



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

TERMOMETRIA E CALORIMETRIA

G. Galbato Muscio

L. Gravina

L. Graziotto

GRUPPO B

Esperienza di laboratorio

25 ottobre 2017

Consegna della relazione

2 novembre 2017

Sommario

Si determinano sperimentalmente il calore specifico di un campione ignoto, il calore latente di fusione del ghiaccio, la costante di tempo di un termometro a mercurio e si studia la perdita di calore di un calorimetro, mostrandone la distanza dal modello ideale di contenitore adiabatico.

Indice

0	Scopo e descrizione dell'esperienza	2
1	Apparato Sperimentale	2
1.1	Strumenti	2
1.2	Campioni	3
2	Sequenza Operazioni Sperimentali	3
2.1	Misura del calore specifico del campione di metallo	3
2.2	Misura del calore latente di fusione del ghiaccio	5
2.3	Determinazione della costante di tempo del termometro a mercurio	8
2.4	Studio della dispersione di calore del calorimetro	10
3	Approfondimenti e considerazioni finali	11
4	Appendice: tabelle e grafici	11

Elenco delle tabelle

1	Dati raccolti per la misura del calore specifico del campione di sostanza ignota .	4
2	Dati raccolti per la misura del calore latente di fusione del ghiaccio, prima prova	6
3	Dati raccolti per la misura del calore latente di fusione del ghiaccio, seconda prova	6

Elenco delle figure

1	Fit lineare dell'equazione 11	9
2	Andamento temporale della temperatura registrata dal termometro	9
3	Andamento temporale della temperatura dell'acqua nel calorimetro	11

0 Scopo e descrizione dell'esperienza

1 Apparato Sperimentale

1.1 Strumenti

- 2 Calorimetri Dewar;
- Bilancia [portata: 8000 g, risoluzione: 0.1 g, incertezza: 0.03 g];
- Cronometro [risoluzione: 0.01 s, incertezza: 0.003 s];
- Termometro a mercurio [risoluzione: 1 °C, incertezza: 0.3 °C];
- Termometro a mercurio [risoluzione: 0.2 °C, incertezza: 0.03 °C];
- Agitatore;
- Tappo per calorimetro.

1.2 Campioni

- Bustine di plastica contenenti ghiaccio;
- Campione cilindrico di materiale metallico.

2 Sequenza Operazioni Sperimentali

2.1 Misura del calore specifico del campione di metallo

Modello fisico ideale Due corpi a temperatura diversa si scambiano calore fino a raggiungere l'equilibrio termico, ovvero fino a raggiungere una temperatura comune intermedia tra le due temperature iniziali.

In un sistema termodinamico ideale costituito da un recipiente adiabatico, da acqua a temperatura iniziale T_{H_2O} e da un campione di materiale ignoto a temperatura iniziale $T_c < T_{H_2O}$, acqua e campione si scambiano calore fino a raggiungere una temperatura di equilibrio T_{eq} . Per definizione si ha che

$$Q = mc\Delta T, \quad (1)$$

dove Q è il calore scambiato, m la massa, ΔT la variazione di temperatura e c il *calore specifico* della particolare sostanza. Lo scopo dell'esperimento consiste nella misura del calore specifico del campione di materiale ignoto.

Sistema reale A differenza del modello ideale, il sistema risulta composto anche da aria, la quale occupa il volume rimanente all'interno del recipiente adiabatico, ricordiamo il *primo principio della termodinamica*:

$$\Delta U = Q - L. \quad (2)$$

Nel sistema termodinamico considerato non viene compiuto lavoro meccanico, inoltre non si ha variazione di energia interna essendo il sistema chiuso per la presenza del contenitore adiabatico; se esplicitiamo i contributi del calore si ha che

$$Q_{H_2O} + Q_c + Q_g = 0 \quad (3)$$

dove Q_g è il calore scambiato dal gas. Vediamo che la quantità Q_g è trascurabile, infatti la densità del gas è molto minore di quella dell'acqua, quindi, essendo i volumi paragonabili, la massa del gas risulterà molto minore di quella del resto del sistema: dalla formula (1) concludiamo che Q_g è trascurabile rispetto alle altre quantità in (3).

Sostituendo (1) in (3) si ricava

$$\begin{aligned} m_{H_2O}c_{H_2O}(T_{eq} - T_{H_2O}) &= -m_c c_c (T_{eq} - T_c) \\ \rightarrow c_c &= \frac{m_c}{m_{H_2O}} \left(\frac{T_{eq} - T_c}{T_{H_2O} - T_{eq}} \right) \frac{1}{c_{H_2O}} \end{aligned} \quad (4)$$

Possiamo assumere che le incertezze siano dovute esclusivamente alle misure di temperatura, infatti l'incertezza sulla massa è trascurabile rispetto a quella sulla lettura del termometro e inoltre il calore specifico dell'acqua è noto con una precisione molto elevata: propagando le

Grandezza	Valore
$M_c(1)$	$(195.5 \pm 0.1) \text{ g}$
$M_c(2)$	$(195.4 \pm 0.1) \text{ g}$
M_{H_2O}	$(287.0 \pm 0.1) \text{ g}$
c_{H_2O}	$(4.18 \pm 0.01) \text{ J/g/}^\circ\text{C}$
T_{H_2O}	$(62.3 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$
T_c	$(29.4 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$
T_{eq}	$(56.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$

Tabella 1: Dati raccolti per la misura del calore specifico del campione di sostanza ignota

incertezze su (4) si ricava

$$\delta_C = \sqrt{\left(\frac{\delta_{\Delta T}}{T_{eq} - T_c}\right)^2 + \left(\frac{\delta_{\Delta T}}{T_{H_2O} - T_{eq}}\right)^2} \quad (5)$$

$$= c\delta_{\Delta T} \sqrt{\frac{1}{(T_{eq} - T_c)^2} + \frac{1}{(T_{H_2O} - T_{eq})^2}}, \quad (6)$$

dove $\delta_{\Delta T}$ è l'incertezza sulla differenza di temperature, pari a $\delta_T\sqrt{2}$, e $\delta_T = 0.1$ è l'incertezza massima sulla misura di temperatura.

Procedura e presa dati L'esperimento è stato condotto nel modo seguente:

1. si sono pesati due campioni dello stesso materiale ignoto e il contenitore adiabatico vuoto;
2. si è riempito il contenitore di acqua calda per circa 1/4 del suo volume;
3. si è pesato il contenitore adiabatico pieno;
4. si sono immersi i campioni ignoti in acqua lasciata in un contenitore adiabatico aperto, in modo da raggiungere l'equilibrio termico con l'ambiente;
5. si sono misurate le temperature del sistema in equilibrio termico col campione e dell'acqua calda all'interno del contenitore adiabatico chiuso;
6. si sono spostati i campioni all'interno del contenitore contenente acqua calda, facendo attenzione a non toccarli direttamente per non alternarne la temperatura;
7. si è aspettato che acqua calda e campioni raggiungessero l'equilibrio termico e si è misurata la temperatura del sistema.

Si è scelto di usare due campioni di materiale per aumentare la massa del campione e minimizzare l'incertezza sulla misura, infatti l'incertezza è tanto più piccola quanto più la temperatura di equilibrio è vicina alla media delle due temperature iniziali. In tabella 1 si riportano i risultati delle misure.

Applicando la formula (4) e utilizzando (5) si stima il calore specifico della sostanza:

$$\boxed{\mathbf{c_s} = (0.299 \pm 0.007) \text{ J/g}}.$$

La misura fatta è compatibile con il calore specifico del *rame*, di cui il materiale condivide anche colore e lucentezza.

Bisogna però dire che non si è tenuto conto di due fattori:

- l'equivalente in massa d'acqua del calorimetro;
- la non perfetta adiabaticità del calorimetro.

Per la seconda si rimanda alla sezione specifica all'interno di questa relazione, ma comunque il calorimetro perde calore abbastanza lentamente da non risultare significativo. Per il primo fattore d'errore invece non sono possibili stime, essendosi resa evidente la sua rilevanza solamente nell'analisi dati a posteriori.

2.2 Misura del calore latente di fusione del ghiaccio

Modello fisico ideale Il *calore latente di fusione* Λ_f è per definizione la quantità di calore assorbita da una massa di ghiaccio unitaria durante il passaggio di stato da solido a liquido, al fine di rompere i legami tra le molecole d'acqua, che avviene ad una temperatura costante. Al fine di fornire una misurazione di questa grandezza, si misceleranno nel calorimetro una massa d'acqua calda M_{H_2O} alla temperatura T_{H_2O} e una massa di ghiaccio M_g alla temperatura prossima a 0°C : i due sistemi termodinamici interagiranno tra loro, il ghiaccio fonderà interamente e quindi la massa d'acqua complessiva si porterà alla temperatura di equilibrio T_{eq} . Utilizzando il Primo Principio della Termodinamica e approssimando il calorimetro come un contenitore adiabatico si ha

$$\Delta U = Q_{H_2O} + Q_g - L_{H_2O} - L_g;$$

poiché l'energia interna non varia tra l'inizio e la fine del processo e il sistema non compie lavoro si ha $L_{H_2O} = L_g = 0$ e dunque

$$0 = Q_{H_2O} + Q_g;$$

la quantità di calore assorbita dal ghiaccio è data dalla somma tra il calore latente di fusione moltiplicato per la massa di ghiaccio e la quantità di calore assorbita dalla massa di ghiaccio fusa, dunque di una massa d'acqua portata dalla temperatura di 0°C alla temperatura di equilibrio pari alla massa del ghiaccio introdotto allo stato solido. Dunque si ottiene

$$c_{H_2O}M_{H_2O}(T_{eq} - T_{H_2O}) + c_{H_2O}M_gT_{eq} + \Lambda_f M_g = 0,$$

esplicitando per Λ_f ,

$$\Lambda_f = \frac{c_{H_2O}}{M_g} [M_{H_2O}(T_{H_2O} - T_{eq}) - M_gT_{eq}]. \quad (7)$$

Procedura e presa dati Si è operato nel modo seguente:

1. Si pesa con la bilancia la massa del calorimetro con il tappo;
2. Si inserisce una massa d'acqua calda nel calorimetro, e lo si chiude con il tappo;
3. Si pone il calorimetro sulla bilancia e si determina, per differenza con la pesata precedente, la massa d'acqua M_{H_2O} introdotta;
4. Si misura con il termometro con divisione 0.2°C la temperatura T_{H_2O} della massa d'acqua introdotta;
5. Si tara la bilancia e si inserisce rapidamente nel calorimetro una massa di ghiaccio M_g , misurata direttamente sulla bilancia, costituita da cubetti avvolti in un involucro di plastica; i cubetti si trovano in un bagno d'acqua alla temperatura di 0.4°C , perciò si assume che appena introdotti nel calorimetro comincino subito a compiere il passaggio di stato. Quindi si richiude il calorimetro con il tappo;

Grandezza	Valore
M_g	$(81.5 \pm 0.1) \text{ g}$
M_{H_2O}	$(896.5 \pm 0.1) \text{ g}$
c_{H_2O}	$(4.18 \pm 0.01) \text{ J/g/}^\circ\text{C}$
T_{H_2O}	$(52.9 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$
T_{eq}	$(37.4 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$

Tabella 2: Dati raccolti per la misura del calore latente di fusione del ghiaccio, prima prova

Grandezza	Valore
M_g	$(175.7 \pm 0.1) \text{ g}$
M_{H_2O}	$(512.4 \pm 0.1) \text{ g}$
c_{H_2O}	$(4.18 \pm 0.01) \text{ J/g/}^\circ\text{C}$
T_{H_2O}	$(50.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$
T_{eq}	$(7.8 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$

Tabella 3: Dati raccolti per la misura del calore latente di fusione del ghiaccio, seconda prova

6. Si attende che il ghiaccio si sciogla e che la massa di acqua precedentemente solida si porti all'equilibrio termico con la massa d'acqua già presente nel calorimetro. Si misura con il termometro la temperatura di equilibrio T_{eq} .

Per confrontare i valori ottenuti, l'esperienza è stata ripetuta due volte: i dati raccolti sono riportati nelle tabelle 2 e 3.

Analisi dati Dal momento che le incertezze sulle temperature sono molto maggiori rispetto a quelle sulle masse, si propagheranno solamente gli errori riguardanti le temperature. Inoltre, poiché una sola delle tre prove sperimentali ha avuto esito ragionevole, si adopereranno gli errori massimi anziché quelli statistici, dunque si attribuirà $0.1 ^\circ\text{C}$ quale incertezza del termometro, data dall'interpolazione a mezza tacca, senza considerare una distribuzione uniforme del valore vero all'interno di un intervallo pari a $0.1 ^\circ\text{C}$, che avrebbe prodotto una deviazione standard di $0.1/\sqrt{12} = 0.03 ^\circ\text{C}$. L'equazione che permette di calcolare l'incertezza su Λ_f è dunque

$$\begin{aligned}\delta\Lambda_f^2 &= \left(\frac{\partial\Lambda_f}{\partial T_{H_2O}}\right)^2 \delta_{T_{H_2O}}^2 + \left(\frac{\partial\Lambda_f}{\partial T_{eq}}\right)^2 \delta_{T_{eq}}^2 \\ &= \left(c_{H_2O} \frac{M_{H_2O}}{M_g}\right)^2 \delta_{T_{H_2O}}^2 + \left(c_{H_2O} \frac{M_{H_2O} + M_g}{M_g}\right)^2 \delta_{T_{eq}}^2,\end{aligned}\tag{8}$$

dove con δ si è indicata l'incertezza massima. Sostituendo i dati raccolti nella 7 e nella 8, si ottiene il valore per il calore latente di fusione del ghiaccio nella prima prova di

$$\Lambda_f = (556 \pm 7) \text{ J/g},$$

e nella seconda prova di

$$\Lambda_f = (482 \pm 2) \text{ J/g}.$$

Entrambi i valori sono notevolmente distanti dal valore vero di 333.5 J/g , dunque si ritiene che la procedura di presa dati sia stata affetta da un errore sistematico, che ha influenzato le misure di temperatura. In primo luogo, si è osservato che il valore meno distante da quello reale è quello ricavato nel secondo tentativo: riducendo infatti la quantità d'acqua e raddoppiando la

massa di ghiaccio inserita, infatti, si è ottenuto un errore minore; confrontando con l'equazione 8, si verifica infatti una tendenza alla riduzione dell'incertezza sul valore del calore latente all'aumentare della massa di ghiaccio rispetto alla massa d'acqua. Tuttavia, bisogna tener conto del fatto che non vi è un limite nella riduzione della massa di acqua calda in favore di quella di ghiaccio, dato dal fatto che la prima deve riuscire a sciogliere per intero la seconda. A riprova di questo, si potrebbe ripetere l'esperienza introducendo masse uguali di ghiaccio e acqua calda, eventualmente quest'ultima ad una temperatura maggiore.

Un secondo ordine di errore si ritiene sia dato dal non aver considerato l'equivalente in massa del calorimetro M_e , ossia la misura di una quantità d'acqua che, ipoteticamente posta nel calorimetro insieme con gli altri sistemi termodinamici, assorbirebbe per intero la quantità di calore che è invece dispersa attraverso le pareti non idealmente adiabatiche del contenitore. L'equazione 7, tenendo conto di tale grandezza, diventa

$$\Lambda_f = \frac{c_{H_2O}}{M_g} [(M_{H_2O} + M_e)(T_{H_2O} - T_{eq}) - M_g T_{eq}].$$

È evidente, comunque, che tale correzione non farebbe altro che peggiorare il risultato già presentato, rendendolo ancora maggiore. Pertanto si ritiene che l'errore non risieda in questa omissione. Eventualmente, si ritiene che il calorimetro possa aver ceduto calore attraverso le pareti durante il processo, come studiato alla sezione 2.4; i tempi di esecuzione, tuttavia, sono risultati troppo brevi per poter apprezzare cali sensibili della temperatura di equilibrio dovuti alla non adiabaticità delle pareti del calorimetro.

Terzo ordine di errore si ipotizza sia dato dal non aver reso uniforme la massa d'acqua una volta sciolto il ghiaccio, mescolando il sistema termodinamico con l'agitatore al fine di eliminare i rimanenti gradienti di temperatura, che potrebbero aver portato ad una lettura non definitiva della temperatura di equilibrio sul termometro. In una terza prova che qui non è discussa in quanto è risultata eccessivamente affetta da errore per portare un risultato comparabile con gli altri, si è osservato infatti che la temperatura di equilibrio continuava a scendere fino a raggiungere valori prossimi ai 5 °C, non compatibili con la temperatura di equilibrio che ci si aspetterebbe calcolandola con il valore noto del calore latente di fusione. Si ipotizza pertanto che il sistema termodinamico sia molto instabile durante tutta la durata del processo di scioglimento del ghiaccio e del seguente raggiungimento della temperatura di equilibrio: in una futura ripetizione dell'esperienza, quindi, si ritiene sarebbe necessario attendere fino ad una eventuale risalita della temperatura del sistema, a causa della uniformazione della temperatura dell'acqua contenuta nel calorimetro.

Si riassumono pertanto le possibili miglie all'esperienza, al fine di conseguire un risultato compatibile con il valore vero:

- Cambiamento della proporzione tra le masse d'acqua e di ghiaccio, con tentativo ponendo $M_g \simeq M_{H_2O}$;
- Mescolamento migliore dei sistemi termodinamici all'interno del calorimetro;
- Rimozione della plastica che avvolge i cubetti di ghiaccio, che può influire sul calore assorbito dallo stesso;
- Attesa maggiore per la acquisizione della temperatura di equilibrio, che si ipotizza possa risalire dopo la discesa iniziale;
- Inserimento nel calorimetro della massa di ghiaccio da sola, e quindi aggiunta successiva della massa d'acqua calda per mezzo dei fori presenti nel tappo del calorimetro, in modo da bilanciare meglio le masse e portare la temperatura di equilibrio ad un valore intermedio tra

quello dell'acqua calda e quello del ghiaccio, analogamente al caso discusso nella sezione 2.1; l'inserimento dell'acqua direttamente dal foro ridurrebbe inoltre le dispersioni di calore dovute alla rimozione del tappo.

2.3 Determinazione della costante di tempo del termometro a mercurio

Per determinare la costante di tempo del termometro è stato realizzato un video che mostrasse contemporaneamente il termometro, inserito in un calorimetro contenente acqua calda, ed un cronometro, attivato all'inserimento del termometro. Osservando il video fotogramma per fotogramma, sono stati raccolti i dati tra due estremi temporali. Per evitare di tenere in considerazione la fase di assestamento del termometro, i primi sedici valori sono stati scartati e viene considerato come istante iniziale quello corrispondente al primo valore utile:

Tempo [s] ± 0.003	Temperatura [°C] ± 0.1
0.000	37.0
0.900	38.0
2.250	39.0
3.800	40.0
6.070	41.0
8.300	42.0
12.070	43.0
17.170	44.0
26.600	45.0
54.600	45.8

Facendo il grafico dei valori ottenuti, figura 2, si osserva che l'andamento della temperatura è descritto da un'esponenziale del tipo:

$$T(t) = T_1 - (T_1 - T_0)e^{-t/\tau} \quad (9)$$

Dove T_1 è la temperatura dell'acqua contenuta nel calorimetro che, in approssimazione, si assume essere pari all'ultima temperatura registrata e T_0 corrisponde alla prima misura utile registrata. Per determinare la costante di tempo τ si rende dunque necessario linearizzare l'equazione:

$$T(t) - T_1 = -(T_1 - T_0)e^{-t/\tau} \quad (10)$$

$$\log(|T(t) - T_1|) = \log(|-(T_1 - T_0)e^{-t/\tau}|) = \log(|T_0 - T_1|) - \frac{t}{\tau} \quad (11)$$

$$y(t) = A + Bt \quad (12)$$

Dove:

$$A = \log(|T_0 - T_1|) \quad B = -\frac{1}{\tau} \quad y(t) = \log(|T(t) - T_1|)$$

Mediante un fit lineare dell'equazione 11, riportato in figura 1, è possibile estrarre i parametri A e B :

$$A = 2.04 \pm 0.05$$

$$B = -0.0822 \pm 0.0022$$

Siamo ora in grado di ricavare la costante di tempo:

$$\tau \pm \sigma_\tau = -\frac{1}{B} = 12.15891 \pm 0.00019$$

L'incertezza σ_τ è stata ricavata dall'errore sul coefficiente angolare mediante l'equazione:

$$\sigma_\tau = \sqrt{\frac{1}{\tau^2} \sigma_B^2}$$

E' ora possibile esplicitare l'equazione che descrive l'andamento temporale della temperatura, il cui grafico è riportato, insieme ai dati sperimentali, in figura 2. Utilizzando per comodità i parametri ricavati precedentemente si ha:

$$T(t) = T_1 + e^A e^{Bt}$$

Figura 1: Fit lineare dell'equazione 11

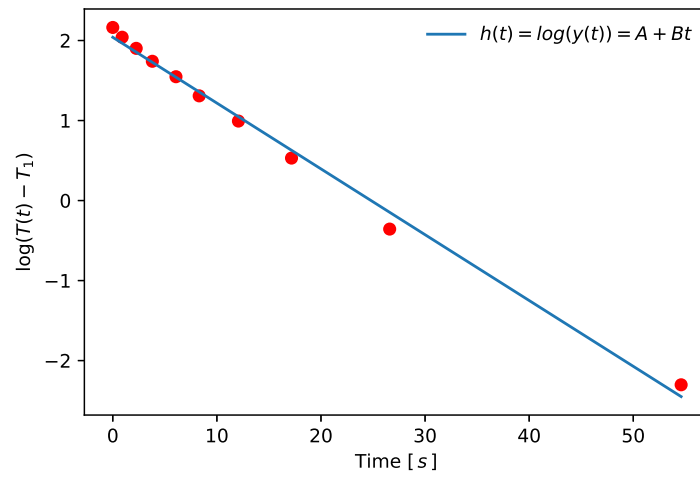
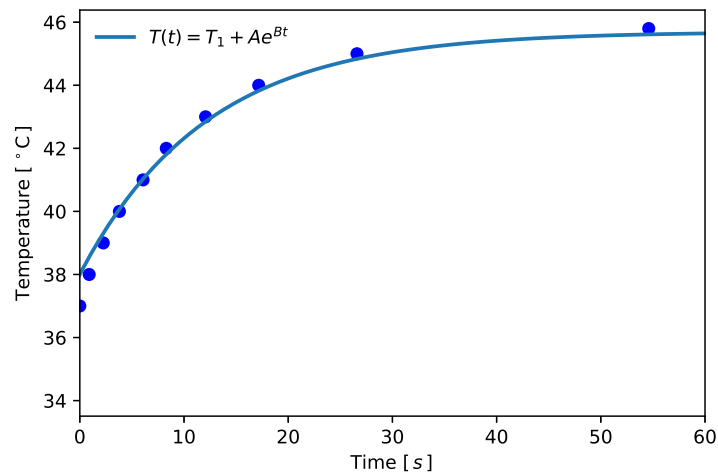


Figura 2: Andamento temporale della temperatura registrata dal termometro



2.4 Studio della dispersione di calore del calorimetro

Per poter stimare al meglio le discrepanze tra il set-up sperimentale a disposizione e gli strumenti ideali, si cerca di fornire una stima del calore ceduto dal calorimetro all'ambiente.

Si è deciso di versare nel calorimetro acqua calda per poi misurare, ad intervalli di circa 3 minuti, la temperatura del sistema. L'esperimento ha fornito i seguenti risultati:

Tempo [s] ± 0.003	Temperatura [°C] ± 0.1
0.000	54.5
180.000	54.0
360.000	53.5
600.000	53.0
990.000	52.0
1200.000	51.8

L'incertezza sulle misure di tempo, derivante dall'assunzione di una distribuzione uniforme dell'errore sull'ultimo digit, può, in approssimazione, essere trascurata. La temperatura è invece affetta, come osservato in precedenza, da un errore di 0.1 °C che andrà ad influire sull'incertezza associata ai parametri del fit che si intende eseguire. Graficando i valori ottenuti dall'esperimento, figura 3, è evidente che la temperatura dell'acqua, nel calorimetro, decresce linearmente nel tempo. Il motivo di questo andamento deriva dall'approssimazione per tempi brevi dell'andamento esponenziale decrescente

$$T(t) = T_{\text{amb}} + (T_0 - T_{\text{amb}})e^{Bt}$$

$$t \text{ brevi} \rightarrow T(t) \simeq T_{\text{amb}} + (T_0 - T_{\text{amb}})(1 + Bt), \quad (13)$$

dove T_{amb} indica la temperatura dell'ambiente esterno, T_0 quella iniziale dell'acqua nel calorimetro e B è un parametro che si ricaverà dal fit.

Si procede dunque all'esecuzione di un fit lineare che fornisce una stima dei parametri A e B dell'equazione regolatrice del processo¹:

$$T(t) = A + Bt = 54.41 - 0.0023t$$

L'incertezza da associare ad i parametri ottenuti dall'interpolazione viene calcolata mediante la funzione `curve_fit`: contrariamente a `polyfit`, essa prende in ingresso anche l'incertezza associata alle misure per fornire poi l'errore da attribuire ai parametri².

Si ha che:

$$A = 54.41 \pm 0.08$$

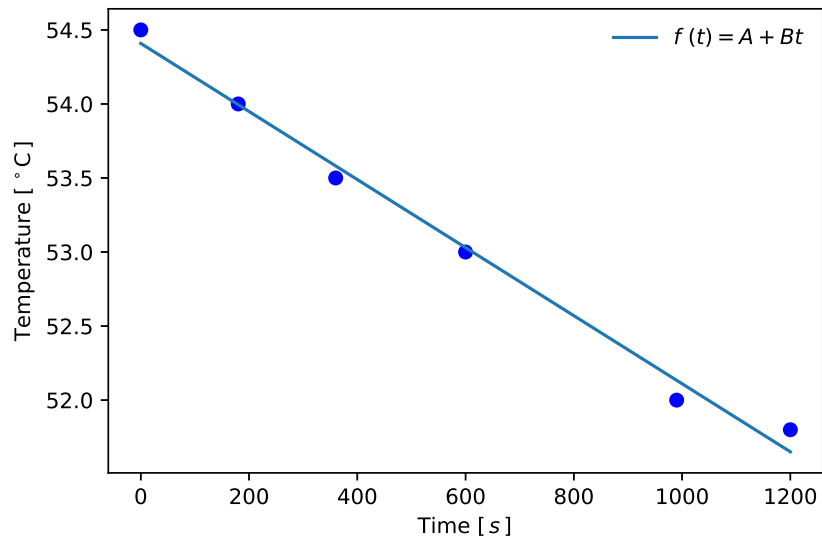
$$B = -0.0023 \pm 0.0001.$$

Si osserva che effettivamente, come si sarebbe dovuto ottenere, il valore dell'intercetta A è compatibile con quello previsto dalla legge lineare 13, ossia $A = T_0$.

¹Intercetta e coefficiente angolare.

²L'incertezza delle misure corrisponde nelle specifiche della funzione al parametro `sigma`.

Figura 3: Andamento temporale della temperatura dell'acqua nel calorimetro



Non avendo misurato la massa d'acqua inserita nel calorimetro non è ora possibile utilizzare l'equazione

$$Q = mc\Delta T$$

per determinare la quantità di calore ceduta ed il calore specifico del calorimetro.

3 Approfondimenti e considerazioni finali

4 Appendice: tabelle e grafici