

**Termodinamica e laboratorio**  
**A.A. 2008-2009**  
**I - Richiami, TERMOMETRIA, CALORIMETRIA**

I primi argomenti trattati nel corso sono:

- Sistemi e variabili termodinamiche. Principio zero della termodinamica, temperatura.
- Equazione di stato. Gas perfetto. Teoria cinetica, derivazione di P e T.
- Calore, capacità termica, calore specifico.
- Scambi di calore (conduzione, convezione, irraggiamento).
- Conducibilità termica.

Solo alcuni di questi argomenti (riguardanti temperatura e calore) sono richiamati brevemente nelle prime pagine di questi **Appunti-Parte I**

**Gli argomenti trattati in dettaglio in questi appunti (strettamente collegati alle esperienze di laboratorio) sono:**

**Termometria:** Misura della temperatura, termometri, scale termometriche. Termometro a gas.  
Termometri a dilatazione. Termometro a liquido, costante di tempo.  
Diversi tipi di termometri.

**Calorimetria:** Transizioni di fase (dell'acqua), calori latenti.  
Calorimetri. Calorimetro delle mescolanze, costante di tempo del calorimetro.  
Equivalente in acqua del calorimetro e sua misura, misura del calore specifico di una sostanza.  
Misura del calore latente.  
Esempi di calorimetri

## Richiami 1:

**Calore:** è una forma di energia che fluisce da un sistema ad un altro quando due sistemi sono in contatto termico e uno è più caldo dell'altro. **L'energia fluisce dal più caldo verso meno caldo**

N.B. In meccanica: un sistema in un certo stato ha una certa energia (p.e. energia cinetica e potenziale)

N.B. Per il calore, questo non ha senso: si parla del calore quando c'è trasferimento di energia da un sistema ad un altro.

Calore (**e lavoro**) sono le forme di energia che un sistema può scambiare con l'ambiente senza trasferimento di materia. Il calore (misurato in calorie) può essere espresso in Joule:  $1 \text{ Cal} = 4.186 \text{ J}$

## **Temperatura:** definibile in base al **Principio zero della termodinamica**

Diverse formulazioni equivalenti del Principio zero:

- I sistemi A e B sono separatamente in equilibrio termico con un terzo sistema C => A e B sono in equil term tra loro.
- A in equil term, B in equil term => i due sistemi messi a contatto vanno in nuovo stato di equilibrio

Quindi:

Esiste una quantità scalare, detta **temperatura**, che è **una proprietà di ogni sistema termodinamico in stato di equilibrio**: quando si parla di equilibrio termico tra due sistemi significa che la loro temperatura è uguale

**Temperatura: grandezza fisica => misurabile , unita' di misura (termometro , scala termometrica)**

### Una definizione operativa della temperatura (un possibile termometro)

**Barra di metallo** (Metallo: Sostanza termometrica)

La lunghezza L di una barra metallica aumenta con T (dilatazione lineare: proprietà termometrica)

L proporzionale a T :  $L=a+bT$

A due stati termici caratterizzati dalle lunghezze L0 e L1, corrispondono le temperature T0 e T1 :

$L_0=a+bT_0$  ,  $L_1=a+bT_1$

a e b costanti determinabili utilizzando due stati di equilibrio :  $b = (L_1-L_0)/(T_1-T_0)$  ,  $a = (L_0T_1-L_1T_0)/(T_1-T_0)$

Misurando la lunghezza della barra, si determina la temperatura

## **Richiami 2: capacità termica, calore specifico**

Corpo in equil a  $T_i$ . La quantità di calore  $Q$  viene ceduta al corpo, che quindi si porta alla temperatura  $T_f > T_i$ .

La **capacità termica**  $C$  è definita attraverso la relazione  $Q = C (T_f - T_i)$

$C = Q / (T_f - T_i) = Q / \Delta T$  (ma  $C$  dipende da  $T$  e  $\Delta T$ )

La vera definizione (a qualsiasi  $T$ ) è:  $C = \lim_{(\Delta T \rightarrow 0)} (Q / \Delta T) = \delta Q / dT$

N.B.  $C$  non è la derivata di  $Q$  rispetto a  $T$ , perchè  $Q$  non è una proprietà del sistema e non è funzione di  $T$ .

$\delta Q$  e' una "piccola" quantità di calore ceduta al sistema, che provoca una variazione infinitesima di  $T$

**Calore specifico** = Capacità termica per unità di quantità di materia

**N.B. Il calore specifico è caratteristico del materiale, non del sistema fatto di una certa quantità del materiale**

$c = C/m$  : Capacità termica per unità di massa (Cal/g°C)

$c = C/n$  : Capacità termica per unità di mole ( $n$ = numero di moli)

=> calore specifico molare (Cal/mole°C)

1 mole =  $6.02 \cdot 10^{23}$  molecole (numero di Avogadro) = Quantità di materia che contiene tante entità elementari  
quanti sono gli atomi contenuti in 0.12 kg del  $C^{12}$

Volume molare di un gas perfetto ad STP =  $V/n = RT/P = 22.4$  L/mole (STP: temp e press standard:  $T = 0^\circ C$ ,  $P = 1$  atm)

N.B. Considerare calore ceduto invece che assorbito e' equivalente

N.B. **CONVENZIONE**: calore entrante  $> 0$ ; calore uscente  $< 0$

N.B. Dato un certo  $Q$ , piu' grande e'  $C$ , minore e' la variazione di  $T$

$C = \infty$  : il corpo non varia la propria  $T$  qualunque sia  $Q$

=> "sorgente di calore" ideale (mare, atmosfera, "ambiente", ....)

### **Richiami 3:**

#### **Calore scambiato (definizione operativa)**

Due corpi A e B si trovano inizialmente a temperature differenti ( $T_A$  e  $T_B$  con  $T_A > T_B$ ).

Se messi a contatto (ed isolati dall'esterno), si ha un trasferimento di calore ( $Q$ = calore scambiato)

Alla fine del processo, entrambi i corpi si trovano alla temperatura  $T_f$ ,

con  $T_A > T_f > T_B$  (**principio zero**)

N.B. A cede  $Q_A (< 0)$ , B assorbe  $Q_B (> 0)$ , con  $-Q_A = Q_B$  (convenzione segni)

Il rapporto  $(T_A - T_f)/(T_B - T_f)$  non dipende dalla temperatura ma dalle capacità termiche  $C_A$  e  $C_B$  dei due corpi (considerate costanti):

$$|Q_A| = |Q_B| \Rightarrow |C_A(T_A - T_f)| = |C_B(T_B - T_f)| \Rightarrow (T_A - T_f)/(T_B - T_f) = C_B/C_A$$

Unità di misura **caloria** (1 cal = Q che porta 1 g d'acqua da  $T_i = 14.5^\circ\text{C}$  a  $T_f = 15.5^\circ\text{C}$  a  $P = 1\text{atm}$ ).

**Il calore è l'energia che viene scambiata fra due sistemi a temperatura differente  
(uno dei sistemi può essere una sorgente)**

**N.B.** Il calore fornito al corpo **può non** variare la temperatura del corpo, ma provocare un cambiamento di stato:

- Fusione (liquefazione) del ghiaccio (temperatura costante  $0^\circ\text{C}$ )  
questo permette, in linea di principio, di misurare una quantità di calore misurando la quantità di ghiaccio che si fonde,  
sapendo che per fondere 1 g di ghiaccio a  $0^\circ\text{C}$  occorrono 79.7 cal (calorimetro a ghiaccio)
- Ebollizione dell'acqua (temperatura costante  $100^\circ\text{C}$ )

### **MECCANISMI di SCAMBIO di CALORE: conduzione, convezione, irraggiamento**

#### **Richiami 4**

**Conduzione:** Considero caso in cui una superficie di un corpo esteso viene messo a contatto con una sorgente calda: il calore “entra” nel corpo e poi si propaga nel corpo stesso: **conduzione**

Caso semplice: una lastra di materiale ha la faccia **1** a contatto con una sorgente calda a  $T_1$ , l'altra faccia **2** a contatto con una sorgente a  $T_2 < T_1$  (p.e. ambiente), la propagazione del calore e' determinata dalla quantita' di calore che, per unita' di superficie e di tempo, che passa dalla faccia **1** alla **2** :

$$Q/(t S) = \kappa (T_1 - T_2) / d \quad (*)$$

(d= spessore della lastra ,  $\kappa$ =**conducibilita' termica**= Cal K<sup>-1</sup> sec<sup>-1</sup>m<sup>-1</sup>)

**Esempio:** Una pentola piena d'acqua a  $T_1$  messa su piastra calda a  $T_2$  (sorgente). La base della pentola e' schematizzabile come piastra metallica. In una prima fase (in cui l'acqua rimane a  $T_1$ ) la conduzione di calore attraverso la piastra e' descrivibile dalla (\*)

#### **Convezione**

Se considero un fluido (gas o liquido composto di molecole), il calore si propaga nel sistema soprattutto per **convezione**

Questo meccanismo è associato ad un trasporto/rimescolamento delle molecole componenti.

(N.B. nella convezione si ha trasporto di massa, nella conduzione **NO**)

- Se scaldo un contenitore di fluido alla base, le molecole a contatto della base aumentano la loro energia (agitazione termica -> velocita'), che man mano cedono alle altre negli urti
- L'aria calda sale
- Ventilatori, pompe, agitatori sono utilizzati per aumentare la convezione

**Esempio:** nella pentola piena d'acqua, dopo la prima fase, l'acqua a contatto con la base comincia a scaldarsi. A questo punto, il riscaldamento dell'acqua avviene soprattutto per **convezione**.

N.B. nel considerare la propagazione del calore attraverso la base, bisogna ora tener conto del fatto che la  $T_1$  dell'acqua aumenta progressivamente nel tempo..

## Richiami 5

### Irraggiamento

**N.B.** per lo scambio di calore, non e' necessario che i due corpi (solidi) si tocchino

- qualunque corpo <-> insieme di cariche.

- **Carica accelerata emette radiazione elettromagnetica <-> energia**

(radiaz elm: frequenza  $\nu$ , lunghezza d'onda  $\lambda=c/\nu$ ; radiaz elm nell'infrarosso (IR) scalda

- Ad una data T, cariche accelerate causa agitazione termica -> emissione radiaz elm

(Aumento T -> aumenta agitazione termica -> aumento irraggiamento)

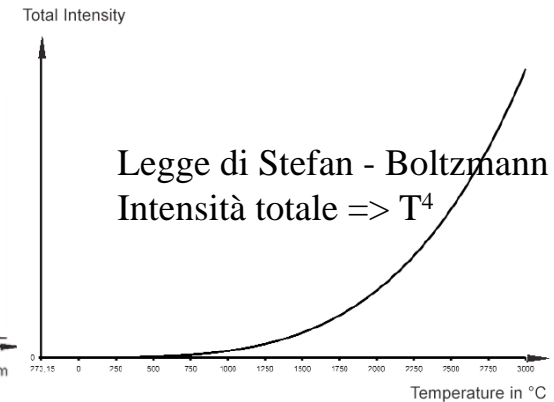
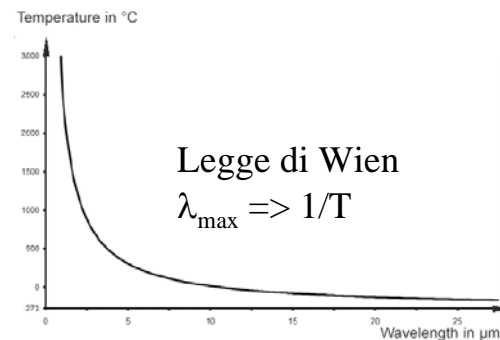
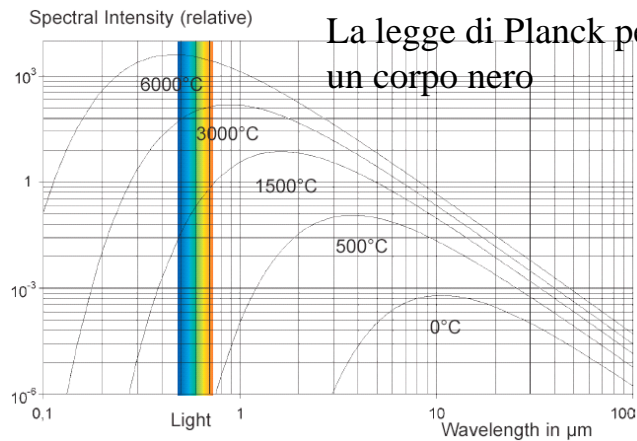
$dE/(dt dS) =$  Energia emessa per unita' di superficie per unita' di tempo =  $\sigma \epsilon T^4$  (legge Stefan-Boltzmann)

radiaz (energia) emessa ha distribuzione  $\nu_{max}$  prop T (legge di Wien)

[ $\sigma=5.735 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$  (cost Stefan-Boltzmann),  $\epsilon =$  emittanza, dipende dal corpo (e da T), adimensionale ( $0 < \epsilon < 1$ )]

- Simmetricamente, un corpo puo' assorbire radiaz elm (energia) e quindi scaldarsi.

Fra due corpi a  $T_1$  e  $T_2$  (che non si toccano) c'e' uno scambio di energia (calore) proporzionale a:  $\epsilon_1 \epsilon_2 (T_1^4 - T_2^4)$



## TERMOMETRIA

La temperatura di un corpo può essere misurata mettendolo a contatto con un secondo sistema (**termometro**) composto di una sostanza (**sostanza termometrica**) in cui una grandezza (misurabile) ha la proprietà (meccanica, elettrica, ottica, etc.) di variare con la temperatura (**proprietà termometrica**) secondo una certa “legge”

Proprietà termometriche:

*Lunghezza di un solido ,  
Volume di un liquido ,  
Pressione di un gas a volume costante,  
Volume di un gas a pressione costante ,  
Resistenza di un conduttore o semiconduttore ,  
Differenza di potenziale tra due saldature ,  
Irraggiamento radiazione elettromagnetica*

### Scale termometriche

**Scala Fahrenheit** (G.D. Fahrenheit, 1686-1736)

Due punti fissi: Fusione del ghiaccio ( $T_0$ ) : 32 °F , ebollizione dell'acqua ( $T_1$ ) : 212 °F

La differenza è di 180°F (*temperatura del corpo umano: 98.6 °F*)

**Scala Celsius (Centigrada)** (A. Celsius, 1701-1744)

Fusione del ghiaccio ( $T_0$ ) : 0°C ; ebollizione dell'acqua ( $T_1$ ) : 100°C

*Scala centigrada: la differenza tra i due punti è di 100 °C*

**Scala Rankine** (W.J.M. Rankine, 1820-1872, *spesso utilizzata in ingegneria e nell'industria*)

N.B. :  $\Delta T=1^\circ\text{F}=1^\circ\text{R}$  ; fusione del ghiaccio a 491.67 °R

**Scala Kelvin** (Lord W.T. Kelvin, 1824-1907)

Per l'acqua, solido-liquido-vapore possono coesistere **solo** per determinati valori di T,P

$T_0=273.16\text{ K}$  ,  $P_0=4.58\text{ mmHg}$  ( $6.11 \times 10^2\text{ Pa}$ ) (**punto triplo dell'acqua**)

1 K = 1/273.16 volte la temperatura del punto triplo dell'acqua.

N.B.  $\Delta T = 1\text{K} = \Delta T = 1^\circ\text{C}$  ,  $T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + T_0$

T fusione del ghiaccio=273.15K (0°C) , T ebollizione dell'acqua=373.15 K (100°C)

**Questa scala definisce lo zero assoluto (ovvero lo stato di minima energia termica).**

(Termometria-Calorimetria)

**Per la costruzione di un termometro:**

**La scelta della sostanza termometrica e della proprietà termometrica dipende dall'intervallo di temperatura da misurare e dal tipo di utilizzo.**

**Le caratteristiche generali da considerare per un termometro sono:**

*Sensibilità =  $\Delta$  (risposta) /  $\Delta$  (temperatura)*

*Precisione (dipende dalle accuratezza della "legge")*

*Riproducibilità : quanto è riproducibile*

*Prontezza : tempo necessario per ottenere la risposta*

*"Comodità" "*

Per le misure di temperatura il termometro interagisce con il corpo in un certo stato, scambiando calore.

**Interazione perturbativa:** perturba lo stato del corpo

Questo effetto è tanto minore quanto minore è la capacità termica del termometro

$$\Delta Q = C \Delta T \Rightarrow \delta Q = C \delta T$$

Si vuole: **Minima perturbazione => alta precisione**

**MA minima perturbazione significa piccola capacità => scarsa sensibilità**

Il termometro raggiunge l'equilibrio termico con il corpo con un certo ritardo temporale; il ritardo è tanto più piccolo quanto maggiore è la prontezza del termometro

**Elevata prontezza => piccola C => scarsa sensibilità**

**In generale occorre trovare un compromesso tra la sensibilità, precisione, prontezza (dipendenti da C)**



## Termometro a gas a volume costante

Per un gas a  $V=\text{cost}$ :  $P=P_0(1+\text{cost } T)$  (Charles-Gay Lussac)

Si immerge il bulbo contenente il gas nel bagno di cui si vuole misurare la temperatura.

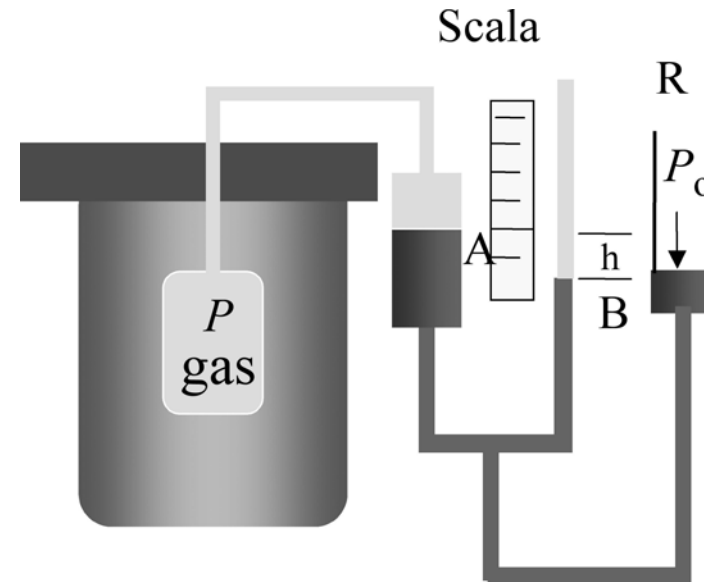
Si alza o si abbassa il serbatoio R in modo tale che l'altezza del mercurio nella colonna di sinistra (A) sia sempre la stessa. In questo modo si mantiene **costante il volume** occupato dal gas.

Dalla differenza di altezza  $h$  del mercurio nei due bracci (A e B) si misura la pressione del gas ( $P = P_0 + \rho hg$ , Legge di Stevino).

Si trova  $P=C \cdot T$ ,  $C$  è una costante di proporzionalità che va determinata con una procedura di calibrazione (due punti fissi)

$$P_1 = CT_1 \quad (P_1 = P_0 + \rho h_1 g) ; \quad P_2 = CT_2 \quad (P_2 = P_0 + \rho h_2 g)$$

misura  $h$  ( $\Rightarrow P$ )  $\Rightarrow$  misura  $T$



**Se il numero di moli (nel volume V fisso) e' fisso,**

**C non** dipende dal tipo di gas (se **densita'** bassa):

$P(T)$  lineare con pendenza determinata da

condizioni iniziali ( $P_1, T_1, V_1 \Rightarrow$  densità iniziale<sub>1</sub>).

[gas perfetto  $PV=nRT \Rightarrow P=(n/V) RT$ ,  $n/V$ : **densita'**]

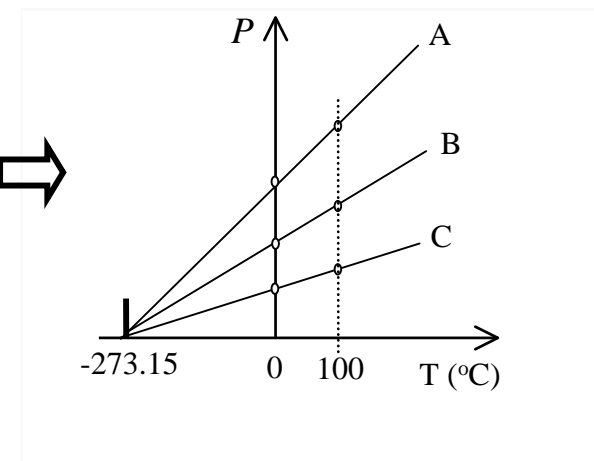
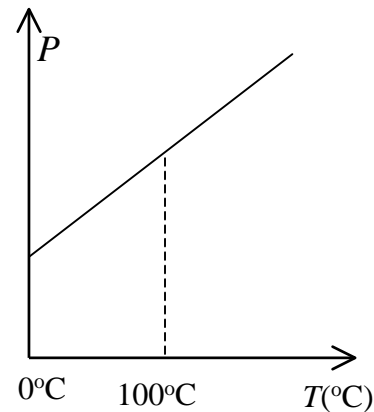
Se si estrapola  $P(T)$  verso le temperature negative,

le  $P(T)$  di tutti i gas intercettano il livello  $P=0$  alla temperatura a  $-273.15^\circ\text{C}$  ( $\Rightarrow$  scala **Kelvin**)

Questa temperatura corrisponde a ( $T=0, P=0$ )

ed è definita come **zero assoluto**.

(temperatura non raggiungibile sperimentalmente).



N.B. termometro non utilizzabile a  $T$  minore della

$T$  di liquefazione del gas

### Termometro a gas a volume costante

Vantaggi: Alta sensibilità => altezza (posso scegliere diametro del tubo)

Alta precisione => T e' proporzionale a P (a bassa P)

Alta riproducibilità

Svantaggi: Scomodo da utilizzare (grandi dimensioni)

Scarsa prontezza (lento ad arrivare all'equilibrio termico)

(viene utilizzato spesso per la calibrazione).

### Termometro: barra metallica (v. pag.1) (Sostanza termometrica: Metallo)

**Proprieta' termometrica: dilatazione termica** dei solidi.

$V(T)=V_0(1+b\Delta T)$  : il solido a  $T_0$  ha volume  $V_0$ , alla temperatura  $T=T_0+\Delta T$  ha volume  $V(T)$

Se considero una barra lineare ( $L \gg$  delle altre dimensioni) :  $L(T)=L_0(1+\alpha\Delta T)$

$b$ =coeff di dilatazione termica e' circa =  $3a$  ( $a$ = coeff di dilatazione lineare)

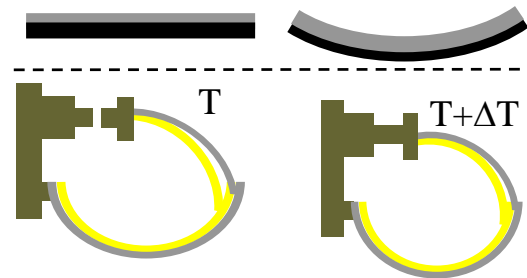
N.B. La dilatazione termica di un solido può essere utilizzata come proprietà termometrica, ma è troppo "scomodo"

Svantaggi del termometro a barra metallica

- La barra dovrebbe essere sufficientemente lunga per poter avere una sensibilità tale da apprezzare la sua variazione di lunghezza  
=> notevole capacità termica che può influenzare la temperatura del sistema (forte **perturbazione**)
- Scarsa **precisione** : la legge utilizzata e' approssimata
- Scarsa **prontezza**: una barra lunga comporta una forte quantità di calore scambiato => un tempo lungo per l'equilibrio termico.

Termometro a barra metallica non facilmente utilizzabile => **termometro a lamina bimetallica:**

due lamine metalliche con diverso coefficiente di dilatazione saldate insieme su una delle facce.



La lamina bimetallica si flette, il curvamento dipende da T

- Se una estremita' è fissata, l'altra si sposta. Misura spostamento => misura T
- **SVANTAGGI:** sensibilità, precisione, prontezza sono scarse
- **VANTAGGI:** semplicita' di uso. Adatti per misurare la temperatura di forni, etc
- Usati per aprire/chiusure contatti elettrici (termostati)

## Termometri a liquido

Liquidi: dilatazione di volume, se al primo ordine

$$V(T) \simeq V(T_0)[1 + \alpha (T - T_0)]$$

E' difficile trovare dei liquidi in cui la variazione di volume sia funzione lineare della temperatura => è necessario considerare i termini di ordine superiore.

Vantaggio **MERCURIO**: segue una legge di dilatazione lineare in un ampio intervallo temperatura (circa da -35 a 500 °C)

Varia T : varia V del liquido (e del contenitore);

Se  $\alpha_{\text{liquido}} \gg \alpha_{\text{vetro}}$ , il liquido sale nel capillare e la variazione di altezza fornisce la misura della temperatura

Per il mercurio

$$\alpha_{\text{liquido}} \sim 180 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_{\text{vetro}} \sim 0.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

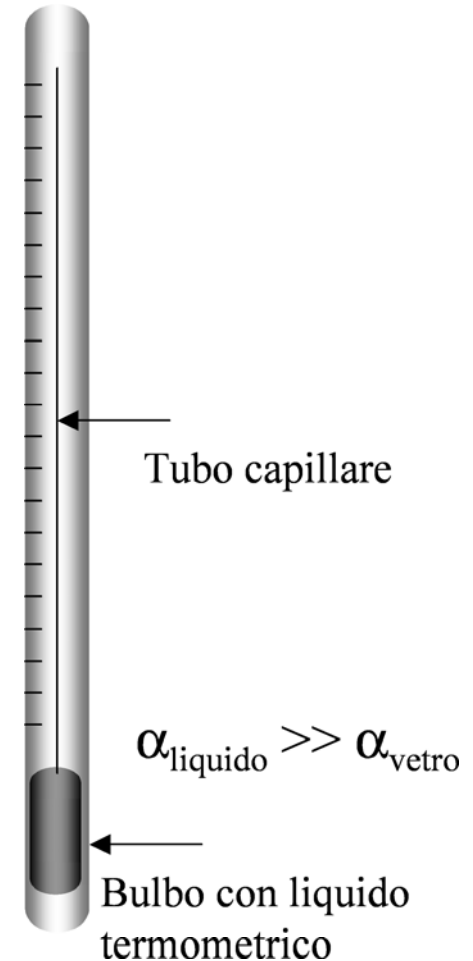
Per un termometro a liquido:

T minima : temperatura di solidificazione

T massima : temperatura di ebollizione

I liquidi generalmente utilizzati come sostanza termometrica sono:

Sostanza	T°C (fusione)	T°C (ebollizione)
Pentano	-129,72	36,07
Etanolo	-117,3	78,5
Toluolo	-95	110,6
Mercurio	-38,87	356,58



### Vantaggi del Termometro a mercurio

- Ampio intervallo di utilizzo: da -35 a 500 °C
- Facile lettura: colore grigio permette di **non** sostanze coloranti
- Scala termometrica lineare
- Alta fluidità => rapidità di fluire
- Elevata prontezza : velocità di raggiungere l'equilibrio
- Alta conducibilità termica (è un metallo) (bassa negli altri liquidi)
- Hg puro, facilmente purificabile (ma tossico)
- Elevata tensione superficiale: non bagna le pareti

### **Svantaggi**

- I termometri a liquido sono generalmente ad **immersione totale**, cioè la temperatura misurata è giusta solo se il termometro è completamente immerso nel sistema.
- Staratura: per brusche variazioni di temperatura, con il tempo il vetro potrebbe subire deformazioni
- Fragilità

## Termometri a liquido - Sensibilità

Una piccola capacità termica comporta un piccolo volume del bulbo:

**svantaggio** per la sensibilità dello strumento (grande volume => grande variazione => grande sensibilità)

Sensibilità  $\sigma = \Delta R / \Delta T = \text{risposta} / \text{sollecitazione}$

$= \Delta V / \Delta T = S \Delta L / \Delta T$  Variazione lineare dell'altezza del Hg con la temperatura.

$\Delta V = S \Delta L$  (S sezione del capillare)

$$\Delta L / \Delta T = \Delta V / S \Delta T = (V(T) - V_0) / S(T - T_0) \quad (V_0 = V(T_0))$$

$$V(T) = V_0 [1 + \alpha (T - T_0)] \text{ (legge dilatazione)} \Rightarrow V(T) - V_0 = V_0 \alpha (T - T_0)$$

$$\sigma = \Delta V / \Delta T = (\alpha V_0 (T - T_0)) / S (T - T_0) = \alpha V_0 / S \Rightarrow \text{sensibilità indipendente da } \Delta T$$

Alta sensibilità:  $\alpha$  grande (il liquido si dilata facilmente con T);

S piccola (piccola sezione del capillare)

$V_0$  non può essere aumentato senza diminuire la prontezza

E' necessario trovare un compromesso tra sensibilità e prontezza!

**Precisione** (determinata da perturbazione)

$T_1$  - temperatura del sistema da misurare

$C_1$  - capacità termica del sistema;

$T_A$  - temperatura iniziale del termometro ( $T_1 > T_A$ )

$C_2$  - capacità termica del termometro

Termometro in contatto con il sistema: temperatura di equilibrio  $T_2$  ( $T_1 > T_2 > T_A$ )

Calore scambiato =  $Q$  assorbito ( $>0$ ) dal termometro =  $C_2 (T_2 - T_A) =$   
=  $Q$  ceduto ( $<0$ ) dal sistema =  $- C_1 (T_2 - T_1)$

Calcolo  $T_2$ :

$$T_1 - T_2 = \frac{C_2}{C_1} (T_2 - T_A) \Rightarrow -T_2 \cdot \left[1 + \frac{C_2}{C_1}\right] = -\left[\frac{C_2}{C_1} T_A + T_1\right] \Rightarrow T_2 = \frac{T_1 + \frac{C_2}{C_1} T_A}{1 + \frac{C_2}{C_1}}$$

**N.B.  $T_2 < T_1$ : l'operazione di misura ha raffreddato il sistema!!**

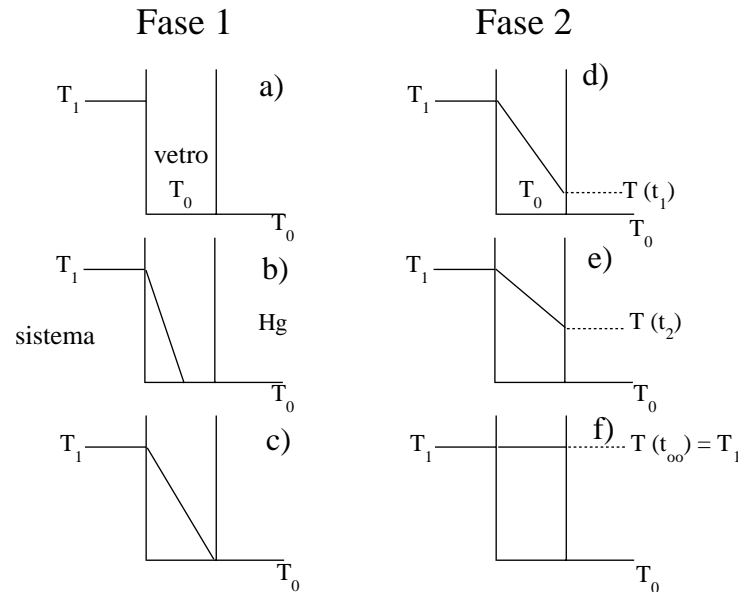
i)  $C_2 \ll C_1 \Rightarrow T_2 \simeq T_1$ ; il termometro non perturba la temperatura del sistema

ii)  $C_1 \ll C_2, T_2 \simeq T_A$ ; il termometro non misura alcuna variazione: sottrae calore dal sistema, lo fredda e lo porta alla sua temperatura

## Prontezza di un termometro a liquido

Il termometro di capacità termica  $C$ , al tempo  $t$  e' alla temperatura  $T(t)$ ;  
 Andamento della temperatura misurata in funzione del tempo

L'andamento si può dividere in due fasi:  
fase 1; variazione della temperatura del vetro mentre la temperatura del liquido rimane costante (a,b,c),  
fase 2: la  $T$  del vetro e del liquido varia (d,e,f)



**N.B.** Si assume che la capacità termica del sistema e'  $\gg$  della capacità termica del termometro (che quindi introduce una perturbazione trascurabile):

**N.B.** nella fase 2 comincia a cambiare la temperatura segnata dal termometro perché il calore trasmesso dal vetro viene assorbito dal mercurio

**N.B.** il mercurio (metallo) ha una conducibilità termica  $\gg$  di quella del vetro

$\implies$  la prontezza del termometro e' determinata dalla velocità con cui il calore viene trasmesso dal sistema al mercurio attraverso il vetro, assumendo cioè che il mercurio si termalizza istantaneamente.

Per una lastra (v. sopra):  $Q/(t S) = \kappa (T_1 - T_2) / d$  ( $d$ = spessore della lastra ,  $\kappa$ =**conducibilita' termica vetro**)  
 In forma differenziale:  $\delta Q/dt = \text{velocita del scambio di calore} = K(T_1 - T(t))$  (con  $K = kS/d$ : coeff cond. termica)  
 ( *al tempo t, la due facce della lastra sono a temperatura  $T_1$  e  $T(t)$  )*

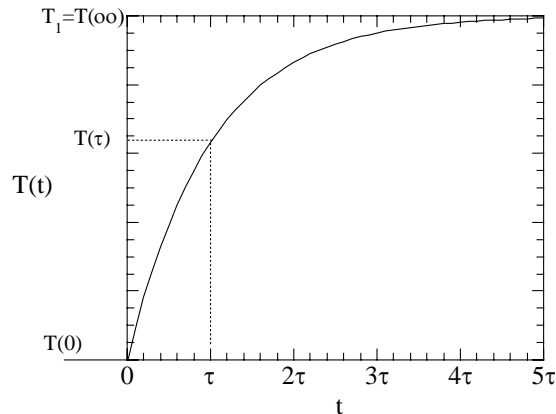
So che  $\delta Q = C dT(t)$  (C: capacita' termica **del termometro**)  $\Rightarrow CdT(t) = K [T_1 - T(t)]dt \Rightarrow$

$$\frac{dT(t)}{T_1 - T(t)} = \frac{K}{C} dt \quad \text{da cui si deriva} \quad -d[\ln(T_1 - T(t))] = \frac{K}{C} dt = \frac{dt}{\tau} \quad \left[ \text{dove } \frac{C}{K} = \tau \right]$$

Integrando tra gli istanti 0 e t si ottiene

$$\ln \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = -\frac{t}{\tau} \Rightarrow \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Il coefficiente  $\tau$  è la “costante di tempo” del termometro : tempo necessario affinché la differenza  $T_1 - T(t)$  si riduca a 1/e del valore iniziale  $T_1 - T(0)$



$$T(t) = T_1 - (T_1 - T(0))e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$\tau$  per interpolazione del grafico

$$T(\tau) = T_1 - \frac{T_1 - T(0)}{e}$$

**Misura di  $\tau$  :**  
**interpolazione del grafico**

### Misura del $\tau$ - Linearizzazione (metodo grafico)

$$\ln \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = -\frac{t}{\tau} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = e^{-\frac{t}{\tau}} \Rightarrow y = ke^{-\frac{t}{\tau}} \quad t = \tau \Rightarrow y = \frac{k}{e}$$

$$\ln \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(0)} = -\frac{t}{\tau} \Rightarrow y = mx \quad \text{Coefficiente angolare} \quad m = -\frac{1}{\tau}$$

(Termometria-Calorimetria)



## Costante di tempo - caso in cui il termometro perturba il sistema

$$T_1(t) = T_2 \left(1 + \frac{C}{C_1}\right) - T(t) \frac{C}{C_1}$$

$$dQ = CdT(t) = \delta[T_1(t) - T(t)]dt$$

$$\Rightarrow \frac{dT(t)}{T_1(t) - T(t)} = \frac{\delta}{C} dt$$

$$\Rightarrow \frac{dT(t)}{T_2 \left(1 + \frac{C}{C_1}\right) - T(t) \frac{C}{C_1} - T(t)} = \frac{\delta}{C} dt \quad \Rightarrow \frac{dT(t)}{T_2 \left(1 + \frac{C}{C_1}\right) - T(t) \left(1 + \frac{C}{C_1}\right)} = \frac{\delta}{C} dt$$

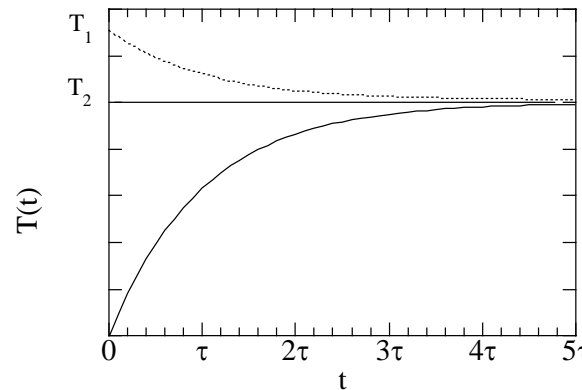
$$\Rightarrow \frac{dT(t)}{T_2 - T(t)} = \frac{\delta}{C} \left(1 + \frac{C}{C_1}\right) dt \quad \Rightarrow \ln \frac{T_2 - T(t)}{T_2 - T(0)} = -\frac{\delta}{C} \left(1 + \frac{C}{C_1}\right) t = -\frac{t}{\tau^*} \Rightarrow \tau^* = \frac{\tau}{\left(1 + \frac{C}{C_1}\right)} \quad \Rightarrow \ln \frac{T_2 - T(t)}{T_2 - T(0)} = -\frac{t}{\tau^*}$$

C è la capacità termica **non trascurabile** del termometro,  
 T<sub>1</sub> la temperatura da misurare,  
 C<sub>1</sub> la capacità termica del sistema  
 T<sub>2</sub> la temperatura finale d'equilibrio  
 δ = K: coefficiente di conducibilità termica

N.B. τ\* = τ se C  
 termometro = 0  
 (trascurabile)

$$T(t) = T_2 - [T_2 - T(0)]e^{-\frac{t}{\tau^*}}$$

$$T_1(t) = T_2 + \frac{C}{C_1} [T_2 - T(0)]e^{-\frac{t}{\tau^*}}$$



$$\Rightarrow \ln \frac{T_2 - T(t)}{T_2 - T(0)} = -\frac{t}{\tau^*}$$

$$\Rightarrow y = mx$$

$$\tau^* = -\frac{1}{m}$$

Si ricava τ\*

## Termometri elettrici

I termometri a liquido spesso non utilizzabili (immersione completa impossibile)

=> Termometri a stato solido

Proprietà termometrica: trasporto di cariche elettriche in un solido

(processo le cui modalità dipendono in parte dalla temperatura)

### 1) Termometri a resistenza

### 2) Termometri a termocoppia

#### 1) Termometri a resistenza

Metallo (semplice): struttura in cui gli atomi sono disposti in modo spazialmente regolare (struttura cristallina).

Gli elettroni vicini al nucleo sono fortemente legati e non sentono l'effetto degli atomi adiacenti.

Elettroni più esterni: formano legami fra atomi => **isolante**

liberi di muoversi => **conduttore (metallo)**

Per metallo: **Legge di Ohm  $V=IR$** . Dato un conduttore fatto di un certo materiale

**R: resistenza (ohm,  $\Omega$ )**

se applico differenza di potenziale  $V$  (batteria), la corrente  $I$  è prop  $V$  :  $I=V/R$   
se passa corrente  $I$ , ai capi del conduttore si genera  $V$  prop  $I$  :  $V=RI$

(N.B.  $qV$ = lavoro: serve lavoro per mettere in moto cariche => generare corrente. Corrente: solo se circuito è chiuso)

N.B.  $R$  dipende da: caratteristiche del materiale (resistività  $\rho$ ), forma del conduttore ( $R=\rho L/S$ )

$\rho=\rho(T)+\rho_0$  : termine dipendente da  $T$  (agitazione termica del reticolo)  
+ termine costante (imperfezioni del reticolo)

La variazione di  $R$  con  $T$  in un metallo può essere sfruttata come proprietà termometrica:

$$R(T) = R(T_0) [1+A(T-T_0)+B(T-T_0)^2+\dots] \Rightarrow R(T) \simeq R(T_0) [1+A(T-T_0)]$$

$A$  : misurando  $R(T)$  a due temperature, si determina  $A$  (taratura)

## RTD-(resistance temperature detector)

L'elemento metallico scelto deve verificare alcuni criteri: fondamentali:

- R(T) lineare
- elevato grado di purezza ( $\rho_0$  bassa)
- chimicamente inerte

=> **Platino**

Elevata precisione, utilizzabile tra  $-190^\circ\text{C}$  e  $660^\circ\text{C}$

In pratica: filo di platino sotto forma di una bobina, inserita all'interno di una capsula di ceramica in contatto termico con il platino (tramite un materiale isolante elettrico con alta conducibilità termica).

(Pt 100:  $R \sim 100 \text{ Ohm}$  a  $T = 0^\circ\text{C}$ )

Utilizzabili anche Cu, Ag e Au (metalli puri)

Utilizzabile anche leghe metalliche (es. costantana - Cu-Ni)

## Termometri a semiconduttore (Termistori)

La resistività dei semiconduttori (es. Ge e Si) diminuisce rapidamente aumentando la temperatura :  $R = A \exp(-E_0/kT)$

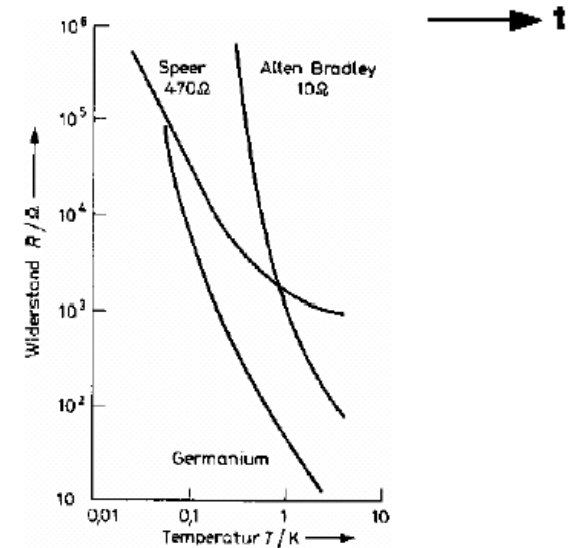
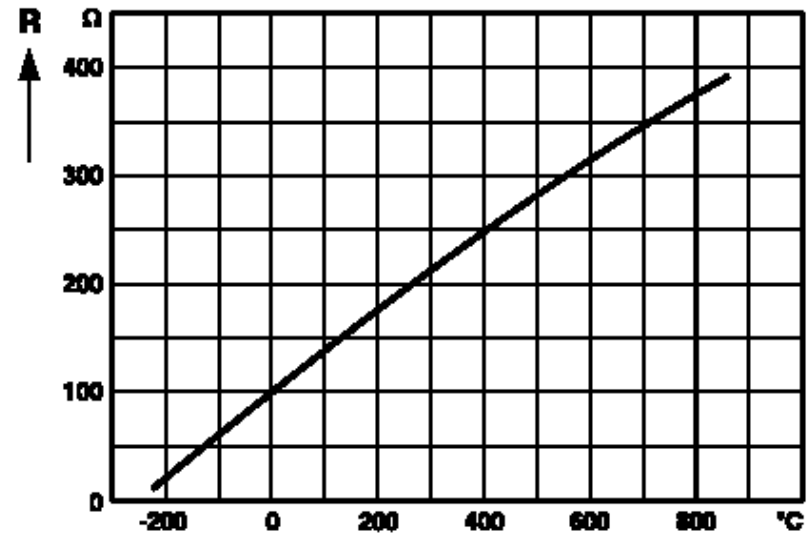
N.B.  $dR/dT$  è negativa per i semiconduttori, positiva per i metalli.

## Termometri a resistenza a carbone (Allen Bradley)

La grafite in forma di film sottili è utilizzata come sostanza termometrica

## Termometri elettronici

diodi, circuiti integrati etc.



## 2) Termometri a termocoppia

Principio di funzionamento: **effetto Seebeck**:

- Sia dato un circuito (chiuso) formato da due fili composti da metalli diversi tra loro, collegati insieme alle estremità (giunzioni A e B).
- una delle giunzioni viene scaldata (estremo A a  $T_A$ , estremo B a  $T_B$ ) => **circola corrente I**
- Se si interrompe il circuito, fra le due estremità si misura una **differenza di potenziale V**

N.B. Corrente che circola in circuito chiuso senza generatore e' dovuta a forza elettromotrice (f.e.m.):  $V \Leftrightarrow$  f.e.m.

**I** e **V** determinati da  $(T_B - T_A)$  e dal tipo di materiale di cui sono costituiti i fili.

**Termocoppia:** dispositivo composto di due elementi metallici, in cui la misura della f.e.m. permette la misura della differenza di temperatura fra la giunzione mantenuta ad una temperatura nota (ambiente) e quella a contatto con il corpo a temperatura incognita.

Nella termocoppia, la f.e.m in funzione della temperatura è esprimibile con una equazione cubica del tipo

$$f = A + B\Delta T + C\Delta T^2 + D\Delta T^3$$

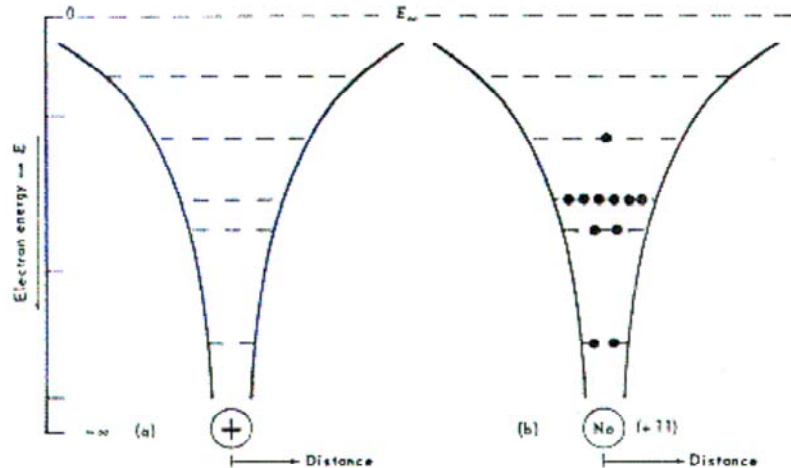
dove  $\Delta T = T - T_0$  è la differenza tra la temperatura di riferimento (p.e. fusione ghiaccio  $T_0 = 273.15K$ ) e la temperatura da misurare. I coefficienti A, B, C e D vanno dedotti dalla taratura .

Le termocoppie possono essere utilizzate nell'intervallo di temperatura  $-200^\circ C$  e  $2000^\circ C$ .

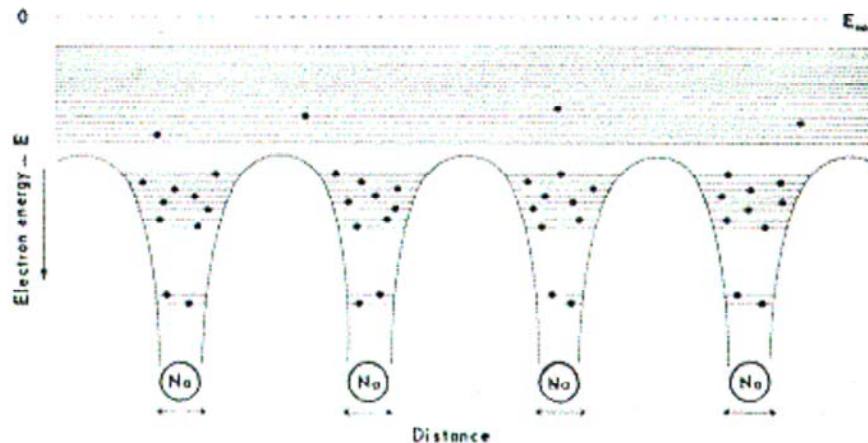
K-type	chromel (Ni-Cr)-Alumel(Ni-Al)	-40	1000°C
J-type	Fe-Costantana(Cu-Ni)	-40	750°C
R-type	PtRh-Pt	0	1600°C
T-type	Cu-Costantana	-200	400°C

**Vantaggi: non perturbano (piccola capacita' termica, alta prontezza , alta precisione , grande economicita')**

## N.S. Termometri a termocoppia



Livelli di energia in un singolo atomo



Livelli di energia in un reticolo di atomi disposti in modo regolare

Gli elettroni vicino al nucleo sono fortemente legati e non sentono l'effetto degli atomi adiacenti, invece quelli più esterni sono importanti per le proprietà di trasporto.

Gli elettroni esterni formano le bande elettroniche, la banda di valenza (BV) e la banda di conduzione (BC).

Nei isolanti il gap tra BV e BC è grande, nei semiconduttori è piccolo.

In un metallo gli elettroni esterni in BC costituiscono un gas di elettroni liberi (gas di Fermi).

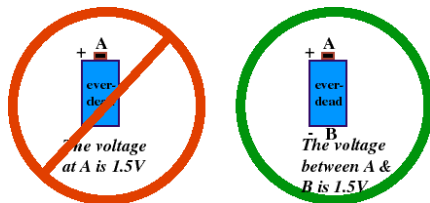
# N.S. Termometri a termocoppia-1

Effetto Termoelettrico: **Effetto Thompson**

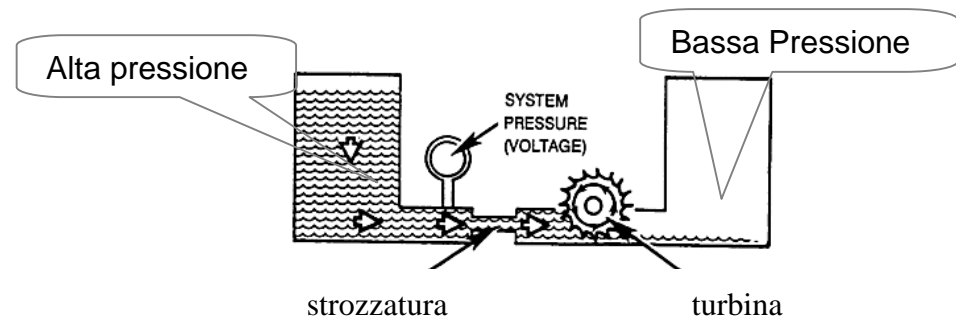
Quando un metallo viene riscaldato ad un estremo, gli elettroni liberi dell'estremo caldo avranno energia termica più grande rispetto a quelli dell'estremo freddo. Gli elettroni cominciano ad accumularsi verso l'estremo freddo, e così viene creata una differenza di potenziale (d.d.p.) tra i due estremi. Questo è il cosiddetto "effetto termoelettrico". Se il circuito è simmetrico, non si misura nessuna d.d.p. : sono necessari almeno due metalli per avere la d.d.p.

**(Forza elettromotrice: se esiste una d.d.p, il circuito stesso è la sorgente della f.e.m.)**

Considero un gas di molecole e un gas di elettroni nel conduttore: il potenziale elettrico ha un effetto analogo a quello della pressione nei gas (quantità scalari)



$V = \text{Lavoro}/q = \text{Energia Potenziale}/q = \text{f.e.m}$   
→ Energia fornita dalla batteria agli elettroni

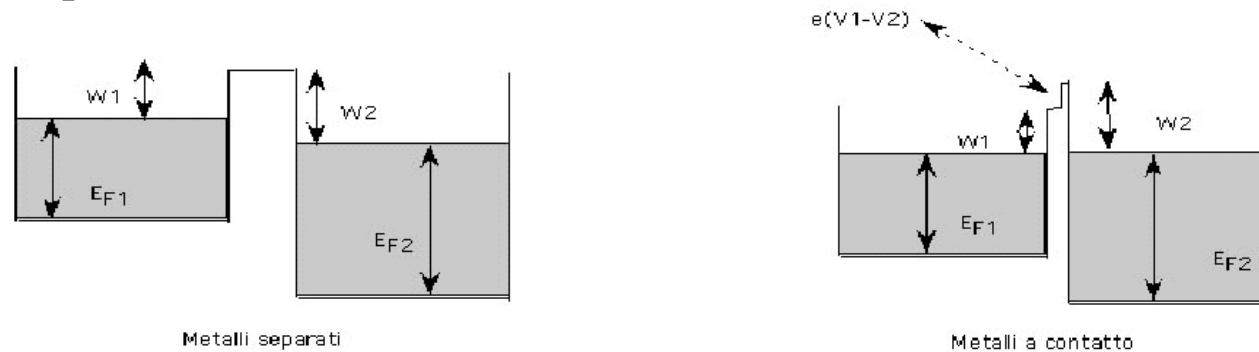


## N.S. Termometri a termocoppia-2

“Lavoro di estrazione degli elettroni del metallo”,

Agli elettroni sono associati vari livelli di energia. I livelli elettronici riempiono la banda di energia, partendo dal livello più basso rispetto alla superficie del metallo. La differenza rispetto al livello zero di riferimento è il “ lavoro di estrazione” ( $W$ ) ( Energia necessaria per estrarre un elettrone dal metallo in modo tale che sia libero nello spazio).

Per unità di carica : potenziale di estrazione.



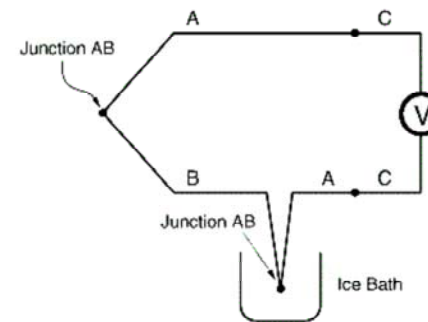
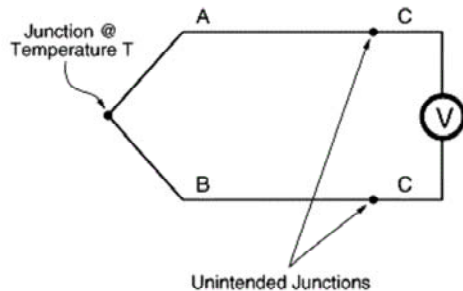
### **Effetto Volta:**

**Quando due metalli sono messi in contatto, esiste una certa probabilità di trasferimento di elettroni da una parte all'altra. Questo dipende da  $W$ .**

È il fenomeno per cui si stabilisce una differenza di potenziale tra due conduttori metallici diversi, posti a contatto e in equilibrio termico: tale fenomeno ha origine dai diversi valori di potenziale di estrazione, specifici di ogni metallo, e genera un flusso di elettroni da un metallo all'altro.

## N.S. Termometri a termocoppia-3

Per misurare la d.d.p, avremo altre due giunzioni in cui i fili elettrici sono connessi con il voltmetro. Se il terzo metallo è C, avremo d.d.p dovuta anche alle giunzioni A-C e B-C. *Il problema può essere risolto utilizzando una giunzione di riferimento tenuta alla temperatura di un punto fisso. Ci sono altre due giunzioni, ma sono identiche e non influenzano la d.d.p da misurare.*



### **Effetto Peltier :**

In un circuito bimetallico inseriamo un generatore che fa circolare corrente. Si osserva che una giunzione si riscalda e l'altra si raffredda. Invertendo il verso della corrente si inverte il fenomeno.

### **Termocoppia (Effetto Seebeck)**

Consideriamo il circuito bimetallico in cui l'estremo A si trova alla  $T_A$  e l'estremo B a  $T_B$ . In questa condizione lo strumento rivela un passaggio di corrente, dovuto ad una forza elettromotrice che si sviluppa nel circuito a causa della differenza di temperatura tra le giunzioni. Tale forza elettromotrice dipende dalla differenza di temperatura.

**N.B. Effetto Seebeck** (inverso di **Effetto Peltier**) e' dovuto all'effetto combinato di **Effetto Volta** e **Effetto Thompson**



## N.S. Termometri a termocoppia-5

La d.d.p. in funzione della temperatura è esprimibile con una equazione cubica del tipo:

$$V=A+B\Delta T+C\Delta T^2+D\Delta T^3$$

dove  $\Delta T=T-T_0$  è la differenza tra la temperatura da misurare e la temperatura di riferimento (ad esempio la fusione del ghiaccio  $T_0=273.15\text{K}$ ). I coefficienti A, B, C e D vanno dedotti dalla taratura. In genere, dati i due materiali, si utilizzano valori tabulati di  $V \Leftrightarrow T$  (in funzione della  $T_0$  di riferimento)

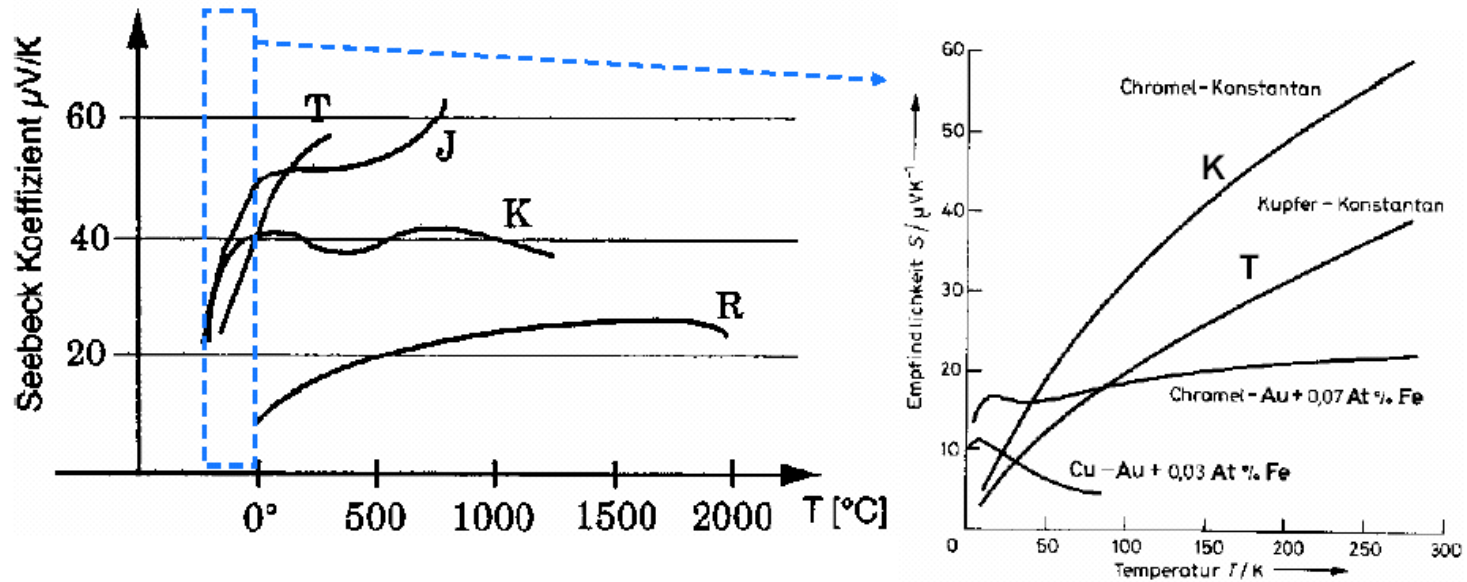
Le termocoppie possono essere utilizzate nell'intervallo di temperatura  $-200^\circ\text{C}$  e  $2000^\circ\text{C}$ , non perturbano la temperatura, sono caratterizzate da una alta prontezza e alta precisione, e sono molto economiche. Inoltre, sono inseribili nei circuiti elettronici per controllare (e quindi regolare) la temperatura.

K-type	chromel (Ni-Cr)-Alumel(Ni-Al)	-40	1000°C
J-type	Fe-Costantana(Cu-Ni)	-40	750°C
R-type	PtRh-Pt	0	1600°C
T-type	Cu-Costantana	-200	400°C

# N.S. Termometri a termocoppia-6

## Caratteristiche delle termocoppie

$$f=A+B\Delta T+C\Delta T^2+D\Delta T^3$$



## Pirometri: Termometri basati sull'irraggiamento

I pirometri sono utilizzati soprattutto per misurare elevate temperature ( $T > 1000^{\circ}\text{C}$ ),

Ogni oggetto a temperatura superiore allo zero assoluto emette radiazioni la cui intensità e distribuzione dipende dalla temperatura. (**corpo nero** - *Planck, Wien, Stefan-Boltzmann*).

I pirometri sono di due tipi:

- 1) **pirometro a radiazione totale**: si misura la temperatura d'equilibrio alla quale si porta un assorbitore quando su di esso si fa incidere la radiazione termica proveniente dal corpo in esame (si sfrutta tutto lo spettro della radiazione emessa dal corpo).
- 2) **pirometro ottico**: si confronta l'intensità della radiazione proveniente dal corpo in esame con l'intensità luminosa di una lampada campione in cui la temperatura del filamento viene resa uguale alla temperatura del corpo in esame.

I pirometri hanno il vantaggio di consentire una misura della  $T$  di un corpo senza la necessità di mettere il termometro in contatto fisico col corpo.

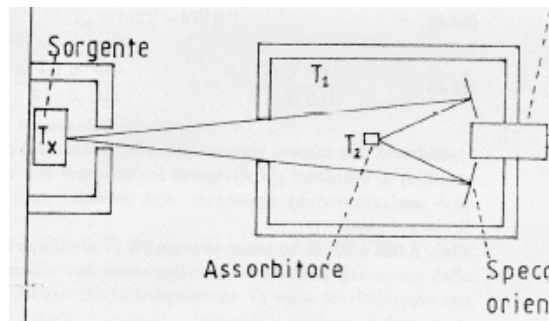
Possono essere usati a temperature superiori al punto di fusione di molti metalli.

## N.S. Pirometro a radiazione totale

Il pirometro ha come elementi essenziali:

- Un corpo assorbitore (ricoperto di nerofumo in cui è inserita una termocoppia);
- Un sistema di specchi per focalizzare radiazione proveniente dalla sorgente (a  $T_x$ ) sull'assorbitore

Si fa incidere la radiazione sull'assorbitore. La temperatura a cui si porta l'assorbitore è determinata dall'equilibrio tra la potenza termica da esso assorbita proveniente dalla sorgente ( $W_s$ ) e dalle pareti dello strumento ( $W_p$ ) e la potenza da esso irraggiata ( $W_a$ )



So che  $dE/(dt dS) = \sigma \varepsilon T^4$  ( $\varepsilon$ : emittanza, coefficiente di emissività)

La potenza  $W_s$  incidente sull'assorbitore proveniente dalla sorgente è prop  $T_x^4$

$T_x$  è la temperatura della sorgente (da misurare)

N.B. il pirometro “vede” piccola parte della superficie (superficie effettiva) della sorgente (problema angolo solido)

- La potenza  $W_p$  incidente sull'assorbitore proveniente dalle pareti dello strumento (a  $T_1$  ambiente) è prop  $T_1^4$   
L'assorbitore (ideale) assorbe una potenza  $W_s + W_p \implies$  si scalda

- All'equilibrio l'assorbitore si porta a  $T_2$  (misurata da termocoppia) ed irraggia una potenza  $W_A$  prop  $T_2^4$ ;

In regime stazionario  $W_A = W_s + W_p$  (Potenza irraggiata = Potenza assorbita)

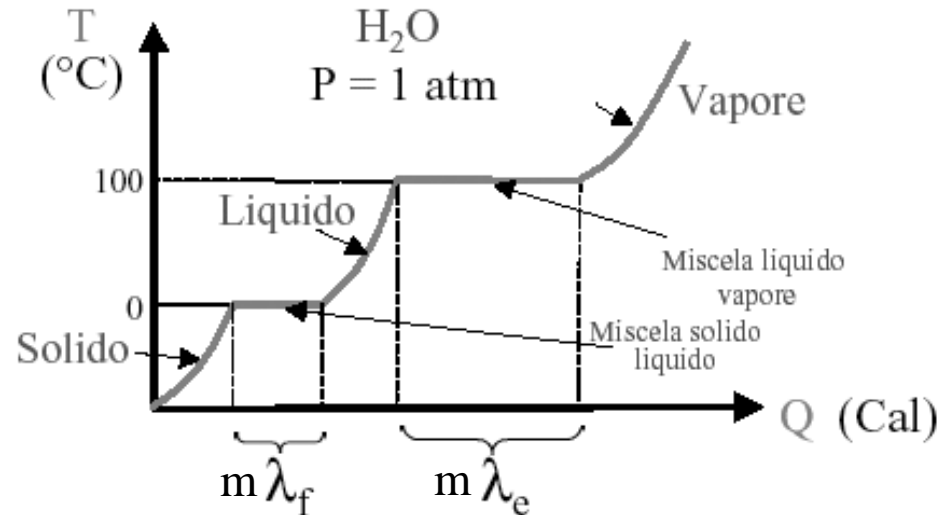
$$\implies T_x = (aT_2^4 - bT_1^4)^{1/4}$$

$a, b$  sono costanti (fornite dalla fabbrica dopo la taratura) dipendenti da emissività, superfici effettive, etc )

Dalla misura di  $T_2$  e  $T_1$  si ottiene la temperatura incognita  $T_x$ .

# CALORIMETRIA

**Sistema: ghiaccio a  $T < 0\text{ }^{\circ}\text{C}$**   
**Fornisco calore al sistema =>**  
**il sistema assorbe calore ( $Q > 0$ ).**  
**Cambiamenti di stato**  
**(transizioni di fase):**  
**solido => liquido => vapore**



Per produrre una transizione di fase è necessario del calore.

(partendo da solido a bassa  $T$ , il calore è necessario per rompere i legami molecolari)

La quantità di calore necessaria dipende da: sostanza, tipo di transizione di fase, pressione

=> **Calore latente:** non da luogo a variazione di temperatura.

$\lambda_f$  : Calore latente di fusione:

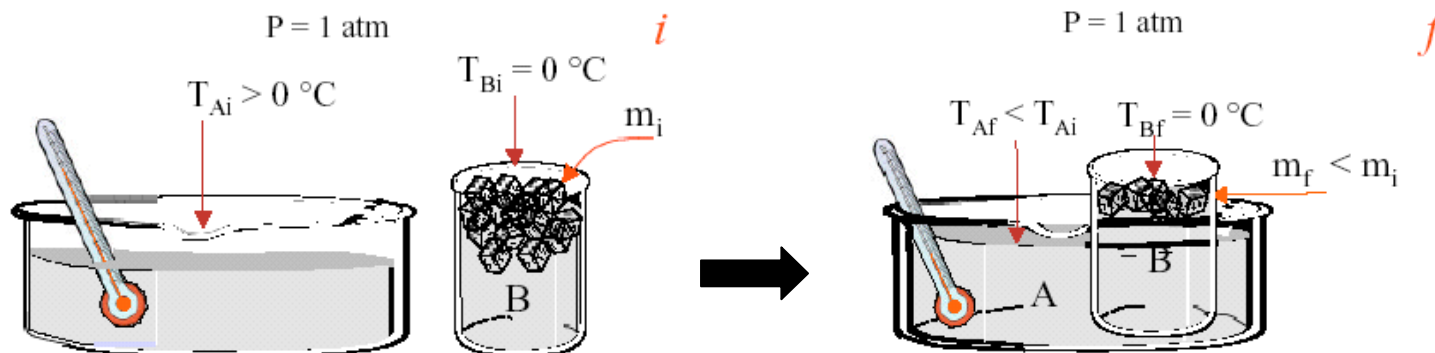
Quantità di calore necessaria a fondere 1 g di ghiaccio (80 cal/g)

$\lambda_e$  : Calore latente di evaporazione:

Quantità di calore necessaria a far evaporare 1 g di acqua (540 cal/g)

Per una data massa  $m$ , il calore di fusione è  $Q_f = m \lambda_f$  e quello di evaporazione  $Q_e = m \lambda_e$

## Calore Scambiato nei cambiamenti di fase - Calore Latente



Mettendo B in A, parte del ghiaccio in B fonde.

La temperatura di B resta uguale durante la fusione del ghiaccio, la temperatura di A e' diminuisce => calore fluisce dal A verso B

Il sistema A cede calore  $Q_A = C_A (T_{Af} - T_{Ai})$  N.B.  $(T_{Af} < T_{Ai}) \Rightarrow Q_A < 0$

Il sistema B assorbe calore  $Q_B$  ( $Q_B > 0$ ) senza che la sua temperatura cambi (il calore assorbito va a fondere il ghiaccio)

$Q_B$  assorbito da B è proporzionale alla quantità di ghiaccio fuso ( $\Delta m = m_i - m_f$ )

$Q_B = \lambda_f \Delta m$ ,  $\lambda$  è il calore latente di fusione del ghiaccio

N.B.  $Q_B = |Q_A| = Q$  (=calore scambiato): **energia si conserva!!** (trascurando perdite)

se misuro  $\Delta m$  (e conosco  $\lambda$ ) : misuro  $Q$

## Calorimetro

- Apparecchiatura utilizzata per misurare la quantità di calore scambiata in una trasformazione (serve a misurare i calori specifici, i calori latenti, il calore di reazione, etc. )
- Per misurare il calore specifico di una sostanza solida ( $c_x$ ):
  - 1- Riscaldare una massa  $m_x$  della sostanza fino a una temperatura  $T_x$ .
  - 2- Immergere la sostanza in un contenitore d'acqua a una certa temperatura  $T_a$  di una massa nota  $m_a$  ( $T_a < T_x$ , calore specifico dell'acqua  $c_a$  noto)
  - 3- Misurare la temperatura dell'acqua dopo l'equilibrio termico ( $T_f$ ).

L'equazione energetica per lo scambio di energia

$$m_a c_a (T_f - T_a) = - m_x c_x (T_f - T_x) \quad \Rightarrow \quad c_x = \frac{m_a c_a (T_f - T_a)}{m_x (T_x - T_f)}$$

Questo e' il **caso ideale**: la procedura fornisce un risultato corretto ( $c_x$ ) se non ci sono altri scambi (perdite) di calore: è necessario che il sistema sia un sistema 'isolato'.

Nel **caso reale**, si usa un sistema in cui le perdite di calore sono ridotte il piu' possibile (utilizzando un thermos, etc )

Un calorimetro di questo tipo è detto "**calorimetro delle mescolanze**".

## Calorimetro delle mescolanze

Il calorimetro delle mescolanze è costituito da un thermos (doppia parete) con un coperchio.

Il coperchio ha due fori, per il termometro e l'agitatore

Rispetto al caso ideale, calorimetro ha scambi (residui) di calore, dovuti a diverse cause: conduzione, irraggiamento, convezione, evaporazione dell'acqua, .....

Gli scambi residui sono minimizzati perché:

- Le pareti del thermos sono argentate : si minimizza il fenomeno dell'irraggiamento
- Le pareti sono di vetro, cattivo conduttore termico
- Le due pareti sono separate da un'intercapedine sotto vuoto: si minimizza la conduzione e la convezione

Se gli scambi termici tra l'interno e l'ambiente esterno durante l'esperimento non sono trascurabili, bisogna tenere conto degli errori sistematici così introdotti.

Il Calore scambiato con l'esterno è

$$dQ = -C_c dT(t)$$

$C_c$  è la capacità termica del calorimetro,

il "meno" indica che il calore fluisce dal calorimetro verso l'ambiente



## Calorimetro delle mescolanze - costante di tempo

La quantità di calore che passa dal calorimetro (attraverso le pareti) all'ambiente esterno nell'unità di tempo e':

$$dQ = \delta_c [T(t) - T_A] dt \quad (\delta_c \text{ conducibilità termica delle pareti del calorimetro; } T_A: \text{ temperatura ambiente})$$

Il Calore scambiato con l'esterno tra t e t+dt è:  $dQ = -C_c dT(t)$

Uguagliando:

$$\frac{dT(t)}{T(t) - T_A} = -\frac{\delta_c}{C_c} dt \Rightarrow \frac{dT(t)}{T(t) - T_A} = -\frac{dt}{\tau_c} \quad \left[ \tau_c = \frac{C_c}{\delta_c} \right]$$

$$\ln \frac{T(t) - T_A}{T_{0c} - T_A} = -\frac{t}{\tau_c} \quad (T_{0c} : \text{ temperatura del calorimetro all'inizio dello scambio})$$

Se  $t \ll \tau_c$ , per intervalli di tempo piccoli rispetto a  $\tau_c$

$$\frac{T(t) - T_A}{T_{0c} - T_A} = e^{-\frac{t}{\tau_c}} \Rightarrow \frac{T(t) - T_A}{T_{0c} - T_A} = \left(1 - \frac{t}{\tau_c}\right) \Rightarrow T(t) \cong T_{0c} - (T_{0c} - T_A) \frac{t}{\tau_c}$$

$\tau_c$  del calorimetro deve essere grande  $\Rightarrow$  gli scambi termici con l'esterno avvengono in tempo lungo  
 $\Rightarrow$  buon calorimetro e isolato bene dall'esterno

$\tau_c = C_c / \delta_c$  grande  $\Rightarrow$  a)  $C_c$  grande (grande massa e volume);  
b)  $\delta_c$  piccola (buon tappo isolante, bassa conducibilità termica del vetro)

$\tau_T$  del termometro deve essere piccola  $\Rightarrow$  buon termometro (buona prontezza)

## Equivalente in acqua del calorimetro

La capacità termica del calorimetro,  $C_c = C_{\text{acqua}} + C_R = M_a c_a + C_R$  ( $c_a$ =calore specifico,  $M_a$  = massa dell'acqua)

La capacità termica del recipiente  $C_R$  non è facilmente calcolabile

=> calorimetro nel suo complesso (thermos, tappo, agitatore, etc.) equivalente ad una certa massa d'acqua  $M^*$ , quindi

$$C_c = M_a c_a + M^* c_a$$

$M^*$  è l'**equivalente in acqua del calorimetro** = massa d'acqua che dal punto di vista degli scambi termici equivale al calorimetro. PROBLEMA: determinarla sperimentalmente.

Prendiamo il calorimetro contenente una massa d'acqua  $M_1$  e temperatura  $T_1$ . Viene aggiunta una massa d'acqua  $M_2$  a temperatura  $T_2$ . Con l'ipotesi  $T_2 < T_1$ , lo scambio termico porta ad una temperatura d'equilibrio  $T_2 < \Theta < T_1$ . L'equazione dello scambio termico (trascurando le perdite verso l'ambiente) è

$$(M_1 c_a + M^* c_a)(T_1 - \Theta) = M_2 c_a (\Theta - T_2)$$

Calore che il sistema (Calorimetro +  $M_1$ ) cede ad  $M_2$  = calore assorbito da  $M_2$

Il calore specifico dell'acqua è una funzione della temperatura ( $C_a = C_a(T)$ ), ma se  $T_1$  e  $T_2$  (e quindi  $\Theta$ ) non sono molto diverse tra loro,  $c_a$  può essere considerato costante ( $c_a = 1 \text{ cal/g } ^\circ$ ). Quindi:

$$(M_1 + M^*)(T_1 - \Theta) = M_2 (\Theta - T_2) \quad \Rightarrow \quad M^* = M_2 \frac{(\Theta - T_2)}{(T_1 - \Theta)} - M_1$$

$$\left[ \text{Se si facesse la misura... } \Delta M^* = \frac{(\Theta - T_2)}{(T_1 - \Theta)} \Delta M_2 + \Delta M_1 + \Delta T_2 \frac{M_2}{(T_1 - \Theta)} + \Delta T_1 \frac{M_2 (\Theta - T_2)}{(T_1 - \Theta)^2} + \Delta \Theta \frac{M_2 (T_1 - T_2)}{(T_1 - \Theta)^2} \right]$$

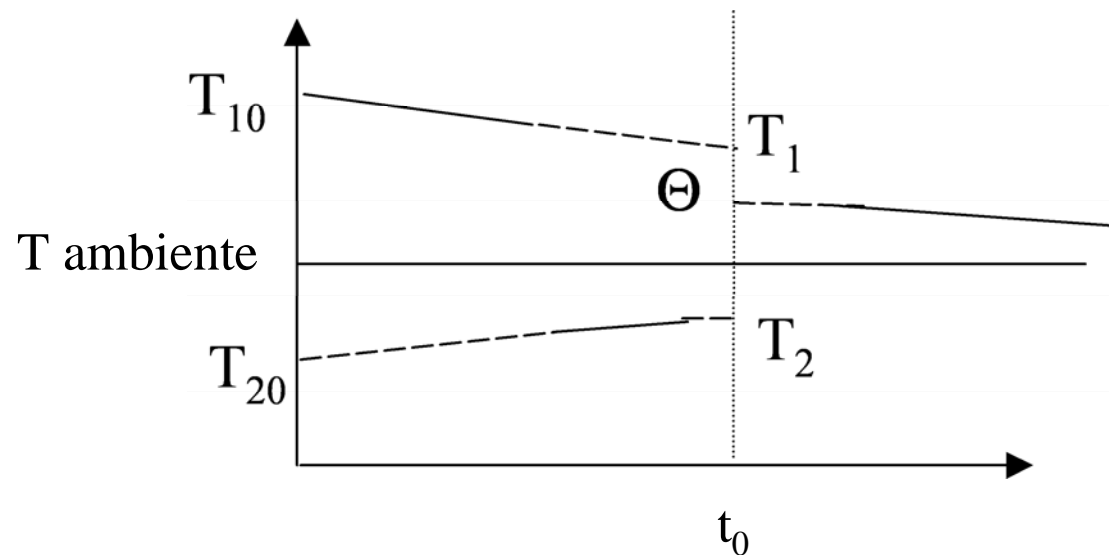
Il procedimento sarebbe corretto se:

- il raggiungimento dell'equilibrio termico fosse istantaneo (a  $t_0$ )
- se la misura delle temperature (a  $t_0$ ) fosse istantanea

In realtà, che tra il momento in cui si inizia a fare il travaso e quello in cui si comincia a misurare  $\Theta$  passa un certo intervallo di tempo durante il quale del calore potrebbe essere scambiato con l'esterno, cosa che produce un errore sistematico sulla misura. Sperimentalmente si può

- riportare su di un grafico in funzione del tempo l'andamento di  $T_1$  e  $T_2$  prima del mescolamento che avviene all'istante  $t_0$ ,
- riportare sullo stesso grafico l'andamento della temperatura  $\Theta$  dopo il mescolamento
- estrapolare i tre andamenti all'istante  $t_0$ .

I valori così trovati (con i loro errori) sono quelli "corretti".



## Misura del calore specifico di una sostanza

Sostanza: solido insolubile (o liquido solubile nell'acqua del calorimetro, senza reazioni chimiche).

$c_x$ : calore specifico della sostanza a temperatura  $T_x$ ,  $T_a$  temperatura iniziale del calorimetro,

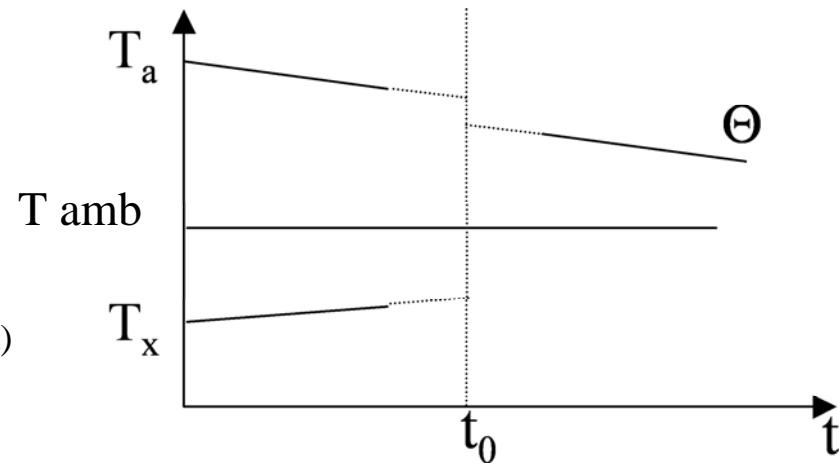
$\Theta$ : temperatura di equilibrio =>

$$(M^* + M_a)c_a(T_a - \Theta) = M_x c_x (\Theta - T_x) \quad [c_a = 1 \text{ cal/}^\circ\text{Cg}]$$

(N.B. tengo conto dell'equivalente in acqua del calorimetro  $M^*$ )

$$c_x = \frac{c_a (M^* + M_a)}{M_x} \cdot \frac{(T_a - \Theta)}{(\Theta - T_x)}$$

N.B. Come visto nel caso dell'Equivalente in acqua, il risultato corretto si ottiene misurando le temperature in funzione del tempo ed estrapolando gli andamenti ottenuti al tempo  $t_0$  (in cui si immerge il corpo nell'acqua)



N.B. Se il solido è solubile:

$$(M^* + M_a)c_a(T_a - \Theta) = M_x c_x (\Theta - T_x) + \lambda_s M_x$$

dove  $\lambda_s$  = calore di soluzione : quantità di calore assorbita dall'unità di massa del solido per sciogliersi

## Misura del calore latente $\lambda$

$Q = \lambda m$  ( $Q$ : calore assorbito,  $m$  massa che cambia stato nella fusione di ghiaccio (ad esempio))

All'inizio:  $(M_a + M^*)$  di acqua alla temperatura  $T_a$ , massa  $M_g$  di ghiaccio a  $T_g$

Alla fine:  $M_a + M^* + M_g$  alla temperatura  $\Theta$

$(M_a + M^*)$  di acqua cede calore al ghiaccio:  $Q_{ceduto} = (M^* + M_a)c_a(T_a - \Theta)$

Il solido (ghiaccio) assorbe:

- Calore necessario per portare il ghiaccio dalla temperatura iniziale a quella di fusione ( $T_f = 0^\circ\text{C}$ )
- Calore necessario per la fusione
- Calore necessario per innalzare la temperatura della massa  $M_g$  di acqua da  $T_f$  a  $\Theta$

$$Q_{ass} = c_g M_g (T_f - T_g) + \lambda_f M_g + c_a M_g (\Theta - T_f)$$

$$\implies (M^* + M_a)c_a(T_a - \Theta) = c_g M_g (T_f - T_g) + \lambda_f M_g + c_a M_g (\Theta - T_f)$$

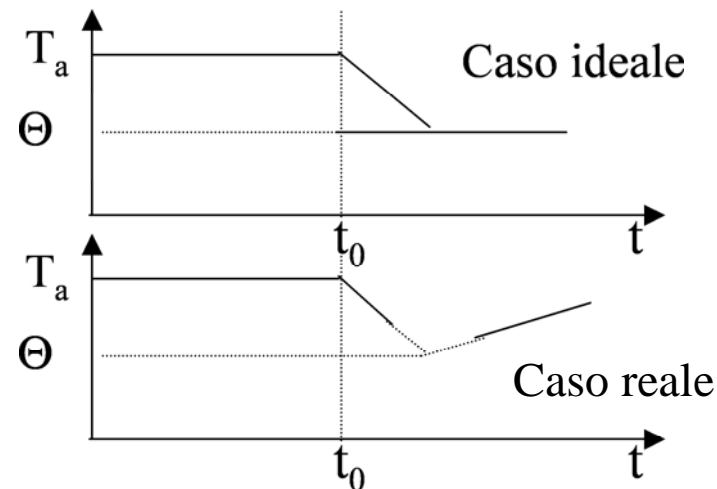
N.B. In pratica, il ghiaccio è a  $0^\circ\text{C} \implies T_f = T_g$   
(il ghiaccio è in contatto con l'ambiente, e sulla superficie fonde spontaneamente)

$T_a$  prossimo a  $T$  ambiente  $\implies T_a = \text{cost}$  fino a  $t_0$

**Assumendo  $c_a = c_g$**  (per  $T$  prossimo a  $T_f$ ):

$$\lambda_f = \frac{c_a}{M_g} [(M^* + M_a)(T_a - \Theta) - M_g(\Theta - T_f)]$$

N.B. Invece di misurare  $M_g$  con la bilancia, alla fine si misura la variazione di volume dall'acqua causata dalla fusione del ghiaccio.

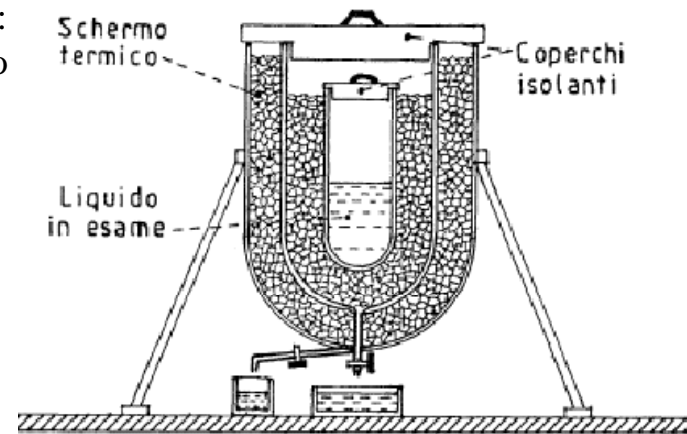


## Calorimetri isotermiti

Se il bagno è costituito da una miscela di due fasi della stessa sostanza (ad esempio acqua e ghiaccio), lo scambio di calore non produce alcuna variazione di temperatura, ma modifica le percentuali delle due fasi presenti.

**Calorimetro di Lavoisier:** è costituito da un insieme tre recipienti:

- quello esterno realizzato con pareti isolanti e riempito di ghiaccio (funziona da schermo termico).
- il secondo recipiente, anch'esso riempito con ghiaccio, è dotato di un tubo di scarico che serve a far fluire l'acqua che viene prodotta dal calore ceduto dal corpo in esame.
- il terzo serve ad accogliere il corpo in esame; è realizzato con pareti metalliche per essere in buon contatto termico con il ghiaccio nel secondo recipiente.



Operazione preliminare: determinare il coefficiente di dispersione  $E_m$ , che rappresenta la velocità con cui diminuisce la massa contenuta nel secondo recipiente a causa del calore proveniente dall'ambiente esterno  $E_m = \Delta m_p / \Delta t_p$ .

La determinazione delle quantità di calore  $\Delta Q$  rilasciato dal corpo in esame al calorimetro richiede la misura della massa d'acqua prodotta prima di raggiungere l'equilibrio (raccogliendo l'acqua uscente dal tubo di scarico), e la misura della durata del processo.

La quantità di calore assorbita dal calorimetro è quindi:  $Q = \lambda_f (\Delta m - E_m \Delta t)$

Per determinare il calore specifico o il calore latente di fusione, questo calore va uguagliato a quello ceduto dal corpo (come nel caso del calorimetro delle mescolanze).

Il Calorimetro di Lavoisier ha scarsa sensibilità e precisione e per questo si usa poco. Tipi più raffinati di calorimetri isotermiti sono molto più precisi. (p.e. il calorimetro di Bunsen).

### **N.S. Calorimetro isotermico- Il calorimetro di Bunsen**

È costituito da un recipiente contenente acqua distillata, il cui fondo è connesso ad un tubo ripiegato ad U, contenente mercurio e terminante attraverso un tappo conico a tenuta in un capillare graduato in unità di volume. Una provetta P, saldata al contenitore in questione, serve per accogliere il corpo di cui si vuole determinare le proprietà termiche. Il recipiente, la provetta ed il tubo U sono immersi in un termostato a ghiaccio.

Il calorimetro viene preparato per la misura della quantità di calore facendo formare uno strato di ghiaccio attorno alla provetta mediante evaporazione di una sostanza frigorifera (ad esempio etere etilico) versata nella provetta stessa. Questo porta ad un aumento di volume (differenza di densità tra acqua e ghiaccio), che viene misurato da uno spostamento del Hg nel capillare graduato.

Il corpo in esame introdotto nella provetta farà fondere una parte del ghiaccio (se la  $T > 0^\circ\text{C}$ ) o produrrà altro ghiaccio ( $T < 0^\circ\text{C}$ ). La variazione di volume  $V$  è legata con la massa di ghiaccio che si è fuso (o che si è formato) mediante la relazione:

$\Delta V = m/\rho_g - m/\rho_a$  [densità del ghiaccio  $\rho_g = 917 \text{ kg/m}^3$ , densità dell'acqua  $\rho_a = 999.8 \text{ kg/m}^3$  a  $0^\circ\text{C}$ ], e la quantità di calore

$$\Delta Q = \lambda_f m = \lambda_f \frac{\rho_g \rho_a}{\rho_a - \rho_g} \Delta V \qquad C_m = \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

## Calorimetro isotermico- Il calorimetro di Bunsen

Come nel caso del calorimetro di Lavoisier, la misura delle quantità di calore ceduta (o assorbita) dal sistema in esame deve essere preceduta da una misura delle perdite termiche. In questo caso si deve misurare il coefficiente di dispersione termica  $E_v$  che rappresenta la velocità con cui varia il volume della miscela acqua ghiaccio a causa del calore proveniente dall'ambiente esterno ( $1\text{g ghiaccio} = 1.0908\text{ cm}^3$  e  $1\text{ g acqua} = 1.0001\text{ cm}^3$ ).

$$E_v = \Delta V_p / \Delta t_p$$

Tenendo conto di questo termine correttivo dovuto alle perdite termiche la quantità di calore scambiata assume la forma

$$\Delta Q = \lambda_f \frac{\rho_g \rho_a}{\rho_a - \rho_g} [\Delta V - E_v \Delta t] \quad \Delta \tau \text{ è la durata della misura e } \Delta V \text{ è la variazione di volume}$$

Lo strumento presenta notevoli vantaggi

- Possibilità di misura di  $\Delta Q$  sia positive che negative
- Alta sensibilità (la sensibilità facilmente variabile con sostituzione del capillare)

Svantaggio: Non è possibile determinare, con una sola misura, il calore specifico di una sostanza ad una determinata temperatura

