

Termodinamica e Laboratorio - canale M-Z

Relazione sulla prima esperienza di laboratorio

Calorimetria

Lorenzo Pietropaoli 1917791

27 settembre 2024

Questa prima esperienza di Laboratorio di Termodinamica è stata svolta presso il Laboratorio Bruno Pontecorvo sito in Via Tiburtina, 205 a Roma. Si è concentrata principalmente sulla misura dei calori specifici di massa (c_m) di alcuni materiali solidi e del calore latente di fusione del ghiaccio (λ_f). Ulteriore scopo della sperimentazione è stato una breve (purtroppo, a causa delle limitazioni di tempo imposte dalla situazione covid-19) verifica dell'equivalente in acqua del calorimetro (M^*) utilizzato per le misure appena descritte.

Indice

1	Apparato sperimentale e strategia di misura	2
2	Formule utilizzate	3
3	Calore specifico di alcuni solidi	4
4	Calore latente di fusione del ghiaccio	5
5	Conclusioni	6

1 Apparato sperimentale e strategia di misura

Gli **strumenti a disposizione** nel laboratorio sono stati i seguenti:

- *calorimetro delle mescolanze*, composto da termos, agitatore e termometro a mercurio (quest'ultimo con una risoluzione di 0.2°C);
- un altro *dewar* delle stesse dimensioni del primo, impiegato come bagno d'acqua a temperatura ambiente;
- *bilancia* di precisione a lettura digitale, marca *KERN*, con risoluzione 0.1 g .

Le misure sono state condotte, per quanto possibile, in condizioni di ripetibilità e riproducibilità, nonostante ci si trovasse in un ambiente non del tutto termicamente isolato. L'esperimento, inoltre, si è svolto in un tardo pomeriggio autunnale, in cui la temperatura del laboratorio era di circa 17°C .

Le particolari condizioni in cui si è svolta l'esperienza, seppur impedendone la fedelissima riproducibilità, non ne rendono tuttavia lo studio meno interessante, né in alcun modo prevengono la realizzazione di una esperienza di calorimetria con gli stessi obiettivi di misura.

I **misurandi** sono stati invece:

- *calori specifici* (c_m) di due blocchetti di materiali solidi diversi (in particolare un blocchetto di alluminio (Al) e uno di ottone a prevalenza di rame (Cu));
- *calore latente di fusione* (λ_f) del ghiaccio;
- *equivalente in acqua del calorimetro* (M^*) impiegato nelle prime due misure.

In particolare, le masse d'acqua liquida coinvolte nelle misure (nonché per il ghiaccio) sono state ottenute per differenza pesando il *dewar* prima vuoto e poi riempito d'acqua. Si è sperato di ottenere in tal modo una misura più accurata rispetto a quella che si sarebbe ottenuta lasciando effettuare la taratura alla bilancia stessa, che avrebbe comportato lo studio di ulteriori sistematiche.

Per le masse, in generale, si è scelto di operare non più di 5 misure ripetute, in quanto tenendo conto delle sistematiche della bilancia (che possiede comunque una buona risoluzione) non sarebbe stata in ogni caso accessibile una precisione "infinita".

Per le temperature si è effettuata soltanto una misura, in quanto la non ottimale ripetibilità della natura della misura stessa avrebbe reso molto lunga la ricreazione delle condizioni iniziali.

2 Formule utilizzate

deviazione standard campionaria	$s_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
incertezza di misura	$\sigma_{tot} = \sqrt{\sigma_A^2 + \sigma_B^2}$
propagazione delle incertezze	$\sigma_{tot}^2[y] = \sum_{i,j}^{1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \Big _{\mu_1, \dots, \mu_n} \right) \left(\frac{\partial y}{\partial x_j} \Big _{\mu_1, \dots, \mu_n} \right) \sigma_{ij}$
equazioni per lo scambio termico	$(M^* + M_a) c_a (T_a - \Theta) = c_m M_m (\Theta - T_m)$ $(M^* + M_a) c_a (T_a - \Theta) = \lambda_f m_g + c_a m_g (\Theta - T_f)$ $(M^* + M_1) c_a (T_1 - \Theta) = M_2 c_a (\Theta - T_2)$

Si noti come si sia scelto di considerare sia i contributi casuali che sistematici nel calcolo dell'incertezza totale. Per quanto riguarda le sigma *random* esse sono state stimate come

$$\sigma_A^2 = \frac{s_{n-1}^2}{N} \quad , \quad (2.1)$$

con N numero di misure ripetute eseguite. Si è optato per effettuare una prima stima quantitativa delle incertezze sistematiche assumendo una distribuzione uniforme della grandezza entro l'intervallo di discriminazione per gli strumenti digitali, per i quali non c'è possibilità di interpolare tra le tacche (in questo caso la bilancia), e tenendo conto invece proprio dell'interpolazione tra le divisioni della scala graduata per quanto riguarda il termometro (in particolare, si è ritenuto possibile interpolare a 1/2 di tacca).

str. digitali (bilancia)	$\sigma_B = \frac{\sigma_{str}}{\sqrt{12}} \approx \frac{0.1g}{3}$
str. analogici (termometro)	$\sigma_B = \frac{l}{2} = \frac{0.2^\circ C}{2}$

Si indicano anche le costanti considerate utili per l'esperienza:

$$\begin{aligned}
M^* &= (25 \pm 5) g \\
T_f &= 0^\circ C \\
\lambda_f^{exp} &= 79.7 cal/g
\end{aligned}$$

N.B.: non sempre verranno riportati i risultati di tutte le misure effettuate (ad esempio, per la massa dei blocchetti ci si limiterà a riportare il valore atteso e la deviazione standard campionaria in Tabella 1, in quanto la combinazione delle incertezze

è meno interessante rispetto all'elaborazione successiva che porterà al calcolo dei calori specifici). Tuttavia, quando lo si farà, esso sarà sempre nella forma

$$x = \bar{x} \pm \sigma_{tot}$$

3 Calore specifico di alcuni solidi

Dopo aver misurato la massa dei blocchetti di interesse, si è portato questi ultimi a temperatura ambiente (T_m) nel bagno del secondo *dewar*. Per ognuno dei due blocchetti sono poi state eseguite, in due momenti diversi, le seguenti operazioni: si è preparato il calorimetro delle mescolanze con M_a di acqua a temperatura T_a ; infine si è spostato rapidamente la massa metallica dal bagno all'acqua al calorimetro, che è stato tappato e monitorato durante il raggiungimento della temperatura di equilibrio Θ . Si riportano brevemente le misure di massa e temperatura effettuate ed i risultati ottenuti.

	$M_m^1 [g]$	$M_m^2 [g]$	$M_d^p [g]$	$M_d^v [g]$
	79.2	156.0	925.9	686.1
	79.1	155.4	925.7	686.0
	79.0	155.4	925.6	685.9
	79.1	155.5	925.7	686.1
	79.1	155.4	925.5	686.1
\bar{x}	79.1	155.5	925.7	686.0
s_{n-1}	0.1	0.2	0.1	0.1

Tabella 1: misura delle masse. Gli apici 1 e 2 distinguono i due blocchetti di cui si vuole misurare c_m , mentre p e v stanno per "pieno" e "vuoto", relativamente al *dewar*.

	$T_m^1 [^{\circ}C]$	$T_a^1 [^{\circ}C]$	$\Theta^1 [^{\circ}C]$	$T_m^2 [^{\circ}C]$	$T_a^2 [^{\circ}C]$	$\Theta^2 [^{\circ}C]$
\bar{x}	17.5	35.5	34.5	17.6	33.3	32.4

Tabella 2: misura delle temperature. Ancora una volta gli apici si riferiscono ai due blocchetti. Non è presente incertezza standard in quanto è stata effettuata una singola misura, come chiarito in sezione 1.

In particolare, si è ottenuto per la massa d'acqua scaldata

$$M_a = (239.6 \pm 0.2) g$$

Trovandosi nel regime di approssimazione di $T_a \approx 40^\circ$ e $M_a \approx 200\text{ g}$ (N.B.: M_a è stata ottenuta per differenza, propagando opportunamente le incertezze sulle misure. Si rimanda alla discussione delle incertezze in sezione 5.) si è assunta, come suggerito dal Professore, un equivalente in acqua del calorimetro pari a $M^* = (25 \pm 5)\text{ g}$.

Invertendo la prima delle tre equazioni per lo scambio termico nella tabella in sezione 2 e calcolando le incertezze sempre come da tabella si ottiene

$$\begin{aligned} c_m^1 &= (0.196 \pm 0.020) \text{ cal/g}^\circ\text{C} & (\text{Al}) \\ c_m^2 &= (0.103 \pm 0.012) \text{ cal/g}^\circ\text{C} & (\text{ottone a prevalenza di Cu}) \end{aligned}$$

4 Calore latente di fusione del ghiaccio

Dopo aver misurato la massa di ghiaccio a disposizione (come per i blocchetti di metallo, per differenza), si è nuovamente riempito il calorimetro con M_a di acqua (N.B.: non è lo stesso valore dell'esperimento precedente, si cfr. le tabelle) a T_a (anche in questo caso la temperatura è ovviamente diversa: i valori consentono, ancora con buona - si suppone - approssimazione, di assumere M^* definita in precedenza come massa equivalente del calorimetro in acqua.) Si è poi adagiato la massa di ghiaccio sul fondo del calorimetro, per poi tappare quest'ultimo e mescolare la soluzione con l'agitatore, seguendo l'andamento della temperatura misurata dal termometro fino a che, a ghiaccio sciolto, non si fosse stabilizzata sul valore di equilibrio Θ .

Si riportano in tabella le misure effettuate.

						s_{n-1}	\bar{x}
$M_d^v [g]$	962.0	961.9	961.7	961.8	961.6	961.8	0.1
$M_b^p [g]$	92.8	92.9	92.9	93.0	92.8	92.88	0.05

Tabella 3: misure di massa. Si noti come la massa del *dewar* vuoto era stata già misurata in occasione del precedente esperimento.

	$T_f [^\circ\text{C}]$	$T_a [^\circ\text{C}]$	$\Theta [^\circ\text{C}]$
\bar{x}	0	34.4	18.9

Tabella 4: misura delle temperature. Ancora una volta gli apici si riferiscono ai due blocchetti. Non è presente incertezza standard in quanto è stata effettuata una singola misura, e la temperatura del ghiaccio è stata considerata 0°C .

In particolare, per la massa del ghiaccio si è trovato

$$m_g = (58.88 \pm 0.05) g$$

Considerando nuovamente le approssimazioni fatte per M^* e invertendo stavolta la seconda delle tre equazioni per lo scambio termico in sezione 2, dopo la propagazione delle incertezze si ottiene come calore latente di fusione del ghiaccio

$$\lambda_f = (79.2 \pm 1.5) cal/g$$

5 Conclusioni

Volendo operare un confronto dei risultati ottenuti con i valori "veri" delle grandezze misurate, emergono considerazioni interessanti.

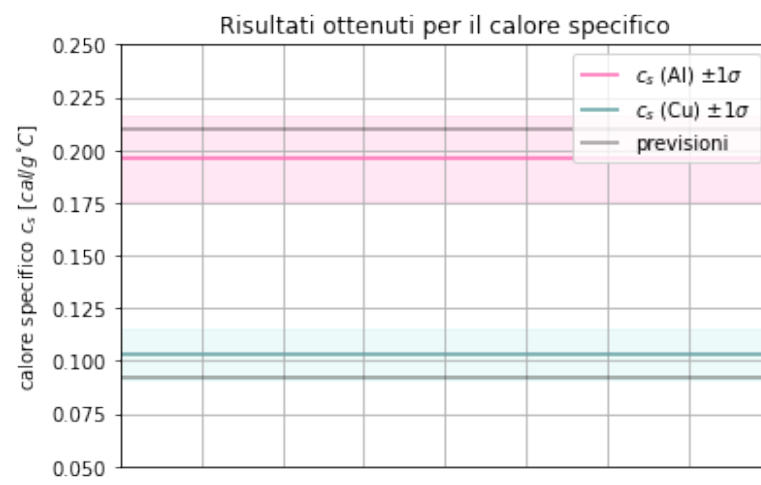
Per quanto riguarda il **calore specifico** i valori di riferimento sono $0.21 cal/g^{\circ}C$ per l'alluminio e $0.091 cal/g^{\circ}C$ per l'ottone ($0.092 cal/g^{\circ}C$ per il rame)¹. I valori misurati (cfr. sezione 3) distano, rispettivamente per l'alluminio e per l'ottone, 0.7σ e 0.92σ da quelli di riferimento, il che ci fa immediatamente concludere che l'esperimento ha prodotto risultati soddisfacenti. Anche per il **calore latente di fusione** del ghiaccio il risultato ottenuto (vedi sezione 4) è compatibile entro appena 0.5σ con il valore "vero" di $79.7 cal/g^2$.

I risultati di questi esperimenti sono confortanti in termini di **accuratezza**, e sono soddisfacenti anche in termini di **precisione**: le misure di calore specifico si attestano attorno a valori di $\delta = \sigma/\bar{x}$ (incertezza relativa) del $(10 \div 11)\%$, mentre per λ_f del ghiaccio si ha $\delta \approx 1.5\%$. Si fa notare, a tal proposito, come in entrambe le misure l'assumere come dato l'**equivalente in acqua del calorimetro** è stato fondamentale e di gran risparmio in termini di tempo: si è infatti tentata una "frettolosa" misura di quest'ultimo (o meglio una verifica), ed eseguendo - purtroppo, per mancanza di tempo - rapidi calcoli sui dati di temperatura presi con diverse masse d'acqua di riferimento (si veda la terza equazione di scambio calorico in sezione 2) si è potuto constatare come si tratti di una misura che risente di "grande" incertezza (la stessa incertezza relativa proposta dal testo dell'esperienza è del 20%), e che fluttui molto rapidamente al variare della massa e della temperatura dell'acqua nel calorimetro. Proprio la considerevole incertezza sul valore di M^* ha determinato la (relativamente) non ottimale incertezza percentuale sulle grandezze derivate.

Si conclude la breve trattazione di questa esperienza di Laboratorio con un riassunto grafico dei risultati ottenuti per il calore specifico.

¹Fonte: <https://www.bisceglia.eu/chimica/tabelle/calospec.html>.

²Fonte: <https://www.bisceglia.eu/chimica/tabelle/calfusio.html>.



L'analisi dati è stata effettuata interamente in Python.