

CALORIMETRIA

Appunti del prof. Nicola Santoro

redazione a cura di:

Sergio Ciamprone

Donato Mastroberti

Umberto Mercurio

IV Bs - Liceo Scientifico "G. Galilei" Potenza

INTRODUZIONE

Per la comprensione di molti fatti sperimentali che esporremo in seguito, è di fondamentale importanza l'acquisizione del concetto di **equilibrio termico**. Se il bulbo di un termometro viene messo in **contatto termico** con un corpo qualsiasi, la posizione del mercurio nel cannello varia, e, quando si è stabilizzata, si può leggere sopra la scala la temperatura del termometro, che si assume uguale alla temperatura del corpo.

Si dice che due corpi in contatto termico sono in **equilibrio termico** se hanno uguali temperature; ammetteremo valido il principio seguente (di immediata verifica sperimentale):

Principio dell'equilibrio termico o principio zero della Termodinamica. Due corpi posti in contatto raggiungono dopo un certo periodo di tempo l'equilibrio termico. Due corpi in equilibrio termico con un terzo, sono in equilibrio termico anche tra loro.

TEMPERATURA DI EQUILIBRIO.

Se consideriamo due corpi omogenei (costituiti, cioè, della stessa sostanza) con masse e temperature differenti, e li mettiamo a contatto tra di loro, osserveremo sperimentalmente che, dopo un certo periodo di tempo, raggiungeranno la stessa temperatura.

Se indichiamo con:

m_1 = massa del primo corpo

T_1 = temperatura del primo corpo

e

m_2 = massa del secondo corpo

T_2 = temperatura del secondo corpo

all'equilibrio, sperimentalmente, viene soddisfatta la relazione:

$$m_1(T_e - T_1) = m_2(T_2 - T_e) \quad \text{cioè:} \quad T_e = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2}.$$

Dove con T_e abbiamo indicato la temperatura finale raggiunta dai due corpi a contatto (temperatura di equilibrio).

Se invece i corpi omogenei a contatto sono più di due, è necessario generalizzare la formula che ci permette di calcolare la T_e nel modo seguente. L'equazione precedente si può scrivere anche così:

$$m_1(T_e - T_1) + m_2(T_e - T_2) = 0.$$

Pertanto, considerando più corpi omogenei di masse generiche m_i e temperature T_i ($i = 1, 2, \dots, n$), l'esperienza dimostra che la temperatura T_e , all'equilibrio termico, soddisfa una relazione simile alla precedente:

$$\sum_{i=1}^n m_i (T_e - T_i) = 0,$$

dalla quale ricaviamo:

$$T_e = \frac{\sum_{i=1}^n m_i T_i}{\sum_{i=1}^n m_i}.$$

Questa equazione mostra che la temperatura di equilibrio è la *media ponderata* delle temperature dei vari corpi.

ESEMPIO:

$$\begin{aligned} m_1 &= 4 \text{ Kg} & T_1 &= 30 \text{ }^\circ\text{C} \\ m_2 &= 2 \text{ Kg} & T_2 &= 15 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

$$T_e = (4 \cdot 30 + 2 \cdot 15) \text{ Kg}^\circ\text{C} / (4+2) \text{ Kg} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

CALORI SPECIFICI E QUANTITA' DI CALORE.

La definizione di calore è stata per lungo tempo puramente qualitativa, tant'è che esso era ritenuto un fluido imponderabile, responsabile delle sensazioni di caldo e di freddo. Oggi ciò che si contesta di tale definizione, oltre all'imponderabilità, è il concetto di fluido, in quanto nella scienza moderna non ha più senso parlare di ente o fluido, quanto piuttosto di *quantità di calore* come grandezza fisica.

Le condizioni da specificare per poter definire tale grandezza sono tante e tali che si preferisce solitamente non dare una definizione del tutto generale, ma riferirsi ad una proprietà (del tutto generale) per il calore, ovvero (nuovamente) il cosiddetto *principio di equilibrio termico* o *principio zero*, (già citato nell'introduzione) secondo il quale due o più corpi (anche non omogenei), messi in contatto termico tra loro, raggiungono un valore termometrico comune, mediante un passaggio di calore dai corpi a temperatura maggiore a quelli a temperatura minore, che soddisfa la relazione sperimentale seguente:

$$\sum_{i=1}^n m_i c_i (T_e - T_i) = 0 \quad \text{cioè} \quad T_e = \frac{\sum_{i=1}^n m_i c_i T_i}{\sum_{i=1}^n m_i c_i}.$$

Dove m_i è la massa, c_i è il **calore specifico**, e T_e e T_i sono rispettivamente la temperatura di equilibrio e la temperatura iniziale.

Ogni corpo è così caratterizzato da un coefficiente c_i detto *calore specifico*. Esso varia secondo la natura dei corpi, e in maniera minima dalle masse e dalle temperature; per questo motivo lo si considera variabile solo rispetto ai corpi, quantomeno per variazioni di temperatura piuttosto

piccole. La quantità che si ottiene facendo il prodotto tra la massa, il calore specifico e la variazione di temperatura va sotto il nome di **quantità di calore**.

$$Q_i = m_i c_i (T_e - T_i)$$

Se la variazione di temperatura è positiva, ovvero se c'è aumento di temperatura, il corpo assorbe calore; altrimenti lo cede. A partire da questa definizione, possiamo dunque affermare che, **se più corpi messi a contatto raggiungono l'equilibrio termico, la somma algebrica delle quantità di calore scambiate è nulla**. Tale relazione può essere utilizzata, a partire dalla conoscenza sperimentale delle masse e delle temperature, per il calcolo dei vari calori specifici. Per un fatto puramente convenzionale si è attribuito il valore unitario alla quantità di calore necessaria per innalzare la temperatura di 1 Kg di acqua da 14,5 °C a 15,5 °C. Quest'ultima quantità viene detta **grande caloria o chilocaloria (kcal)**, mentre la *piccola caloria* o *caloria* è 1000 volte più piccola. Definendo perciò in questo modo le dimensioni di questa quantità di calore, possiamo ricavare le dimensioni fisiche del calore specifico:

$$c_{acqua} = 1 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C}) = 1 \text{ cal}/(\text{g } ^\circ\text{C})$$

in ogni caso il valore del calore specifico è sempre da intendersi medio e non assoluto, in quanto esso varia, come già si è detto, seppur minimamente, al variare delle temperature. Pertanto, maggiore è l'intervallo di temperatura, maggiore è la necessità di considerare il calore specifico come un valore medio. Dunque la definizione precisa di calore specifico (ad una data temperatura T) è:

$$c(T) = \lim_{T_1 \rightarrow T} \frac{1}{m} \cdot \frac{Q}{T_1 - T}$$

Tuttavia tale definizione non è del tutto completa, perché vanno specificate le condizioni nelle quali viene scambiata la quantità di calore. Tale precisazione è solitamente superflua per i solidi e per i liquidi (dove del resto le determinazioni calorimetriche avvengono a pressione costante), non per i gas, in quanto per ogni temperatura essi ammettono due diversi calori specifici, misurati uno a pressione costante, l'altro a volume costante.

Esiste, inoltre, un'altra grandezza, questa volta anche in funzione della massa, che prende il nome di **capacità termica**. Si indica con C ed è definita come il prodotto fra la massa di un corpo e il suo calore specifico: $C = cm$; essa corrisponde alla quantità di calore necessaria per innalzare di un grado (Kelvin o Celsius) la temperatura di un corpo di massa m .

NOTA:

Un'unità di misura alternativa del calore specifico è $\text{J}/(\text{Kg} \cdot ^\circ\text{K})$ (Joule su Chilogrammi per Kelvin), mentre per la capacità termica è $\text{J}/^\circ\text{K}$ (Joule su Kelvin).

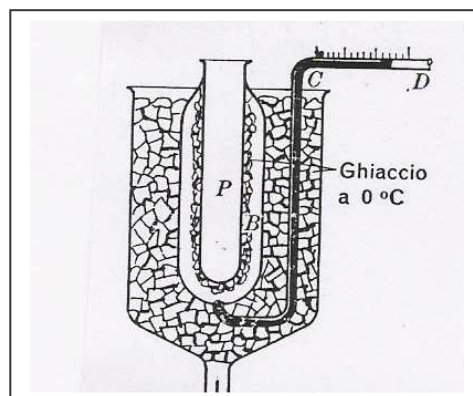
La tabella sotto riportata presenta alcuni calori specifici medi (a pressione costante), tra 0°C e 100°C, riferiti alle sostanze più comuni ed espressi in $\text{kcal}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$:

SOLIDI	c	LIQUIDI	c
Acciaio	0,144	Acetone	0,528
Alluminio	0,217	Acqua	0,998
Argento	0,057	Alcool etilico	0,581
Calcio	0,170	Alcool metilico	0,600
Ferro	0,114	Benzolo	0,406
Nichel	0,108	Cloroformio	0,226
Oro	0,032	Mercurio	0,033
Piombo	0,031	Olio d'oliva	0,474
Platino	0,031	Petrolio	0,498
Rame	0,093	Toluolo	0,403
Vetro	0,190	Xilolo	0,397

CALORIMETRI.

I calorimetri, ovvero gli apparecchi usati per la misura delle quantità di calore, sono essenzialmente di due tipi: **il calorimetro a ghiaccio di Bunsen** e **il calorimetro ad acqua (o di Regnault)**. Il calorimetro di Bunsen sfrutta il principio secondo il quale a parità di massa, acqua e ghiaccio occupano volumi diversi (volume ghiaccio > volume acqua).

L'apparecchio (vedi fig. sotto) è costituito da un grosso bulbo di vetro all'interno del quale vi è una provetta: l'intercapedine tra la provetta e il bulbo è riempita d'acqua. Sul fondo del bulbo è saldato un tubicino la cui parte alta contiene del mercurio. Se introduciamo nella provetta dell'etere, questo evaporando a contatto con l'aria (sottrae calore) produce uno strato di ghiaccio intorno alla provetta; a questo punto immergiamo il bulbo in un recipiente contenente ghiaccio fondente finché tutto l'apparecchio non raggiunge la temperatura di 0°C.



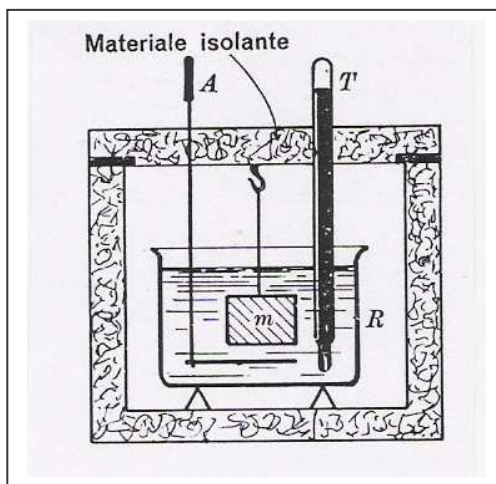
Se mettiamo nella provetta un corpo con temperatura > 0°C, questo cede calore finché la sua temperatura non raggiunge 0°C; la quantità di calore ceduta provocherà la fusione di una parte del ghiaccio che riveste la provetta e, quindi, una diminuzione complessiva del volume di acqua e

ghiaccio presenti nell'intercapedine; lo spazio lasciato vuoto causerà un abbassamento del livello di mercurio nel capillare. Al contrario se il corpo immerso nella provetta ha temperatura minore di 0°C, con un ragionamento duale, il mercurio avanzerà di un certo tratto lungo il capillare. Tarato lo strumento, possiamo risalire alla quantità di calore ceduta o acquistata dal corpo immerso nella provetta osservando semplicemente lo spostamento del mercurio nel capillare.

Il calorimetro ad acqua (o calorimetro delle mescolanze di Regnault) è costituito da una massa nota di acqua distillata contenuta in un recipiente contenuto a sua volta in un recipiente adiabatico (che impedisce scambi di calore con l'ambiente esterno); nell'acqua è immerso il bulbo di un termometro e un agitatore che assicura l'uniformità di temperatura in tutto il liquido (vedi fig. sotto). Se inseriamo nel calorimetro un corpo di massa m con temperatura maggiore di quella dell'acqua del calorimetro notiamo che questo corpo cede una certa quantità di calore Q al calorimetro. Tuttavia, in questo caso, la relazione $Q = M \cdot c \cdot \Delta T$ non è valida (è valida solo in prima approssimazione) perché dobbiamo considerare anche le capacità termiche del termometro, dell'agitatore e del recipiente. Per farlo introduciamo **l'equivalente in acqua del calorimetro**, che si definisce come la quantità d'acqua avente capacità termica uguale a quella del corpo in acqua (nel nostro caso il termometro, l'agitatore e il recipiente), a questo punto sussisterà la relazione:

$$Q = (M \cdot c + C) \cdot \Delta T = (M + M^*) \cdot c \cdot \Delta T$$

dove C rappresenta la capacità termica del sistema termometro, agitatore e recipiente; M^* rappresenta l'equivalente in acqua del calorimetro. Misurato il ΔT , la relazione precedente permette di ricavare Q se è nota M^* .



CALORI LATENTI DEI CAMBIAMENTI DI STATO.

A seconda della temperatura, una sostanza può trovarsi allo stato solido, liquido o gassoso. Fissata la pressione (ad esempio 1 atm) esistono delle temperature in corrispondenza delle quali si verificano dei cambiamenti di stato; esse sono **la temperatura di evaporazione (o di liquefazione)** e **la temperatura di fusione (o di solidificazione)**.

- **La temperatura di ebollizione è quella temperatura al di sotto della quale la sostanza si trova allo stato liquido e al di sopra della quale si trova allo stato aeriforme**

- **La temperatura di fusione è quella temperatura al di sotto della quale la sostanza si trova allo stato solido e al di sopra della quale si trova allo stato liquido.**

Esiste anche un caso particolare: quando una sostanza passa dallo stato solido direttamente allo stato gassoso, questo fenomeno prende il nome di sublimazione.

Consideriamo ora un recipiente chiuso, dalle pareti trasparenti, con all'interno del vapor d'acqua. Quando (messo a contatto con un corpo più freddo) la sua temperatura arriva a 100°C (temperatura di ebollizione dell'acqua) si formano le prime gocce di liquido e man mano che il vapore cede calore, la quantità di liquido aumenta finché tutto il vapore non si trasforma in acqua (durante questo processo si osserva sperimentalmente che la temperatura dell'acqua rimane costante e si mantiene tale finché tutto il vapore non si è liquefatto). Ponendo il caso che l'acqua continui a cedere calore, la sua temperatura raggiungerà lo zero e si cominceranno a formare i primi granuli di ghiaccio (anche in questo caso si osserva sperimentalmente che la temperatura dell'acqua rimane costante finché tutta l'acqua non è diventata ghiaccio, dopodiché la temperatura riprende a scendere). Se mettiamo il ghiaccio ottenuto a contatto con un corpo la cui temperatura supera la temperatura di ebollizione dell'acqua si verificherà il fenomeno contrario. Quando la temperatura del ghiaccio raggiunge 0°C inizia la fusione (la temperatura dell'acqua rimane costante), quando si arriva a 100°C comincerà l'ebollizione durante la quale la temperatura rimarrà costante finché tutta l'acqua non sarà diventata vapore.

Si verifica sperimentalmente che la quantità di calore ceduta o acquistata da un corpo durante un cambiamento di stato è proporzionale alla massa del corpo stesso, si può esprimere cioè tramite la relazione:

$$Q = m \cdot \lambda$$

Dove λ rappresenta **il calore latente del cambiamento di stato** considerato.

Se il cambiamento di stato è da solido a liquido λ rappresenta **il calore latente di fusione**, se il cambiamento è da liquido a gassoso λ rappresenta **il calore latente di vaporizzazione**.

- **Si definisce calore latente di fusione di una sostanza il calore che si deve cedere all'unità di massa di quella sostanza (allo stato solido e alla temperatura di fusione) per farla liquefare completamente.**
- **Si definisce calore latente di vaporizzazione di una sostanza il calore che si deve cedere all'unità di massa di quella sostanza (allo stato liquido e alla temperatura di ebollizione) per farla vaporizzare completamente.**

Secondo la relazione precedente è facile il calcolo del λ , abbiamo infatti:

$$\lambda = \frac{Q}{m}$$

POTERE CALORIFICO.

Durante una reazione chimica si può verificare la produzione di una quantità di calore (reazione esotermica) o l'assorbimento della medesima (reazione endotermica); viene dunque messa in gioco una certa quantità di calore, che, quando la massa complessiva delle sostanze reagenti è unitaria prende il nome di **calore di reazione**, e misura la variazione del contenuto energetico conseguente a una reazione.

La reazione più importante in questo ambito è quella di combustione, che consiste nel far reagire una determinata sostanza con l'ossigeno: la quantità di calore sviluppata nella combustione completa con l'ossigeno dell'unità di massa di quella sostanza viene definita **potere calorifico**.

Nella tabella sottostante riportiamo i poteri calorifici in ossigeno di alcuni importanti combustibili, che sono stati misurati con la **bomba calorimetrica**, cioè un recipiente con pareti d'acciaio, a chiusura ermetica, in grado di contenere alcuni grammi di combustibile e l'ossigeno necessario per una combustione completa; in seguito all'accensione, operata con la corrente elettrica, il potere calorifico si ottiene misurando la variazione di temperatura e tenendo conto dell'equivalente in acqua della bomba calorimetrica.

Sostanza	Potere calorifico (kcal/kg)
Antracite	8.000
Benzina	7.500
Cherosene	11.200
Idrogeno	34.300
Metano	210,8
Proteine	4.000
Solfo	2.200

Per la combustione e per le reazioni chimiche, in generale, valgono, fondamentalmente, le seguenti leggi sperimentali:

- 1. In una reazione chimica la quantità di calore sviluppata è la stessa sia che la reazione avvenga velocemente, sia che avvenga lentamente e per gradi (Legge di Hess).**
- 2. Il calore di reazione è tanto maggiore quanto più stabile è il composto formatosi.**
- 3. Il calore di reazione è opposto al calore assorbito nella scomposizione del composto formatosi.**

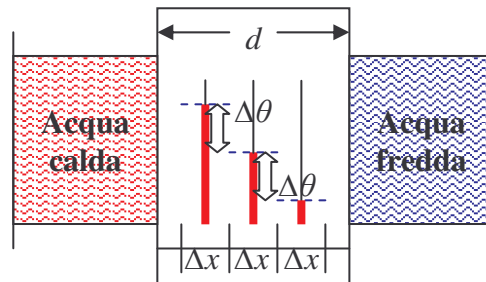
LA PROPAGAZIONE DEL CALORE.

Conduzione, convezione e irraggiamento sono i tre modi distinti con cui il calore può propagarsi da un corpo caldo a uno freddo o, all'interno di uno stesso corpo, da regioni più calde a quelle meno calde.

➤ *Conduzione.*

La conduzione è il processo attraverso il quale il calore si propaga da una zona di un corpo ad un'altra limitrofa a temperatura inferiore, **senza che vi sia passaggio di materia.**

Per chiarire le idee, consideriamo il caso di muro di materiale solido: da un lato del muro abbiamo dell'acqua calda, dal lato opposto invece dell'acqua fredda come illustra la figura sottostante.



All'interno del muro sono presenti alcuni termometri, attraverso i quali è possibile verificare che, in condizioni stazionarie, esiste un **gradiente di temperatura** e dunque, man mano che aumenta la distanza dei termometri dalla faccia calda della parete, si nota che la temperatura diminuisce uniformemente; in altri termini, tra le misure di ogni termometro e il successivo, distante l'uno dall'altro Δx , si trova una differenza costante pari a $\Delta\theta$.

Posto con d la larghezza del muro, con k il **coefficiente di conduttività interna** e con S l'area delle facce delle pareti, si verifica sperimentalmente che vale la seguente relazione (**legge di Fourier**):

$$Q = k \cdot S \cdot \frac{\theta_2 - \theta_1}{d} \cdot t$$

Cioè si verifica che la quantità di calore Q che si propaga attraverso il muro nell'intervallo di tempo $(0, t)$, è proporzionale a t , al gradiente di temperatura (pari a $\Delta\theta/\Delta x = (\theta_1 - \theta_2)/d$) e a S .

Nel caso di uno spessore infinitesimo dx con una differenza di temperatura tra le sue facce pari a $d\theta$, si ha la seguente relazione differenziale:

$$\frac{dQ}{dt} = -k \cdot S \cdot \frac{d\theta}{dx},$$

in cui il segno negativo del secondo membro è dovuto al fatto che l'orientamento dell'asse x e quello della propagazione del calore è lo stesso, dunque $d\theta/dx < 0$.

➤ *Convezione.*

La convezione è il processo attraverso il quale il calore si propaga da una zona di un corpo ad un'altra limitrofa a temperatura inferiore; a differenza della conduzione avviene **con passaggio di materia.**

Immaginiamo di immergere un corpo caldo in un fluido di temperatura inferiore, ad esempio nell'aria.

Si verifica sperimentalmente che la quantità di calore ceduta nell'unità di tempo t dall'unità di superficie S di un corpo al fluido circostante è proporzionale alla differenza di temperatura tra il corpo e il fluido. Questo è quanto stabilisce la **legge di Newton** che, in formule, si esprime così:

$$Q = h \cdot S \cdot t \cdot \Delta\theta$$

dove Q è la quantità di calore ceduta nell'intervallo di tempo $(0, t)$; S è l'area della superficie disperdente; $\Delta\theta$ è la differenza tra la temperatura del corpo e la temperatura dell'ambiente circostante nei punti lontani dal corpo; h è il **coefficiente di conduttività esterna**. (dipende dalla natura e dallo stato della superficie disperdente nonché dalle condizioni di agitazione del fluido circostante).

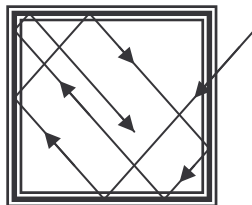
➤ *Irraggiamento.*

L'irraggiamento è il processo attraverso il quale il calore si propaga attraverso onde elettromagnetiche.

La quantità e il tipo di onde elettromagnetiche emesse da un corpo dipendono dalla sua natura e soprattutto dalla sua temperatura: un corpo molto caldo emette una notevole quantità di onde elettromagnetiche, apparendo luminoso.

Ogni corpo assorbe o respinge onde elettromagnetiche: esiste teoricamente, ma non in natura, un corpo che presenta un totale assorbimento di radiazioni elettromagnetiche incidenti su di esso; esso prende il nome di **corpo nero**.

Un modello che si avvicina molto al corpo nero, si può realizzare praticando un foro sulla superficie di una scatola chiusa: osservando attraverso il foro, l'interno della scatola appare nero poiché la luce che penetra dal foro rimbalza sulle pareti del contenitore prima di cadere sul foro di uscita; più piccolo è il foro maggiore sarà l'energia assorbita dal corpo.



Un corpo nero irradia le onde elettromagnetiche secondo la seguente legge (**legge di Stefan**):

$$W = \frac{E}{S \cdot t} = \sigma \cdot T^4,$$

dove S è la superficie del corpo di temperatura assoluta T , E indica l'energia irradiata nel tempo t , e σ è la costante di Stefan che vale $5,670 \cdot 10^{-8} \text{ W/[m}^2 (\text{°K})^4]$.

BIBLIOGRAFIA

S. ROSATI *Fisica generale*, Ambrosiana, Milano, 1982;

U. AMALDI *Fisica: idee ed esperimenti*, Zanichelli, Bologna, 2002.