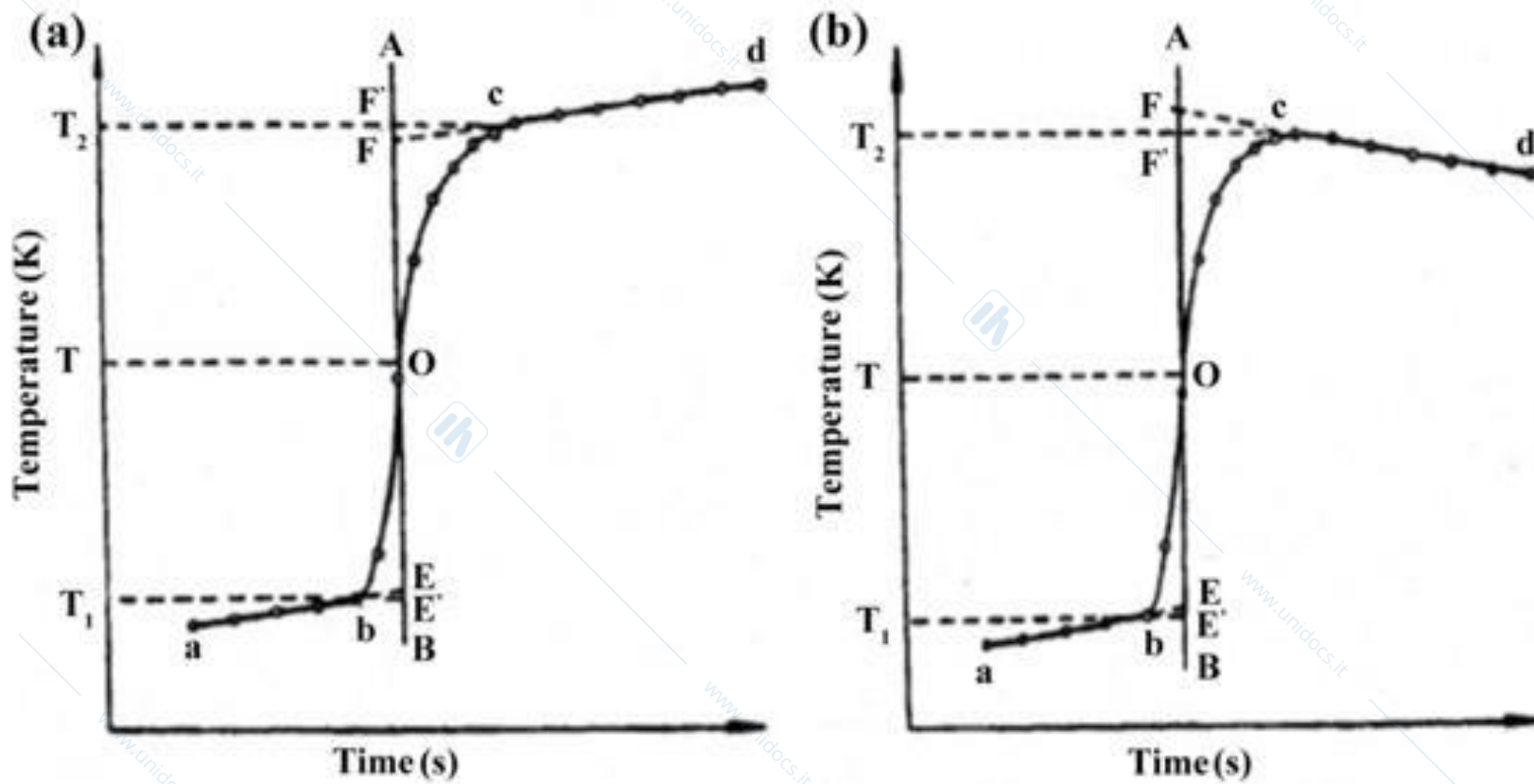


Determinazione dell'intervallo di temperatura

- 1) Si riportano su carta millimetrata i valori di temperatura e tempo misurati durante l'esperienza.
- 2) Si interpolano il tratto iniziale e finale con una retta.
- 3) Si individuano le temperature T_i e T_f corrispondenti ai tempi t_i e t_f . T_i è l'ultimo punto allineato sulla retta i ; mentre T_f è il primo punto allineato sulla retta f



Determinazione dell'intervallo di temperatura



Determinazione dell'intervallo di temperatura

4) Utilizzando i valori T_i e T_f letti dal grafico, bisogna calcolare la T_m (temperatura media del processo).

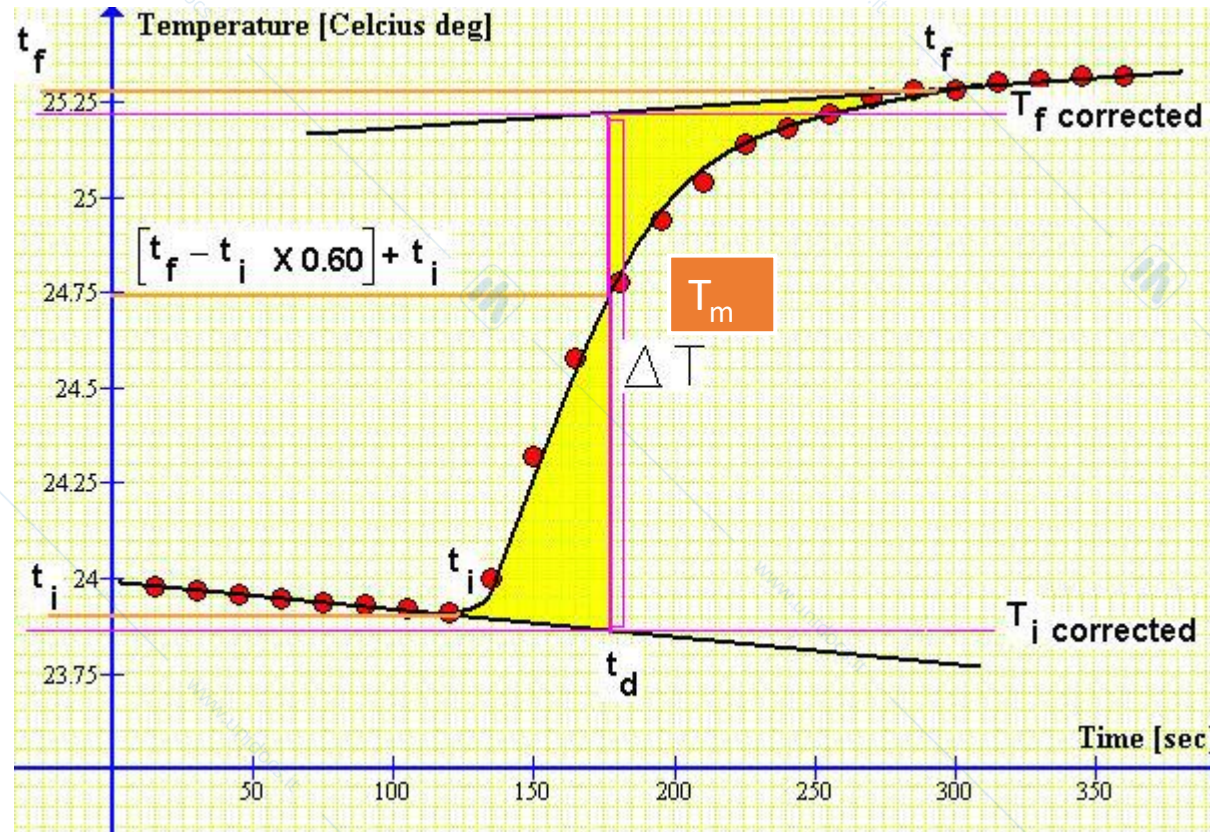
Per calcolare T_m va osservato attentamente l'andamento del tratto principale.

Se il tratto principale è lineare

$$T_m = \frac{T_f + T_i}{2}$$

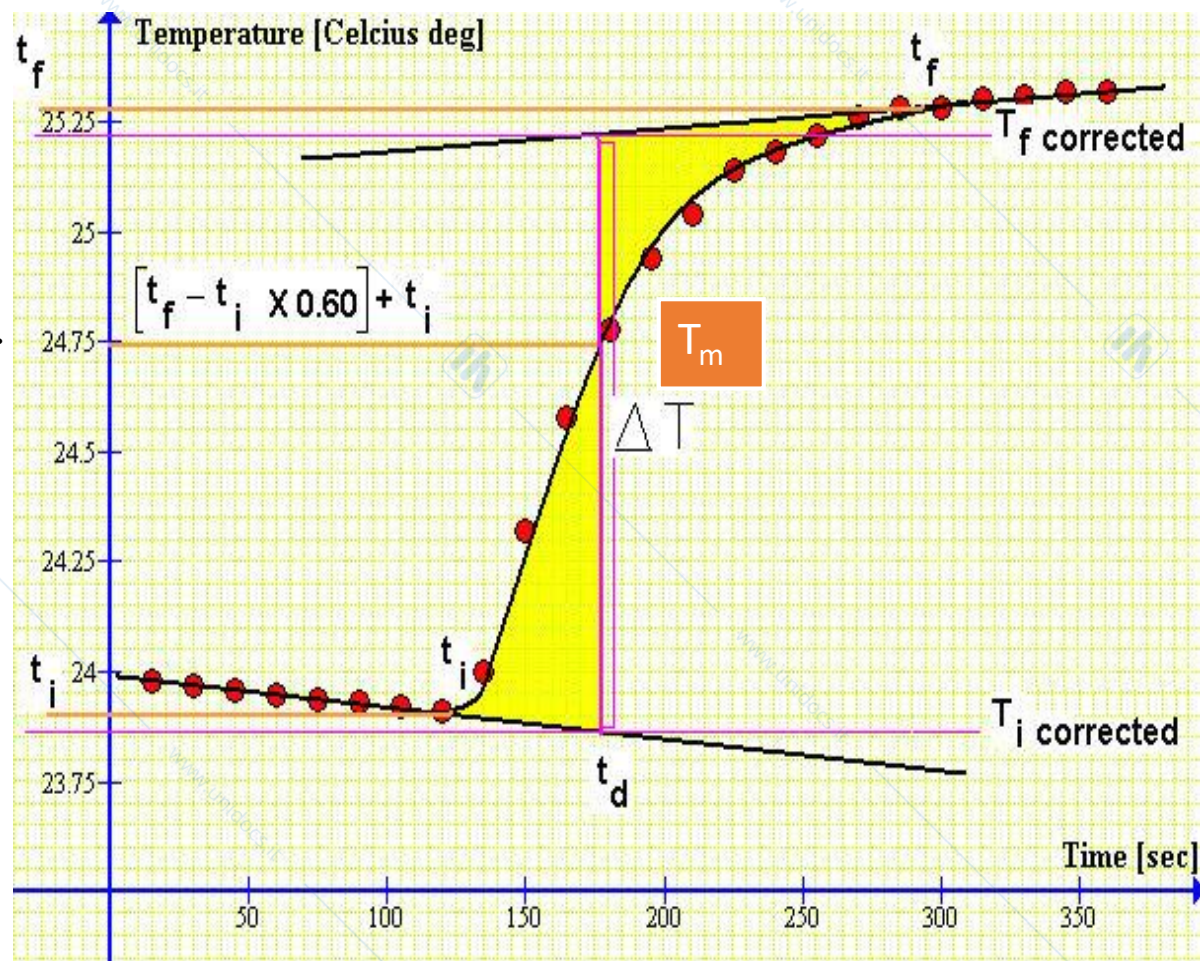
Se il tratto principale non è lineare

$$T_m = \frac{T_i + 2T_f}{3}$$



Determinazione dell'intervallo di temperatura

- 5) Si individua T_m sul grafico.
- 6) Si traccia la perpendicolare all'asse delle x , passante per T_m . Questa perpendicolare individuerà due punti di intersezione con le rette di interpolazione iniziale ($T'_{i, corretto}$) e finale ($T'_{f, corretto}$)
- 7) Il ΔT corretto si otterrà:



$$\Delta T_{reaz, corretto} = T_{f, corr} - T_{i, corr}$$

Determinazione del calore di combustione del Saccarosio

Il calore di combustione è la quantità di calore sviluppata nella reazione di combustione di una sostanza.

Viene indicata come ΔH_{comb} e spesso viene riferita all'unità di massa o di volume della sostanza combusta, pertanto viene indicata come **POTERE CALORIFICO**.

La quantità di calore coinvolta in una reazione dipende dalle condizioni operative:

$$P = \text{cost}$$

$$V = \text{cost}$$

Le quantità di calore a P costante e V costante non sono identiche, ma sono correlate attraverso il I PRINCIPIO:

$$\Delta E = Q + W$$

Una trasformazione a V costante prevede $W=0$, per cui:

$$\Delta E_V = Q_V$$

Per una trasformazione a P costante si ha:

$$\Delta H_P = Q_P$$

L'entalpia e l'energia interna sono legate dalla relazione:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(P \times V)$$

$$Q_P = Q_V + \Delta(P \times V)$$

Nel caso di reazioni coinvolgenti sostanze allo stato liquido o solido, il termine $\Delta(PV)$ è molto piccolo e il ΔE sarà poco diverso dal ΔH .

Per sostanze liquide o solide le variazioni di V non superano in genere il 10%, per cui per $V=0.1$ l si avrà un $\Delta V = 0.01$ l. Operando a P ordinarie si ha:

$$\Delta(P \times V) = P \Delta V$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \Rightarrow P \Delta V = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} \times 0.011 \times 10^{-3} \frac{\text{m}^3}{1} \cong 1.01325 \text{ Nm} \cong 1 \text{ J}$$

Nel caso in cui sono coinvolte sostanze condensate si può scrivere:

$$\Delta E \cong \Delta H$$

Nel caso di sostanze gassose invece, le variazioni di V possono incidere notevolmente, per cui entalpia ed energia interna possono essere molto diverse:

$$\Delta(PV) = \Delta(nRT) = RT\Delta n$$

$$\Delta H = \Delta E + RT\Delta n$$

$$Q_P = Q_V + RT\Delta n$$

$$\Delta n = n_P - n_R$$

Se $\Delta n > 0 \rightarrow Q_p < Q_v$, perché, se $P = \text{costante}$, parte del ΔE viene spesa per produrre lavoro esterno, inoltre i calori di combustione sono negativi.

Viceversa se $\Delta n < 0 \rightarrow Q_p > Q_v$ perché nel processo a P costante il sistema subisce lavoro (viene compresso) e quindi c'è del calore in più rispetto alle condizioni a V costante.

Conoscendo la T ed il Δn si possono ricavare Q_p o Q_v .

Δn si ricava dalla stechiometria della reazione (moli dei prodotti-moli dei reagenti) e si riferisce SOLO alle sostanze in fase gassosa, per cui, in reazioni che coinvolgono fasi diverse, si escludono le specie solide.

Un altro parametro importante è lo stato di aggregazione delle sostanze coinvolte nel processo.

Nella combustione il calore prodotto è diverso se una dei prodotti, per esempio H_2O , si trova allo stato liquido o gassoso. Se l'acqua è allo stato di vapore, il calore prodotto alla fine sarà minore, perché parte sarà stato usato per far evaporare l'acqua.

Infatti per i combustibili si distingue:

H_2O liquida POTERE CALORIFICO SUPERIORE

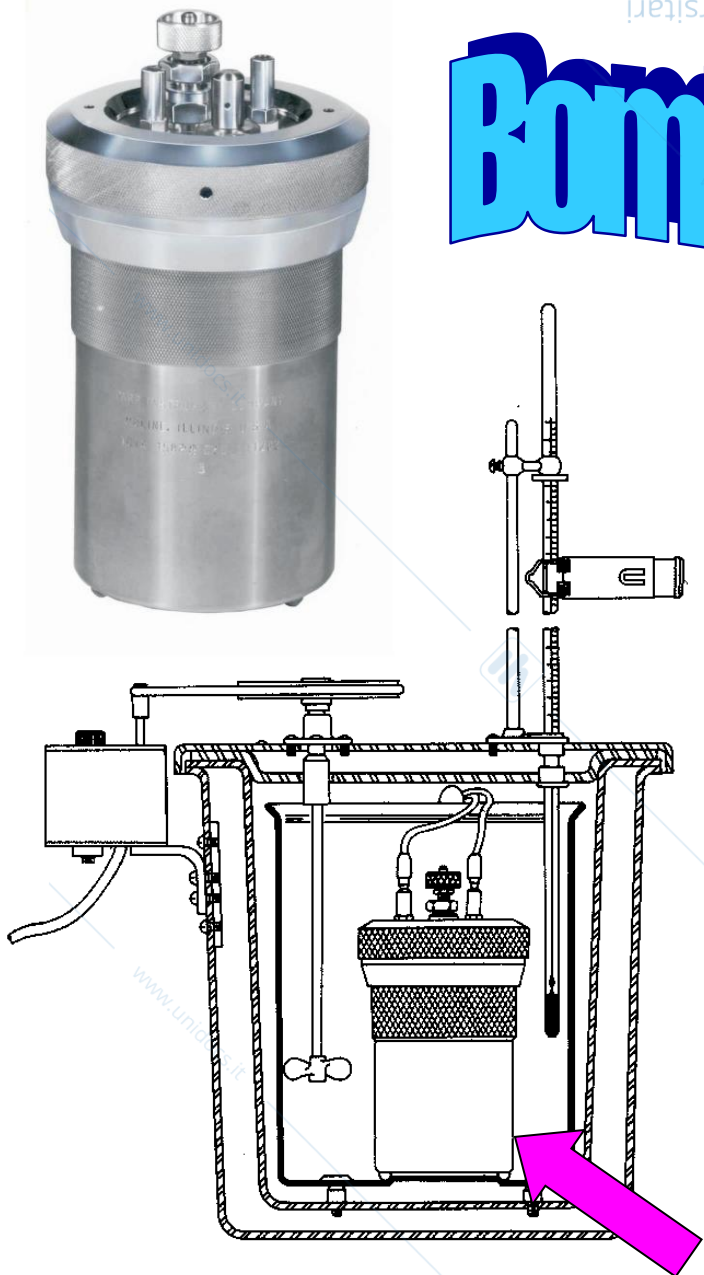
H_2O vapore POTERE CALORIFICO INFERIORE

Calorimetro di Berthelot-Mahler



Valutazione del rischio. Il tipo di rischio associato a questa apparecchiatura è quello elettrico (l'integrità dei cavi di alimentazione deve sempre essere verificata e il manuale di istruzioni dell'apparecchiatura consultato prima dell'uso per conoscerne le caratteristiche specifiche) e quello legato all'uso di gas compressi (il caricamento della bomba calorimetrica con ossigeno a 20 atm deve essere eseguito seguendo scrupolosamente le indicazioni del docente).

Bomba di Mahler



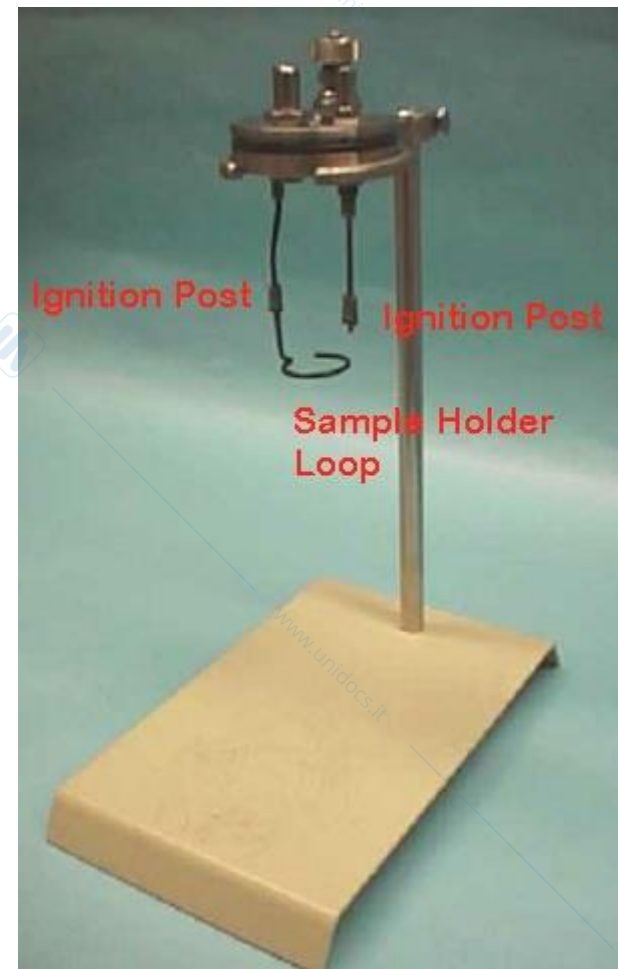
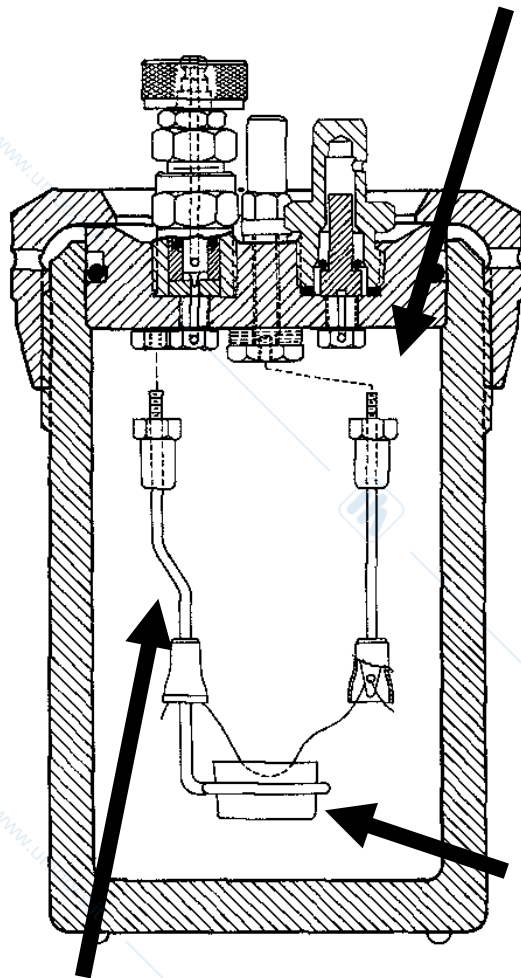
Bomba di Mahler

La sostanza di cui si vuole determinare il calore di combustione viene introdotta nella bomba insieme ad una quantità di ossigeno più che sufficiente per far avvenire la reazione.

Per innescare il processo è necessario far passare della corrente su un filo che avvolge la pastiglia.

Il calore sviluppato, Q_V , sia durante la reazione di combustione della sostanza che dalla combustione del filo provocherà una variazione di temperatura dell'acqua in cui è immersa la bomba calorimetrica, che potrà essere misurata mediante il termometro di precisione presente nell'apparecchio.

Valvola a Spillo. Entrata/uscita dell'O₂ e contemporaneamente uno degli elettrodi.



Secondo elettrodo

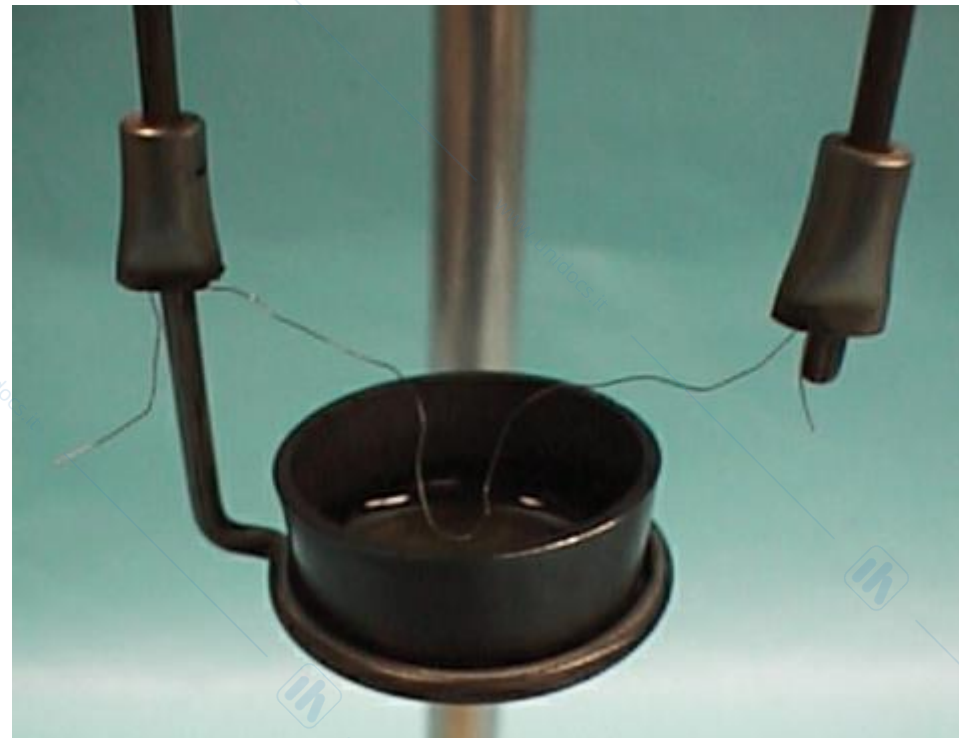
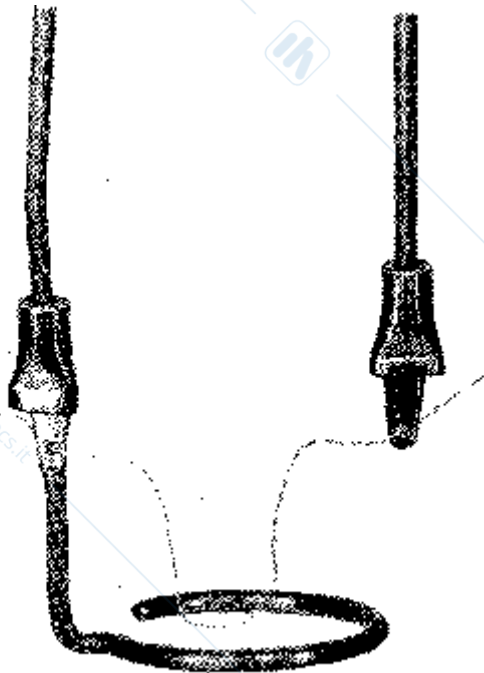
Crogiuolo in quarzo

Tra i due elettrodi viene posta una spirale di Fe che serve per innescare la reazione. La spirale deve essere sottile per offrire un'elevata resistenza al passaggio della corrente. Quando viene percorsa dalla corrente elettrica si riscalda diventando incandescente, ed innesca la reazione. A questo punto si rompe ed interrompe il circuito elettrico, la spia luminosa esterna (lampadina) si spegne.

$$Qv = \Delta E$$

$$\Sigma \Delta E = 0$$

$$\Delta E_{\text{comb}} + \Delta E_{\text{filo}} = -\Delta E_{\text{cal}} = -C_{\text{cal}} \Delta T$$





Dopo aver pesato la pasticca del campione in un pesafiltri, la si introduce, mediante una pinza, nel crogiuolo di quarzo poggiandola delicatamente sopra la spirale. Si chiude la bomba e si va ad immettere l'O₂ collegandola ad una bombola. Le valvole di entrata e di uscita del gas inizialmente sono aperte per eliminare completamente l'aria contenuta. Successivamente si chiude la valvola di uscita e si riempie il dispositivo di O₂ gassoso fino ad una pressione di $\approx 25-30$ atm, che garantisce la conclusione del processo di combustione.

L'esperienza consiste nel calibrare il calorimetro mediante la combustione di una sostanza di cui è noto il calore di combustione. Successivamente, nota la capacità termica del calorimetro, si determina il calore di combustione del SACCAROSIO.

Come sostanza nota si usa l'acido benzoico:



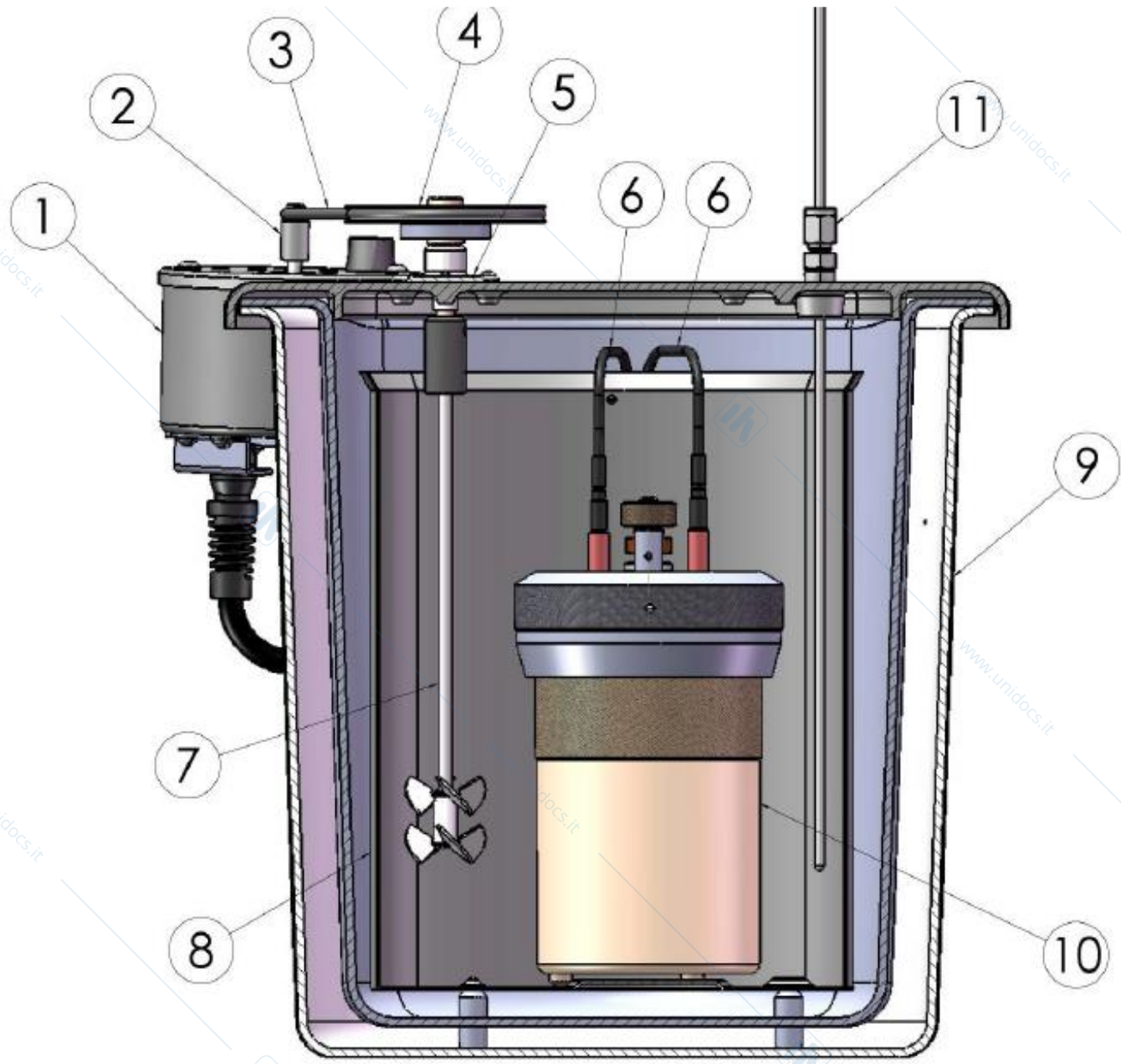
$$\Delta H_{(\text{acido benzoico})} = -772 \text{ kcal/mol}$$

N.B.: Il dato tabulato relativo all'acido benzoico si riferisce alla reazione di combustione a P costante, mentre il nostro dispositivo lavora a V costante.

$$Q_P = Q_V + RT\Delta n \Rightarrow Q_V = Q_P - RT\Delta n$$

Manualità

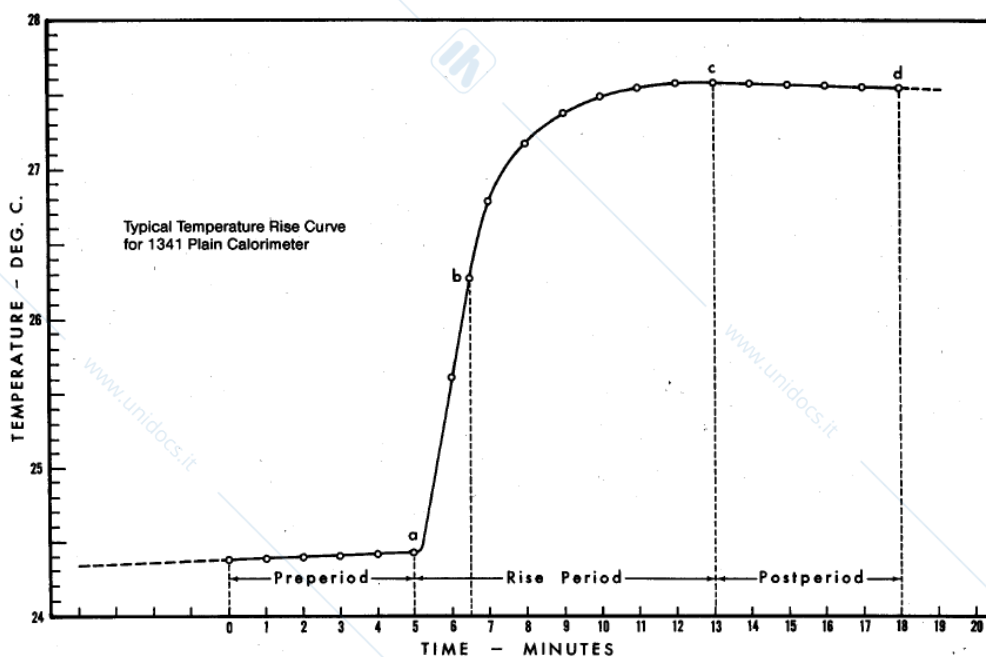
- Una volta montato il dispositivo, si inserisce la bomba nel calorimetro. Si fanno i collegamenti elettrici e si aggiunge il giusto quantitativo di liquido calorimetrico (acqua, circa 1,5 l) facendo attenzione a non raggiungere il livello degli elettrodi. Successivamente si aggiungono gli accessori (agitatore e termometro).
- Si attendono circa 5 minuti prima di cominciare a leggere la temperatura e si costruisce una tabella registrando la temperatura nel tempo.
- Dopo il periodo iniziale si innesca la reazione premendo l'interruttore elettrico fino a che la lampadina non si spegne. Nel frattempo si continua a leggere la temperatura (riducendo l'intervallo di tempo, per esempio ogni 15 secondi).
- Terminato il periodo principale si ritorna a leggere la temperatura ogni 30 secondi (oppure ogni minuto) per registrare il periodo finale.



N.B.: L'esperimento va condotto due volte. La prima volta si calibra lo strumento, la seconda volta si determina la grandezza incognita.

Tra un esperimento e l'altro fare molta attenzione a non variare il contenuto di acqua nel vaso calorimetrico, per non alterare la capacità termica del dispositivo.

Calcoli



Per ogni esperimento si costruisce il grafico $T=f(t)$ su carta millimetrata e si determina il ΔT corretto con il metodo grafico di Dickinson.

In definitiva i calcoli da fare per la calibrazione sono:

$$\Delta H_{\text{reaz}} = n_{\text{AcidoBenzoico}} * \Delta H_{\text{AcidoBenzoico, molare}}$$

$$\Delta H_{\text{reaz}} = Q_P$$

$$Q_V = Q_P - RT\Delta n$$

$$T = T_m$$

$$C_{\text{Calorimetro}} = \frac{Q_V}{\Delta T}$$

Nota la capacità termica del calorimetro, si ripete l'esperienza con il saccarosio.

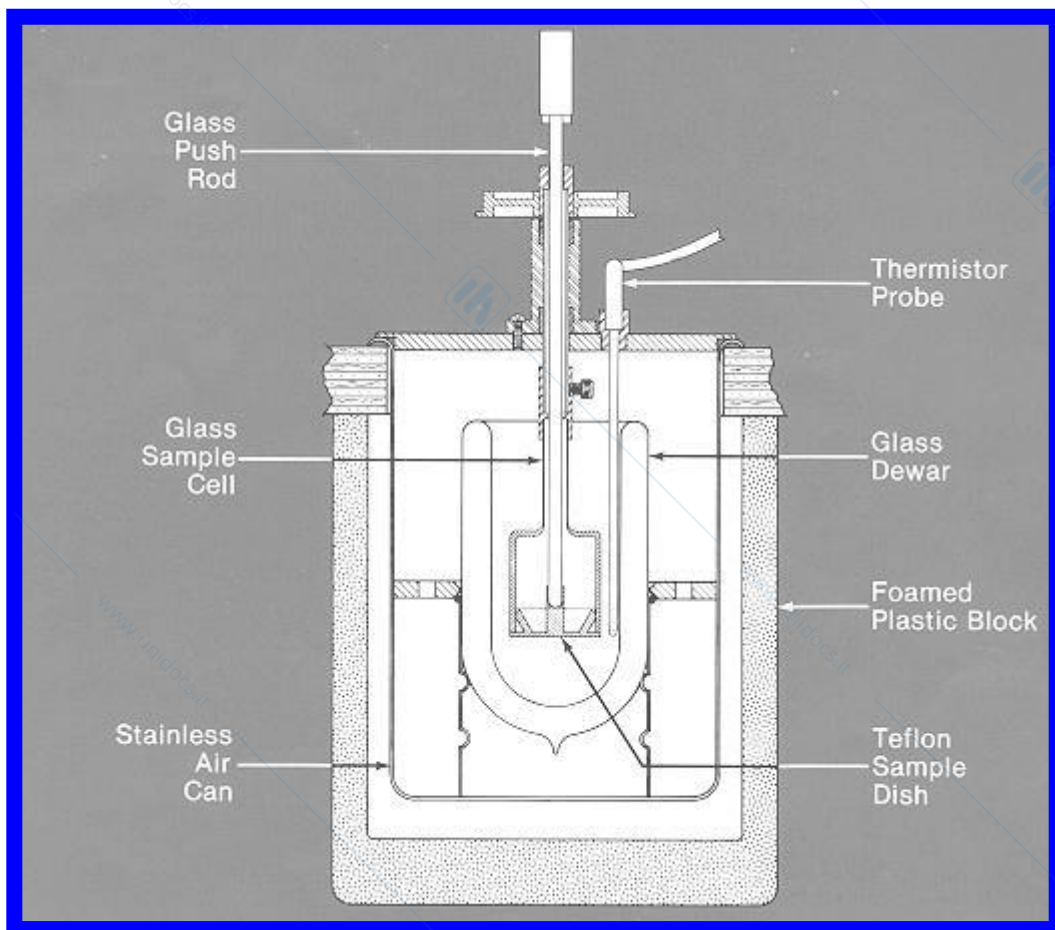
$$Q_V = C\Delta T$$

$$Q_P = Q_V + RT\Delta n$$

$$T = T_m$$

$$\Delta H = \frac{Q_P}{n_{\text{bruciate}}}$$

Calore di soluzione



Un altro tipo di calorimetro isoperibolico è il CALORIMETRO DI WHITE per la misura dei calori di soluzione. E' costituito da un vaso Dewar inserito in un sistema isolante (scatola contenete spugna o polistirolo), come agitatore si usa un agitatore magnetico e anche in questo caso c'è il termometro.

DETERMINAZIONE DEL CALORE INTEGRALE DI SOLUZIONE di LiCl e KNO₃ MEDIANTE CALORIMETRO DI WHITE

Quando un soluto viene sciolto in un solvente, si registra una variazione della temperatura legata all'assorbimento o alla liberazione di calore da parte del sistema nella formazione dei nuovi legami soluto-solvente. Tale processo può essere esotermico o endotermico.

Lo scopo di questa esperienza è la determinazione del calore integrale di soluzione ($\Delta H_{\text{integrale}}$) di due sali, LiCl e KNO₃, in soluzione acquosa.

$$\Delta H_{\text{integrale}} = Q / n_{\text{soluto}}$$

Con

$$Q = C * \Delta T$$

La capacità termica sarà determinata attraverso calibrazione elettrica:
Si fa passare corrente attraverso una resistenza posta nel calorimetro e si prende nota del potenziale V , della corrente i e del tempo t in cui si fa passare tale corrente attraverso la resistenza. Riportando in grafico i valori della temperatura in funzione del tempo, prima, durante e dopo il riscaldamento della resistenza e dopo aver sciolto il soluto nel solvente, è possibile risalire ai ΔT dei due processi e da questi alla capacità termica del calorimetro ($C = Q / \Delta T$ dove $Q = V * i * t$) e al calore integrale ($\Delta H_{\text{integrale}} = Q / n_{\text{soluto}}$ dove $Q = C * \Delta T$)

