LABORATORIO 1

A.A. 2014-2015

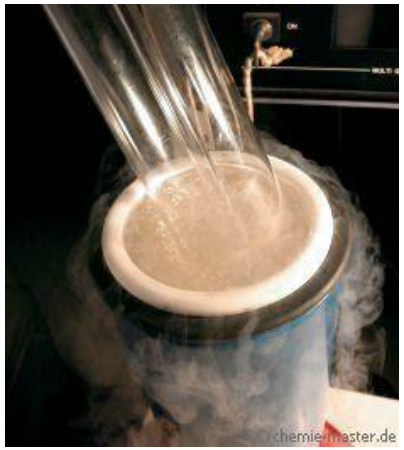
ANDREA BRESSAN

ESPERIENZE DI TERMODINAMICA

3/4 Esperienze

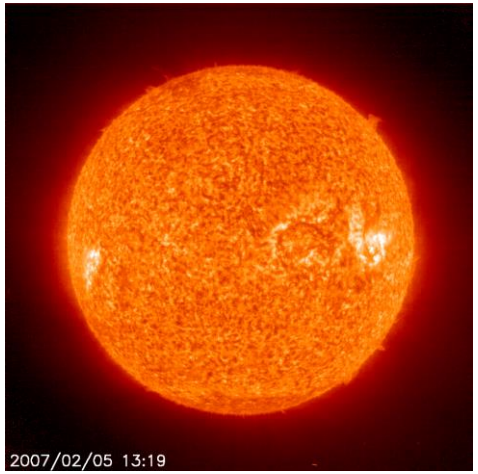
- MISURA DEL CALORE SPECIFICO DI UN SOLIDO A 300 K e MISURA DEL CALORE LATENTE DI FUSIONE DEL GHIACCIO (esperienza classica) CON IL CALORIMETRO DELLE MESCOLANZE

- MISURA DEL CALORE SPECIFICO MEDIO DELLA GRAFITE NELL'INTERVALLO DI TEMPERATURE TRA 77 K e 300 K MEDIANTE IMMERSIONE IN AZOTO LIQUIDO e MISURA DEL CALORE LATENTE DI VAPORIZZAZIONE DELL'AZOTO LIQUIDO

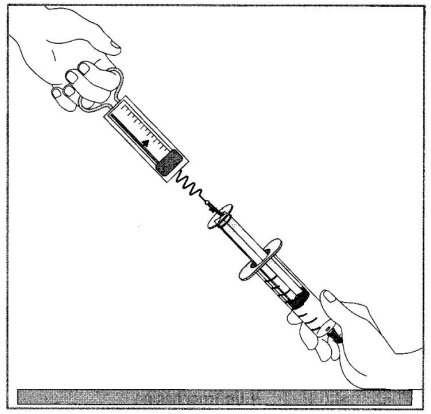


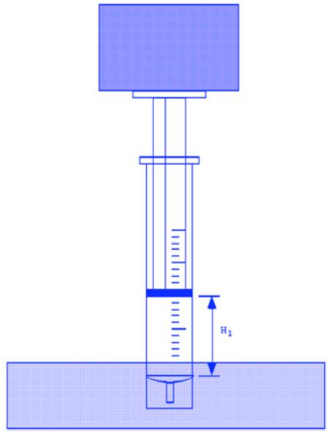
3/4 Esperienze

- MISURA DELLA TEMPERATURA DELLA SUPERFICIE DEL SOLE A PARTIRE DALLA STIMA DELL'INTENSITA' DI RADIAZIONE EMESSA (TRATTAZIONE NON CLASSICA)



- MISURA DELLA PRESSIONE ATMOSFERICA E VERIFICA DELLA LEGGE DI BOYLE-MARIOTTE





TERMOLOGIA

1. Introduzione alla Termodinamica
2. Temperatura e calore
3. Misura della temperatura
4. Principio zero della termodinamica
5. Taratura del termometro
6. Scale di temperatura: Celsius, Fahrenheit, Kelvin
7. Termometro a gas a volume costante
8. Gas ideale

Termodinamica: introduzione

Prendete un cubetto di ghiaccio dal frigorifero e poggiatelo sul tavolo. Potete misurare varie grandezze meccaniche:

- massa, volume, densità, forza normale, coefficiente di attrito, etc…

Allontanatevi … tornate … trovate una pozza d'acqua al posto del cubetto di ghiaccio.

Con i concetti studiati in meccanica non si riesce a spiegare in modo "semplice" il fenomeno. Occorre introdurre concetti nuovi:

- temperatura
- calore
- energia interna
- stato termodinamico
- …

La termodinamica è nata per studiare i fenomeni termici, in particolare per studiare il funzionamento delle macchine termiche..

… continua

Si basa sull'enunciazione di alcuni principi:

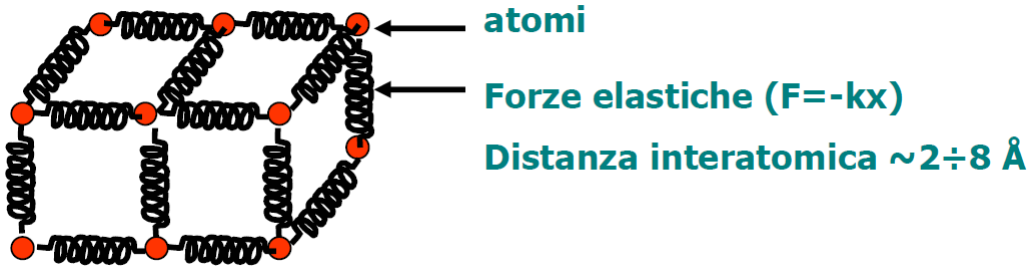
- principio zero (1930): se i corpi A e B sono entrambi in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora lo sono anche fra loro
- primo principio (1842): $(A \to B)\ \Delta U + W - Q = 0$ (Dati due stati *A* e *B*, la variazione di energia interna $\Delta U = U(A) - U(B)$ è pari alla differenza del calore assorbito $Q = Q(A \to B)$ e del lavoro compiuto $W = W(A \to B)$ dal sistema durante la trasformazione)
- secondo principio (1824): $dS/dt \geq 0$ (in un sistema isolato l'entropia del sistema non decresce nel tempo)
- terzo principio (1906):nello stato a minima energia l'entropia ha un valore ben definito che dipende solo dalla degenerazione dello stato fondamentale

Permette di trovare i punti di equilibrio di una reazione tramite i potenziali termodinamici:

- energia interna
- entropia
- entalpia
- …

Calore e temperatura

Esempio: un solido cristallino:



Ogni atomo è legato agli altri da forze elastiche e può vibrare intorno alla posizione di riposo.

L'energia di ogni atomo, nel sistema di riferimento in cui il centro di massa del solido è fermo, vale:

$$E = \frac{1}{2}v_x^2 + \frac{1}{2}v_y^2 + \frac{1}{2}v_z^2 + \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}ky^2 + \frac{1}{2}kz^2$$

La TEMPERATURA di un corpo è la misura dell'energia media di un atomo del corpo stesso:

$$\langle E \rangle = 6\left(\frac{1}{2}kT\right) = 3kT$$

costante di Boltzman $k = 1.38 \times 10^{-23}\ J/K$

temperatura del corpo T in K

[6 $\Leftarrow$ teorema di equipartizione dell'energia]

Variazioni di temperatura

Per variare la temperatura di un corpo occorre variare l'energia media di un singolo atomo (o di una singola molecola)

Se date una spinta al corpo, aumentate la sua velocità, quindi cambiate l'energia cinetica del centro di massa, ma NON la sua temperatura.

Strofinate invece il corpo senza spostarlo. Le forze di attrito trasmettono il movimento coerente dello straccio ad un movimento incoerente degli atomi, ed il corpo di conseguenza si scalda.

Mettete il corpo a contatto con uno più "caldo". Parte dell'energia degli atomi si trasferirà dal corpo più caldo a quello più freddo fino a quando l'energia media di un atomo sarà la stessa per tutti e due i corpi [equilibrio termico]. Un corpo si "scalda" e l'altro si "raffredda".

Questo trasferimento incoerente di energia si chiama

CALORE.

Trasferimento coerente: LAVORO.

Trasferimento incoerente: CALORE.

Calore

Nel 1700 si pensava al calore come qualcosa contenuto in un corpo, il “calorico”, che si trasmetteva da un corpo ad un altro.

Il conte di Rumford dimostrò che questo era falso, con l’attrito si può “produrre” calore.

Tuttavia il modello del calorico è utile per eseguire dei calcoli sulla trasmissione del calore.

Nota: nello stesso periodo venivano studiati anche i fenomeni elettrostatici; si assumeva che all’interno di un corpo vi fosse qualcosa chiamato carica elettrica che si trasmette da un corpo ad un altro. Questa assunzione è corretta.

Misura della temperatura

Variando l'energia media degli atomi (o delle molecole in un gas) cambiano anche alcune caratteristiche macroscopiche della sostanza.

Ad esempio la variazione della distanza interatomica [proprietà microscopica] al variare dell'energia media comporta una variazione complessiva delle dimensioni dell'oggetto [proprietà macroscopica].

Misurando quindi le variazioni di volume di un liquido si può misurare la sua variazione di temperatura (termometro a mercurio).

Altre proprietà che si possono usare:

- cambiamento di resistività ρ di un filo $\left(R = \frac{\rho L}{S}\right)$
- variazione di pressione di un gas a volume costante $\left(P = \frac{nRT}{V}\right)$
- variazione della differenza di potenziale tra i due capi A e B di una termocoppia $\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} [S_A(T) -$

Principio zero e termometri

Se due corpi A e B si trovano in equilibrio termico con un terzo corpo C, allora essi sono in reciproco equilibrio termico.

- Il corpo C sia il tubicino di vetro contenente del mercurio:
- Per ottenere la lettura della temperatura T dovete aspettare un certo tempo affinché si stabilisca l'equilibrio termico tra il corpo ed il termometro.
- Se i due corpi A e B provocano lo stesso allungamento della colonna di mercurio, allora vuol dire che sono in equilibrio termico tra loro, cioè hanno la stessa temperatura.

Il funzionamento dei termometri si basa sul principio zero, perché si misura sempre la temperatura del termometro e mai quella del corpo.

La temperatura è una grandezza **intensiva**, cioè una proprietà che non dipende dalla quantità di materia o dalle dimensioni del campione ma soltanto dalla natura e dalle condizioni nelle quali si trova (Al contrario una **proprietà** si dice **estensiva** se il suo valore dipende dalle dimensioni del corpo a cui ci si riferisce)

Invenzione del termometro

1596 – Galileo Galilei e il primo termoscopio. Galileo è spesso considerato l'inventore del termometro, ma in realtà ha inventato un termoscopio, uno strumento per indicare le differenze di temperatura (non dotato di una scala) anche se passare da un termoscopio ad un termometro è un passo abbastanza breve.

1612 – Santorio Santorio e il primo termometro. Santorio Santorio (1561-1636) è considerato il primo ad aver applicato una scala ad un termoscopio ad aria ed è quindi considerato l'inventore del termometro. Lo strumento di Santorio era un termometro ad aria, piuttosto poco accurato (all'epoca non si conosceva l'influenza della pressione su un termometro di questo tipo)

1654 – Il primo termometro sigillato con liquido in vetro. Il termometro sigillato con liquido in vetro fu prodotto per la prima volta dal granduca di Toscana, Ferdinando II (1610-1670), ed era riempito con alcool. Benché fosse uno sviluppo significativo, tale termometro era poco accurato e privo di una scala standardizzata.

1714 – il primo termometro a mercurio. Gabriel Fahrenheit (1686-1736) fu il primo a costruire un termometro a mercurio. La maggiore regolarità dell'espansione del mercurio e il miglioramento della tecnica di lavorazione del vetro permisero la costruzione di un termometro molto più accurato.

Scala di temperatura

Quando il termometro fu inventato si sapeva poco dei punti fissi.

Inoltre difficoltà costruttive rendevano problematico realizzare un termometro con un diametro costante in tutta la sua lunghezza (non esistevano due termometri uguali).

Solo quando alcune persone si spostarono in località diverse portando con sé lo stesso termometro fu possibile confermare che i punti di congelamento e di ebollizione dell'acqua indipendenti dalla località e si individuarono della dipendenze dalla pressione dell'aria (altezza).

I punti di congelamento e di ebollizione dell'acqua vennero scelti per la facilità di realizzazione.

Scale

Scala Fahrenheit $(^{\circ}F)$

Fu la prima ad essere introdotta, ed è ancora in uso, benché in misura sempre più ridotta. I punti fissi sono il punto di congelamento dell'acqua (32) e il punto di ebollizione dell'acqua (212).

Fahrenheit scelse 32 per la temperatura del punto di congelamento dell'acqua perché in questo modo anche le temperature più basse che riusciva a produrre in laboratorio restavano positive.

Scala Réaumur $(^{\circ}Re\ o\ ^{\circ}r)$

Questa scala non è più in uso, ma il suo sviluppo fu significativo perché fu la prima scala ad utilizzare lo 0 per il punto di congelamento dell'acqua (la temperatura di ebollizione dell'acqua è fissata a 80)

Scale II

Scala Celsius $(^{\circ}C)$

È la scala più usata. I punti fissi sono sempre il punto di congelamento dell'acqua e quello di ebollizione dell'acqua. Venne introdotta dall'astronomo svedese Anders Celsius (1701-1744) nel 1742. Celsius scelse lo 0 per la temperatura di ebollizione e 100 per la temperatura di congelamento. Un anno dopo il francese Jean Pierre Cristin invertì la scala Celsius per produrre la scala centigrada usata oggi (congelamento a 0, ebollizione a 100). In seguito ad un accordo internazionale nel 1948, la scala adattata da Cristin fu denominata Celsius ed è quella in uso oggi.

Scala Kelvin (K)

La scala Kelvin è lo standard del Sistema Internazionale. I punti fissi sono il punto triplo dell'acqua (273.15) e il punto di ebollizione dell'acqua (373.15), e fu proposta nel 1848 da William Thomson (1824-1907 Lord Kelvin).

Nella tredicesima Conferenza generale dei pesi e delle misure (1967) si è deciso di abbandonare il termine "grado" per riferirsi alla scala kelvin e corrispondentemente il simbolo °, che invece rimane per le scale Fahrenheit (°F) e Celsius (°C).

La scala di temperature in uso oggi viene mantenuta dalla Conferenza Generale dei Pesi e delle Misure (Parigi). La scala di temperature più recente è stata definita nel 1990 ed è nota con il nome di International Temperature Scale (ITS-90).

ITS-90

ITS-90 è riferita a 16 punti fissi, che sono i punti di fusione, congelamento o punti tripli di varie sostanze:

- Elio, idrogeno, neon, ossigeno, argon, mercurio, acqua, gallio, indio, stagno, zinco, alluminio, argento, oro e rame.

A parte l'acqua gli altri punti fissi si riferiscono tutti a sostanze elementari.

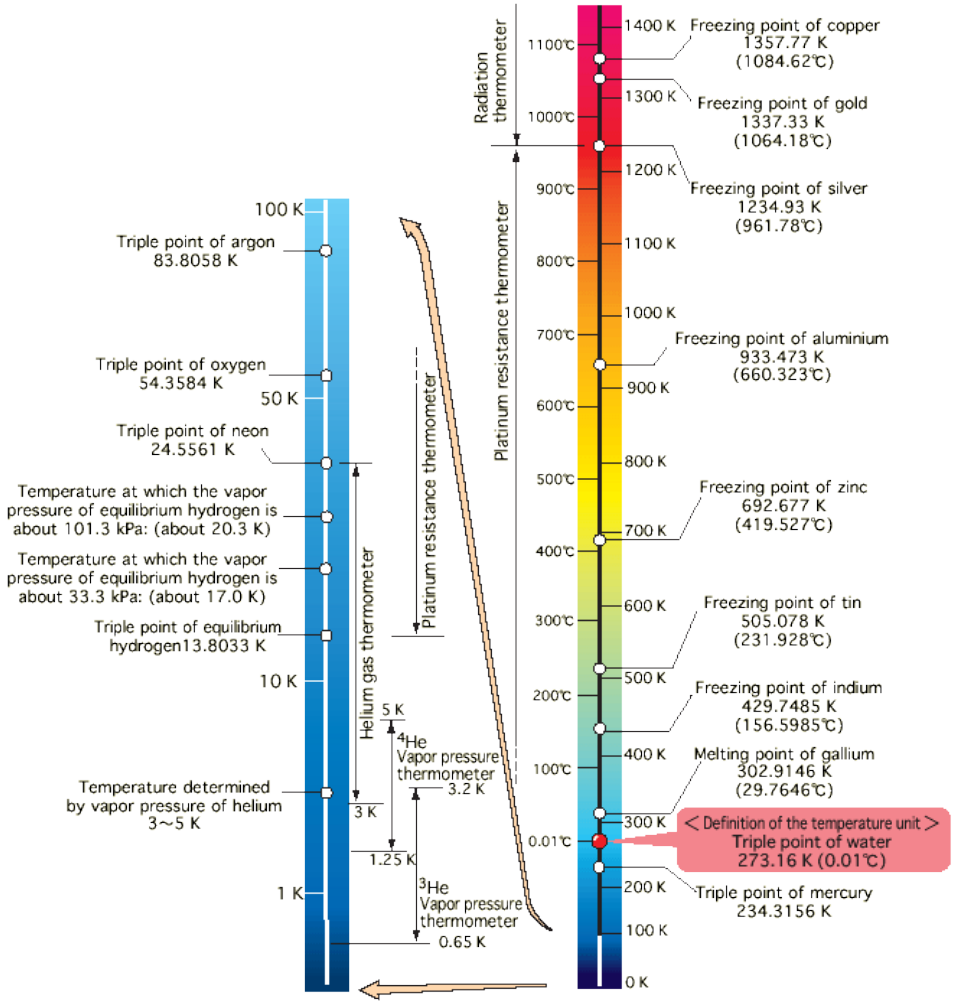
Questi punti fissi definiscono una gamma di temperature entro la quale un termometro può venire calibrato, ad esempio :

- dal punto triplo dell'idrogeno $-259.3467 \ ^{\circ}C \ (13.8033 \ K)$
- al punto di congelamento dell'oro a $1064.16 \ ^{\circ}C \ (1337.33 \ K)$.

Punti tripli

Una sostanza si trova al suo punto triplo quando lo stato gassoso, liquido e solido coesistono. Il punto triplo dell'acqua è il punto fisso più importante di ITS-90, perché è il solo punto fisso comune a ITS-90 e alla scala Kelvin

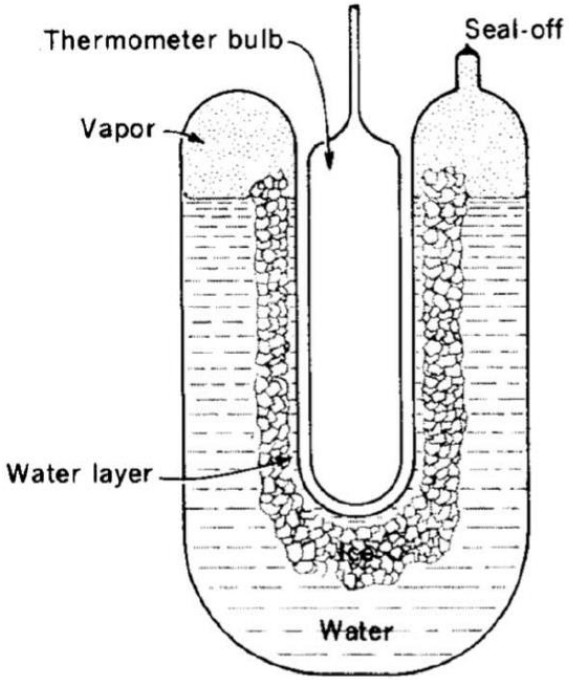
http://www.its-90.com/index.html



Punto triplo dell’acqua

Per riprodurlo si pone in una speciale provetta di quarzo trasparente acqua di elevata purezza e si produce il vuoto e si sigilla. Una parte dell’acqua evaporerà fino a raggiungere l’equilibrio. Raffreddando poi la provetta inizierà a formarsi del ghiaccio, producendo la coesistenza dei tre stati.

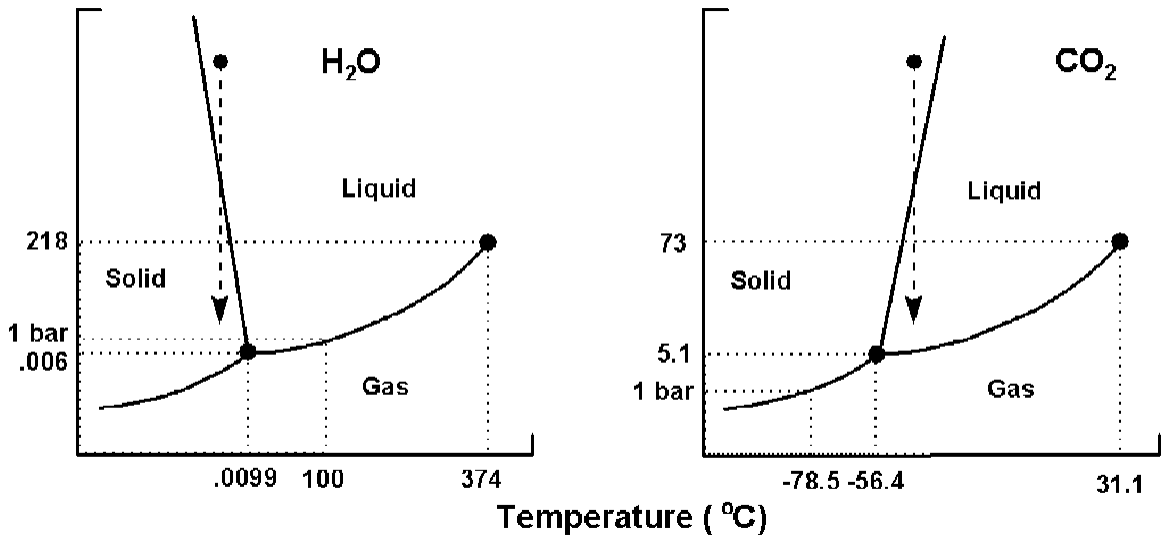
La cella a punto triplo è usata per tarare termometri di precisione



Diagrammi di fase

è un particolare diagramma cartesiano che rappresenta lo stato del sistema termodinamico in esame al variare di due (o più) coordinate termodinamiche

Diagrammi di fase di acqua (a sinistra) e anidride carbonica (a destra).



Il diagramma di fase dell'acqua è anomalo rispetto a quello di molte sostanze: una diminuzione di pressione come quella mostrata nella figura produce formazione di ghiaccio nel caso dell'acqua, mentre nel caso dell'anidride carbonica produce la liquefazione del ghiaccio secco

Temperature caratteristiche

Sistema	T (K)
Plasma in un reattore	10^8
Centro del sole	10^7
Superficie del sole	$6x10^3$
Punto triplo dell'acqua	273.16
Punto triplo dell'idrogeno	13.81
Radiazione cosmica di fondo	2,725
Temperatura minima (1999 – barra di rodio)	100pK

Coefficiente di dilatazione V

Sostanza	$\beta\left(10^{-6}K^{-1}\right)$
Aria	3400
Mercurio	182,6
Ghiaccio	153
Piombo	87
Alluminio	69
Acciaio	33
Grafite	10
Vetro ($Si0_2$ amorfa)	8
Vetro pyrex (borosilicato)	3
Vetro al quarzo ($Si0_2$ tetraedrica)	1.5

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

Termometri

Caratteristiche degli strumenti

Perturbazione di un termometro

Termometro a liquido

Prontezza di un termometro

Effetto Seebeck

Termometro a termocoppia

Termometri a resistenza, termistori, pirometri

Caratteristiche degli strumenti

Intervallo di funzionamento:

- Valore massimo (portata)
- Valore minimo (soglia)

Prontezza:

- tempo necessario affinché lo strumento reagisca alla sollecitazione

Sensibilità: $S = \Delta(risposta)/\Delta(grandezza)$

- $\Delta(risposta)$ = variazione della risposta dello strumento
- $\Delta(grandezza)$= variazione della grandezza da misurare

Errore di sensibilità (o risoluzione):

- è legato alla sensibilità dello strumento. Esprime la variazione minima della grandezza da misurare che lo strumento riesce ad apprezzare

Precisione:

- dà un'indicazione di quanto la risposta di uno strumento dipenda solo dalla grandezza che si vuole misurare e non da altre cause esterne

Occorre inoltre tener presente la perturbazione che il processo di misura induce sul fenomeno in esame. Questa corrisponde ad un errore sistematico dovuto al processo di misura

Perturbazione di un termometro

- T_1 = temperatura del sistema del quale si vuole misurare la temperatura, isolato dall'ambiente (non scambia calore)
- C_1 = capacità termica del sistema
- T_2 = temperatura del termometro (equivalente alla temperatura ambiente) con $T_1 > T_2$
- C_2 = capacità termica del termometro

Mettiamo in contatto il termometro con il sistema. Una volta raggiunto l'equilibrio termodinamico tra sistema e termometro, si raggiungerà la temperatura T_e

Si avrà: $T_1 > T_e > T_2$

Ricaviamo quanto vale T_e. Supponendo che il sistema scambi calore solo con il termometro, si ha:

$$C_2(T_e - T_2) = C_1(T_1 - T_e)$$

Quindi la temperatura che misura il termometro (T_e) è diversa dalla temperatura originaria del sistema (T_1). L'operazione di misura ha raffreddato il sistema.

N.B. $C_2 \ll C_1 \Longrightarrow T_e \approx T_1$; La perturbazione è?

Se la perturbazione introdotta dal termometro è minore della risoluzione dello strumento, allora l'errore sistematico si può trascurare, altrimenti la lettura del termometro va corretta tenendo conto della perturbazione.

Termometro a liquido

Il più antico e ancor oggi assai diffuso è il *termometro a liquido* , *che sfrutta la dilatazione di un liquido posto in un* ***tubo graduato***. Esso è costituito da un bulbo di vetro connesso con un capillare anch'esso di vetro e contenente un liquido opportunamente scelto. Il funzionamento del termometro a liquido è basato sulla differenza del coefficiente di dilatazione termica tra il liquido e il vetro.

Esempio: il mercurio ha $\alpha = 0.0001826\ K^{-1}$, mentre il vetro ha un coefficiente circa 100 volte inferiore.

La precisione di questo strumento è limitata dall'attrito esistente tra la superficie interna del capillare ed il liquido, che fa sì che non sempre il livello del liquido stesso si fermi alla stessa quota quando il termometro si porta alla stessa temperatura.

Nell'utilizzo industriale il termometro a capillare è poco impiegato a causa della difficoltà di accoppiamento termico con campioni solidi*, ed inoltre* esso non si presta bene ad essere interfacciato con sistemi di registrazione o di controllo automatico della temperatura.

Intervallo di funzionamento

Il liquido termometrico viene scelto a seconda dell'intervallo termico in cui si devono eseguire le misurazioni: tale intervallo non può infatti eccedere la temperatura di solidificazione e dalla temperatura di ebollizione del liquido.

Con un termometro a liquido non si possono misurare temperature superiori a 500 °C circa, perché a tali temperature il vetro comincia a deformarsi.

Il liquido termometrico dovrebbe avere un coefficiente di dilatazione solo debolmente dipendente dalla temperatura; ciò risulta in una scala lineare.

Il liquido termometrico deve possedere un coefficiente di conduzione termica sufficientemente elevato, in modo tale che istante per istante tutto il liquido sia alla stessa temperatura ($K_L = 8.34\ W/(m\ K)$ buono ma non buonissimo, metalli come oro e rame sono $\sim 300\ W/(m\ K)$).

Il mercurio soddisfa molto bene questi requisiti, inoltre l'intervallo tra temperatura di fusione ($T_m = 234.32\ K,\ -38{,}83\ ^{\circ}C$) e di ebollizione ($T_e = 629.88\ K, 356{,}67\ ^{\circ}C$) è abbastanza esteso, perciò molto usato come liquido termometrico.

Per temperature inferiori alla minima misurabile con un termometro a mercurio, si possono usare termometri ad alcol (-117.3 $^{\circ}C$, etanolo $\mathrm{CH_3CH_2OH}$), pentano (-129.72 $^{\circ}C$, $\mathrm{C_5H_{12}}$), toluolo (-95 $^{\circ}C$, $\mathrm{C_7H_8}$), oppure termometri di altro tipo come vedremo più avanti.

Sensibilità

Chiamiamo **h il livello del liquido nel capillare e T la temperatura.** Per definizione, si ha:

$$S = \frac{dh}{dT}$$

Sia **A la sezione del capillare** (uniforme per avere una scala lineare) e **V il volume del liquido,** si ha**:**

$$\frac{dV}{V} = \frac{Adh}{V}$$

Sia α il coefficiente di dilatazione termica del liquido (trascuriamo quello del vetro che di norma è molto più piccolo $\sim 100\times$). La variazione di volume del liquido è:

$$dV = \alpha V dT \Longrightarrow \frac{dV}{V} = \alpha dT \Longrightarrow dh = \frac{\alpha V dT}{A}$$

Da qui ricaviamo la sensibilità dello strumento:

$$S = \frac{dh}{dT} = \frac{\alpha V}{A}$$

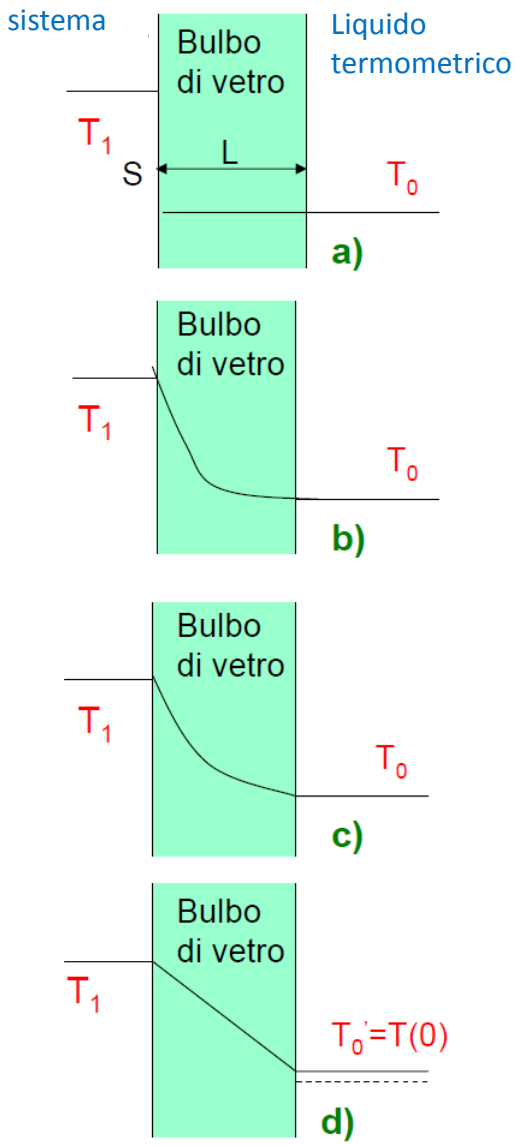
A non si può diminuire a piacere per motivi costruttivi. Inoltre **V grande comporta un aumento della capacità** termica del termometro, ovvero della perturbazione del termometro nel processo di misura.

Prontezza – fase1

All'istante in cui viene realizzato il contatto termico, le temperature dell'ambiente, del vetro costituente l'involucro e del liquido termometrico sono schematicamente indicate nella figura.

Attraverso situazioni intermedie, qualitativamente indicate dalle figure b) e c) si arriva ad una condizione del tipo di quella mostrata in d), in cui si è stabilito, nell'interno della parete di vetro, un gradiente lineare della temperatura in funzione della distanza dalla sorgente di calore

In questa descrizione si fa l'ipotesi che durante tutta la prima fase la temperatura del liquido termometrico non cambi apprezzabilmente; questo è tanto più vicino al vero quanto più sottile è l'involucro del bulbo, in modo da abbreviare il periodo di transizione e quanto maggiore è la capacità termica del liquido.



Prontezza – fase2

Facendo l'approssimazione che l'involucro di vetro di conducibilità termica k_L che racchiude il liquido termometrico sia costituito da due facce piane e parallele di superficie **S molto estese rispetto al suo spessore $\boldsymbol{L}$, si può calcolare** la quantità di calore $\boldsymbol{dQ}$ **che durante l'intervallo di tempo $\boldsymbol{dt}$ si** propaga attraverso la parete di vetro del termometro:

$$dQ = k_L \frac{S}{L}\big(T_1 - T(t)\big)dt$$

Indichiamo con $\delta = k_L S/L$ ed abbiamo

$$dQ = \delta\big(T_1 - T(t)\big)dt$$

Tale quantità di calore $\boldsymbol{dQ}$ **comporta un aumento della** temperatura del liquido termometrico pari a $dQ = CdT$, con C la capacità termica del termometro. Uguagliando:

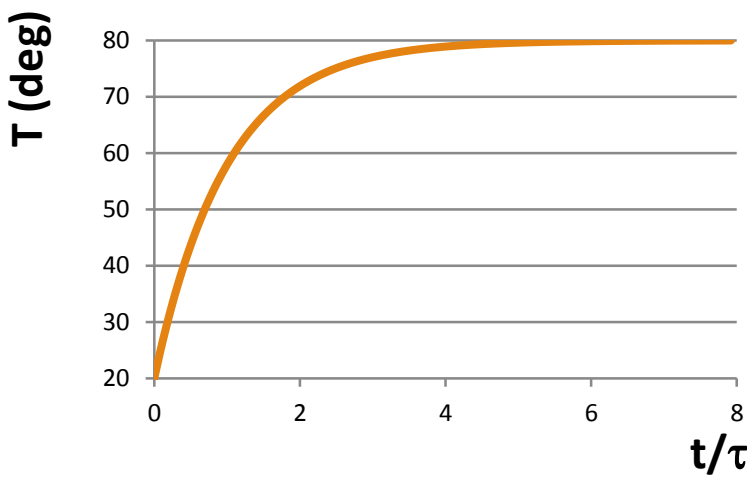
$$CdT = \delta\big(T_1 - T(t)\big)dt \qquad o \qquad \frac{dT}{\big(T_1 - T(t)\big)} = \frac{\delta}{C}dt = \frac{dt}{\tau}$$

Con $\tau = C/\delta$ costante di tempo. Infine integrando ottengo:

$$\ln\frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T_0} = -\frac{t}{\tau} \quad \text{ovvero} \quad \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T_0} = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad o \quad T(t) = T_1 - (T_1 - T_0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Prontezza

Dal grafico si può notare che dopo un intervallo di tempo pari a $\sim 5\,\tau$, la temperatura del termometro ha raggiunto la temperatura finale del sistema.



La costante τ da quindi una misura della prontezza di risposta del termometro, tanto essa è più piccola e tanto più velocemente il termometro raggiungerà la temperatura di equilibrio.

$$\tau = \frac{C}{\delta}; \qquad \tau \quad \text{piccolo} \implies C \text{ piccolo}$$

Si può ricavare τ dalla misura in funzione del tempo di $T(t)$ al tempo t

$$\ln \frac{T_1 - T(t)}{T_1 - T(t)} = \frac{t}{\tau}$$

Nella precedente si è assunto che la capacità termica del termometro sia $\ll$ della capacità termica di materiale di cui si misura la temperatura….

C termometro non trascurabile

Nel caso in cui la capacità termica C del termometro sia non trascurabile rispetto C_a ed il termometro si trovi ad una temperatura $T'(< T'')$, la temperatura T^* di equilibrio è data da:

$$C(T^* - T') = C_a(T'' - T^*)$$

che fornisce

$$T^* = \frac{T'}{1 + C_a/C} + \frac{T''}{1 + C/C_a}$$

d'altro canto questa relazione è sempre valida…ovvero al tempo t è sempre bilanciato il rapporto tra il calore assorbito e quello ceduto dai due corpi

$$C[T(t) - T'] = C_a[T'' - T_a(t)]$$

da cui

$$T_a(t) = T'' + \frac{C}{C_a}T' - \frac{C_a}{C}T(t)$$

posso infine sostituire T^* ai valori iniziali T' e T'' per ottenere:

$$T_a(t) = T^*\left(1 + \frac{C}{C_a}\right) - \frac{C}{C_a}T(t)$$

C termometro non trascurabile

Al tempo t posso scrivere

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

sostituendo le precedenti

$$CdT = dQ = \delta[T^* - T(t)]\left(1 + \frac{C}{C_a}\right)dt$$

separando le variabili riscrivo

$$\frac{dT}{T^* - T(t)} = \frac{\delta}{C}\left(1 + \frac{C}{C_a}\right)dt = \frac{dt}{\tau^*}$$

che integrata, tenendo conto della condizione iniziale $T(t = 0) = T'$ diventa:

$$\ln\left(\frac{T^* - T(t)}{T^* - T'}\right) = -\frac{t}{\tau^*} \quad \Longrightarrow \quad T(t) = T^* - (T^* - T')e^{-t/\tau^*}$$

$T(t)$ tende al valore T^* con una costante di tempo

$$\tau^* = \frac{\tau}{1 + \frac{C}{C_a}} \leq \tau$$

Altri tipi di termometri

Il termometro a liquido, come abbiamo detto, è certamente il più popolare e gode di diversi pregi:

- ha una lettura immediata che lo rende accessibile a tutti
- è poco costoso.

ma ha anche alcuni difetti:

- è fragile;
- una volta fuori taratura non può essere ritarato;
- copre un intervallo di temperature abbastanza limitato (tra –180 °C e 500 °C);
- normalmente tarato solo ai due punti fissi, non è totalmente lineare, la temperatura non coincide con quella termodinamica per cui non è tanto preciso (0,5°C).
- non può essere interfacciato con un sistema di acquisizione dati che permetta l'elaborazione dei dati e la risposta in tempo reale in caso di variazioni anomale della temperatura

Per ovviare a quest'ultima carenza e per estendere l'intervallo di misura delle temperatura, sono stati realizzati altri tipi di termometri.

- Termometro a termocoppia
- Termometro a resistenza variabile
- Termometro a termistore
- Pirometri

Effetto Seebeck

Nel 1826 Thomas Seebeck scoprì che, se in un circuito formato da due fili composti da metalli diversi tra loro, collegati insieme alle estremità, si scalda una delle due estremità, nel circuito circola corrente continua.

Se si interrompe il circuito, all'estremità del punto di interruzione è possibile misurare una forza elettromotrice (f.e.m.) che è proporzionale alla temperatura di riscaldamento e del tipo di materiale con cui sono stati costruiti i fili.

L'unione di due metalli dissimili fra loro, di qualsiasi tipo essi siano, produce questo effetto che è chiamato "effetto Seebeck". Una variazione di temperatura tra le due giunzioni, produce una variazione costante di f.e.m.

La f.e.m. di Seebeck si sviluppa anche ai capi di un filo metallico che ha le sue estremità a due temperature differenti.

- L’origine del fenomeno è di natura quantistica. In maniera molto qualitativa si può dire che se un conduttore viene riscaldato ad un’estremità, l’elettrone della parte calda acquisterà maggiore energia rispetto a quello dell’estremità fredda. Così l’elettrone più energetico del giunto caldo diffonde verso il giunto freddo dove la sua energia viene abbassata andando ad occupare livelli energetici inferiori liberi. Questo porta ad un accumulo di carica negativa al giunto freddo. Il processo continua finché non si raggiunge uno stato di equilibrio dinamico dove si ha lo stesso numero di elettroni che diffondono verso il giunto freddo e di elettroni che vengono respinti dallo stesso per l’eccesso di carica che si è venuta a formare.

N.B. la f.e.m. di Seebeck c’è in tutti i metalli, non necessita di accoppiamenti tra metalli diversi e non si sviluppa sulla giunzione dei due metalli.

Ogni materiale quindi svilupperà una certa f.e.m. secondo la legge:

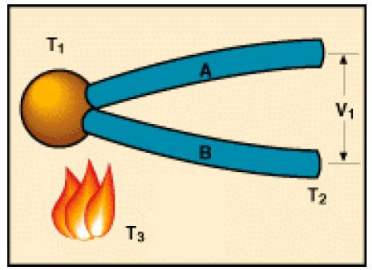
$$E = \int_{T_1}^{T_2} S(T)dT = E(T_1) - E(T_2) \qquad [V]$$

dove la funzione $S(T) = dE/dT$ è il coefficiente di Seebeck assoluto.

In un intervallo di temperature dove la E è sufficientemente lineare al variare di ΔT ed il coefficiente di Seebeck è quindi circa costante, questa equazione è approssimabile con

$$E = S(T_2 - T_1)$$

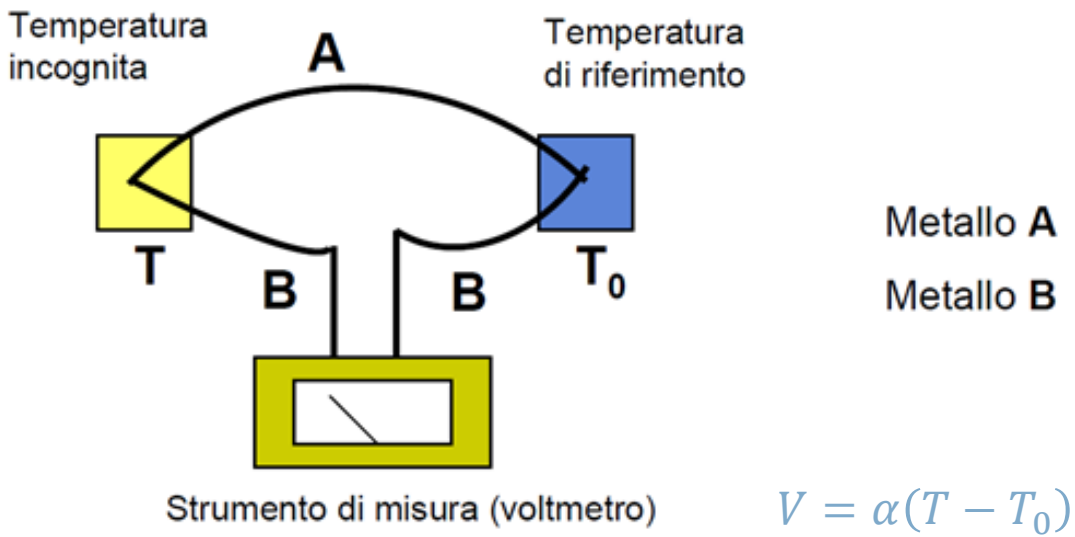
Oltre al coefficiente di Seebeck assoluto è utile introdurre il coefficiente di Seebeck relativo. Consideriamo una coppia di fili rispettivamente A e B, che formano una termocoppia tra le temperature T_1 e T_1 . Si ha una f.e.m. pari a:



$$E = \int_{T_1}^{T_2} S_A(T)dT - \int_{T_1}^{T_2} S_B(T)dT = \int_{T_1}^{T_2} [S_A(T) - S_B(T)]dT = \int_{T_1}^{T_2} S_{AB}(T)dT$$

Dove $S_{AB} = S_A - S_B$ è il coefficiente di Seebeck relativo. I coefficienti di Seebeck sono proprietà intrinseche del singolo materiale.

Dalla formula riportata sopra si può notare che se A e B fossero due metalli identici , il coefficiente di Seebeck relativo sarebbe nullo e non ci sarebbe nessuna fem ai capi di A e B, da qui la necessità di avere due metalli diversi



$$V = \alpha(T - T_0)$$

La risposta del voltmetro è proporzionale (α) alla differenza di temperatura tra la temperatura incognita T e la temperatura di riferimento T_0,

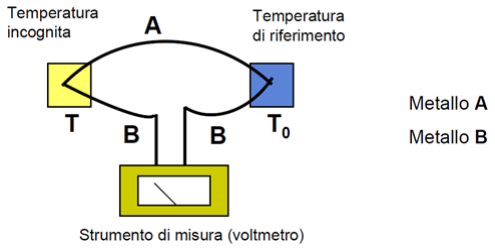
Si opera in modo che la temperatura del giunto freddo sia mantenuta ad una temperatura nota, ad esempio un bagno di acqua e ghiaccio in equilibrio termico a $0\ °C$. Il problema è che queste condizioni devono essere mantenute costanti; ciò rende questo metodo poco pratico per l'utilizzo del termometro.

Tuttavia la natura dell'effetto Seebeck contiene alcuni principi molto utili per la realizzazione di un termometro basato su questo effetto, che permettono anche di compensare l'eventuale variazione della temperatura di riferimento.

Legge delle temperature successive: *data una termocoppia AB e tre* temperature T_1, T_2 e T_0, si ha la seguente relazione:

$$E(T_1 - T_0) = E(T_1 - T_2) + E(T_2 - T_0)$$

Termometri a termocoppia



$$\int_{T_0}^{T_1} S_A(T)dT + \int_{T_1}^{T_2} S_B(T)dT + \int_{T_2}^{T_0} S_B(T)dT = \int_{T_0}^{T_1} S_A(T)dT - \int_{T_0}^{T_2} S_B(T)dT - \int_{T_2}^{T_1} S_B(T)dT = \int_{T_0}^{T_1} [S_A(T) - S_B(T)]dT$$

$E(T_1 - T_0)$: è la tensione che si vorrebbe misurare con il giunto di riferimento a $0\ °C$. Dalla sua conoscenza, tramite tabelle di calibrazione, si ricava la temperatura T_1 che si vuole misurare.

$E(T_1 - T_2)$: è la tensione che misura effettivamente la termocoppia con una giunzione alla temperatura T_1 (che può essere anche di $1000\ °C$), mentre l'altra giunzione si trova a temperatura T_2; tipicamente si tratta della temperatura ambiente.

$E(T_2 - T_0)$: è la tensione di compensazione per riportare la tensione misurata dalla termocoppia a quella nominale con il giunto di riferimento a $0\ °C$. Essa viene generata con un circuito contenente una sorgente di tensione, una combinazione di resistori fissi ed un misuratore della temperatura ambiente T_2, ad esempio una resistore sensibile alla temperatura o un termistore. Il vantaggio è che, ad esempio, con la termocoppia si misura la temperatura elevata, mentre la temperatura ambiente si misura con un dispositivo più semplice.

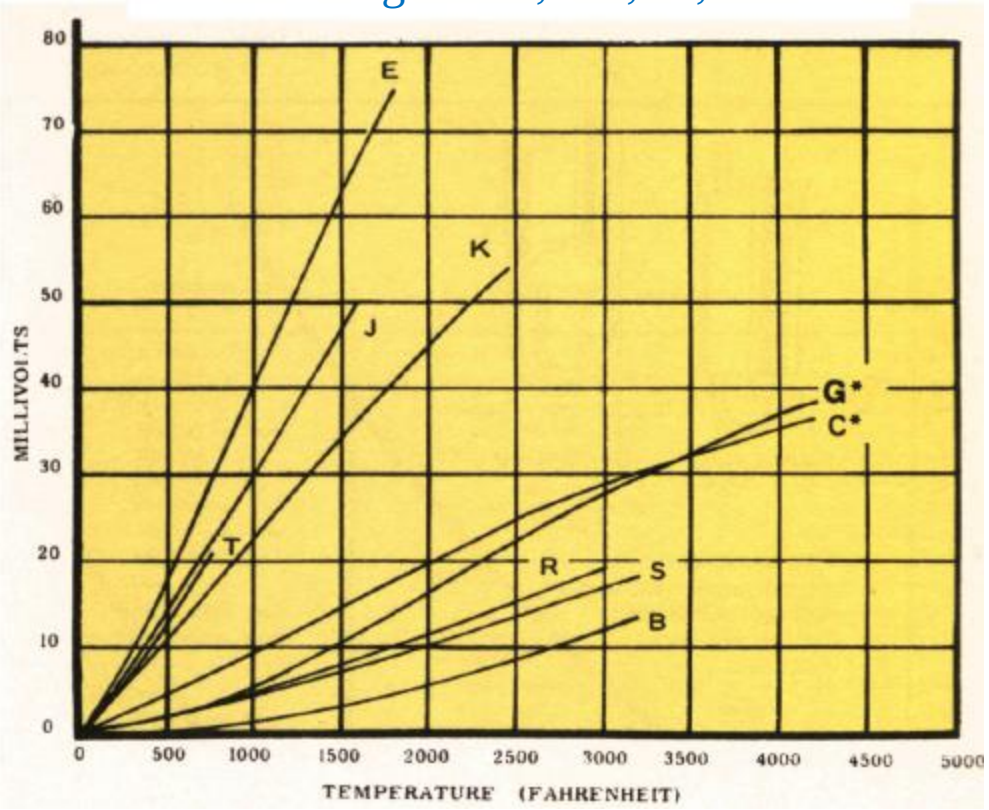
I vantaggi del termometro a termocoppia sono: massa trascurabile (prontezza), facilità di accoppiamento termico, piccola conducibilità termica (purché si usino fili sufficientemente sottili e lunghi), basso costo, possibilità di interfacciamento con dispositivi di controllo.

Svantaggi: non-linearità e scarsa sensibilità.

L'intervallo utile è all'incirca da 10 K a 2000 K. La precisione è limitata principalmente dal sistema di lettura della f.e.m. (praticamente inferiore a 0.1 K). La sensibilità dipende dai materiali usati nei vari tipi di metalli della termocoppia. Ad esempio con la coppia rame-constantana (40%Cu-60%Ni) si misura una forza elettromotrice di 0,42mV/°C

Termocoppie: simboli ANSI

Costantana: lega di Cu e Ni (60-40)
Chromel: lega di Ni e Cr (90-10)
Alumel: lega di Ni, Mn, Al, Si



Simbolo	Materiali	Intervallo (°C)	Vmax (mV)
S	Pt-10%Rh/Pt	-50/1760	18
R	Pt-13%Rh/Pt	-50/1650	19
B	Pt30%Rh/Pt6%Rh	0/1820	14
E	Chromel/Costantana	-270/1000	75
J	Fe/Costantana	-210/1200	50
K	Chromel/Alumel	-270/1370	54
T	Cu/Costantana	-270/400	21

K-type

****

This section contains coefficients for type K thermocouples for the two subranges of temperature listed below. The coefficients are in units of °C and mV and are listed in the order of constant term up to the highest order. The equation below 0 °C is of the form

E = sum(i=0 to n) c_i t^i.

The equation above 0 °C is of the form

E = sum(i=0 to n) c_i t^i + a0 exp(a1 (t - a2)^2).

Temperature Range (°C)

-270.000 to 0.000

0.000 to 1372.000

****

name: reference function on ITS-90

type: K

temperature units: °C

emf units: mV

range: -270.000, 0.000, 10

0.000000000000E+00

0.394501280250E-01

0.236223735980E-04

-0.328589067840E-06

-0.499048287770E-08

-0.675090591730E-10

-0.574103274280E-12

-0.310888728940E-14

-0.104516093650E-16

-0.198892668780E-19

-0.163226974860E-22

range: 0.000, 1372.000, 9

-0.176004136860E-01

0.389212049750E-01

0.185587700320E-04

-0.994575928740E-07

0.318409457190E-09

-0.560728448890E-12

0.560750590590E-15

-0.320207200030E-18

0.971511471520E-22

-0.121047212750E-25

exponential:

a0 = 0.118597600000E+00

a1 = -0.118343200000E-03

a2 = 0.126968600000E+03

$$E(mV) = \sum_{m=0}^{10} c_m (t)^m$$

K-type

****

This section contains coefficients of approximate inverse functions for type K thermocouples for the subranges of temperature and voltage listed below. The range of errors of the approximate inverse function for each subrange is also given.

The coefficients are in units of °C and mV and are listed in the order of constant term up to the highest order. The equation is of the form

t_90 = d_0 + d_1*E + d_2*E^2 + ... + d_n*E^n,

where E is in mV and t_90 is in °C.

Temperature range (°C)	Voltage range (mV)	Error range (° C)
-200. to 0.	-5.891 to 0.000	-0.02 to 0.04
0. to 500.	0.000 to 20.644	-0.05 to 0.04
500. to 1372.	20.644 to 54.886	-0.05 to 0.06

****

$$t(°\mathrm{C}) = \sum_{m=0}^{9} d_m (E)^m$$

Inverse coefficients for type K:

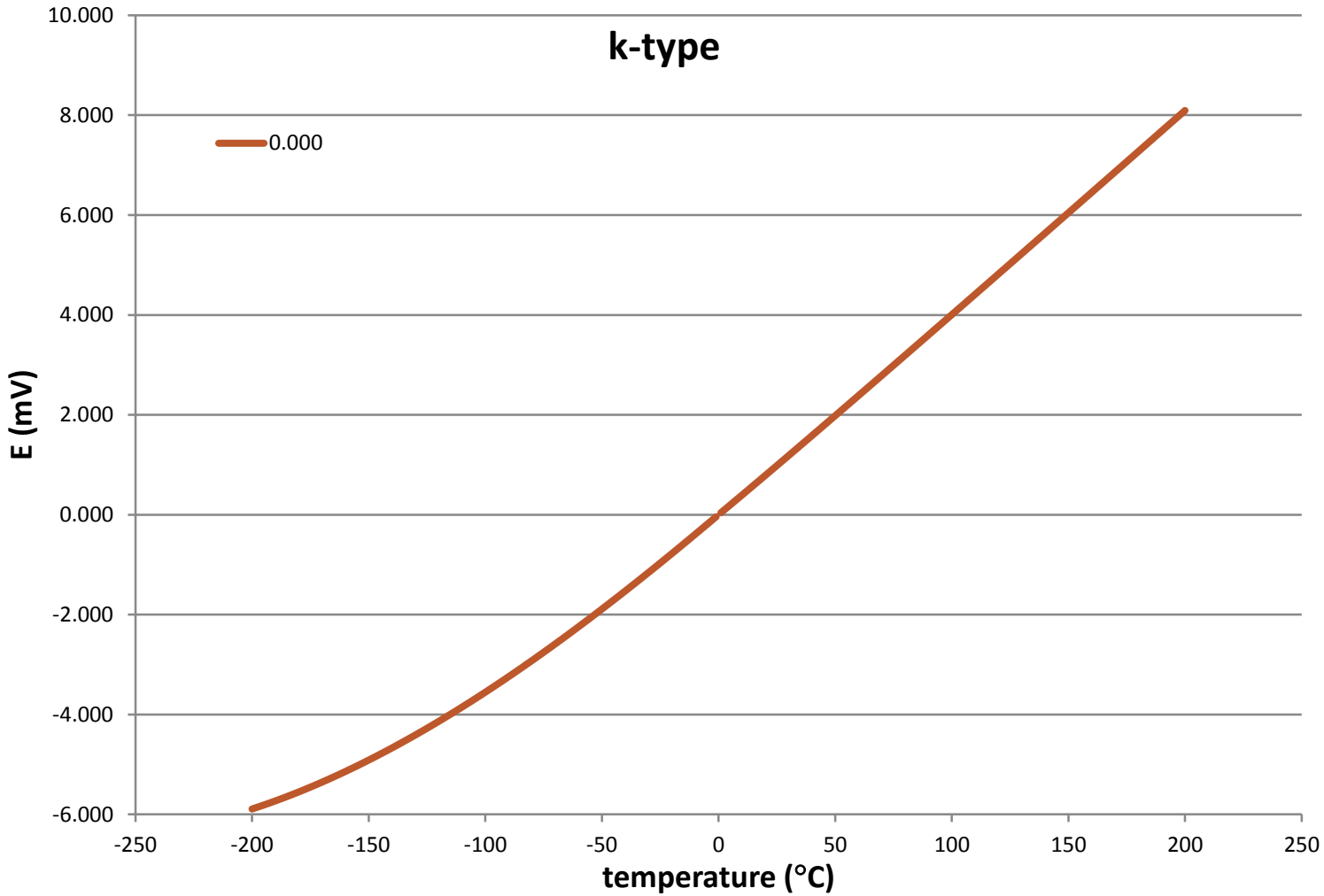
Temperature	-200.	0.	500.
Range:	0.	500.	1372.
Voltage	-5.891	0.000	20.644
Range:	0.000	20.644	54.886

0.0000000E+00	0.000000E+00	-1.318058E+02
2.5173462E+01	2.508355E+01	4.830222E+01
-1.1662878E+00	7.860106E-02	-1.646031E+00
-1.0833638E+00	-2.503131E-01	5.464731E-02
-8.9773540E-01	8.315270E-02	-9.650715E-04
-3.7342377E-01	-1.228034E-02	8.802193E-06
-8.6632643E-02	9.804036E-04	-3.110810E-08
-1.0450598E-02	-4.413030E-05	0.000000E+00
-5.1920577E-04	1.057734E-06	0.000000E+00
0.0000000E+00	-1.052755E-08	0.000000E+00

Error	-0.02	-0.05	-0.05
Range:	0.04	0.04	0.06

ITS-90 specs K-type

http://srdata.nist.gov/its90/main/



SPER
SCIENTIFIC
84
POWER
THERMOMETER

Termometri a resistenza

Questi termometri si basano sul fenomeno fisico della variazione della resistenza R (ovvero della resistività ρ) di un conduttore metallico con la temperatura.

Per molti metalli, in campi di temperature limitate, può essere assunta una variazione di R con la temperatura, del tipo:

$$R(T) = R_0[1 + \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2 + \gamma(T - T_0)^3] \qquad R(T) = \rho(T)\frac{L}{A}$$

essendo R_0 la resistenza a $0\ °C$ e α il coefficiente lineare di variazione di resistenza in funzione della temperatura del materiale considerato (β e γ trascurabili per piccole variazioni di temperatura). Vale $\alpha = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{dR}{dT}$.

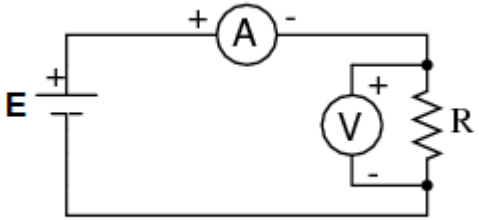
La misura della temperatura si riduce così ad una misura di resistenza, che può essere fatta con il metodo voltamperometrico oppure con il ponte di Wheatstone. In ogni caso è necessario far circolare una corrente sulla resistenza per permettere la misura della tensione.

Pregi: idoneo al funzionamento in ambienti ostili, linearità, dimensioni anche molto ridotte, velocità di risposta, costo contenuto.

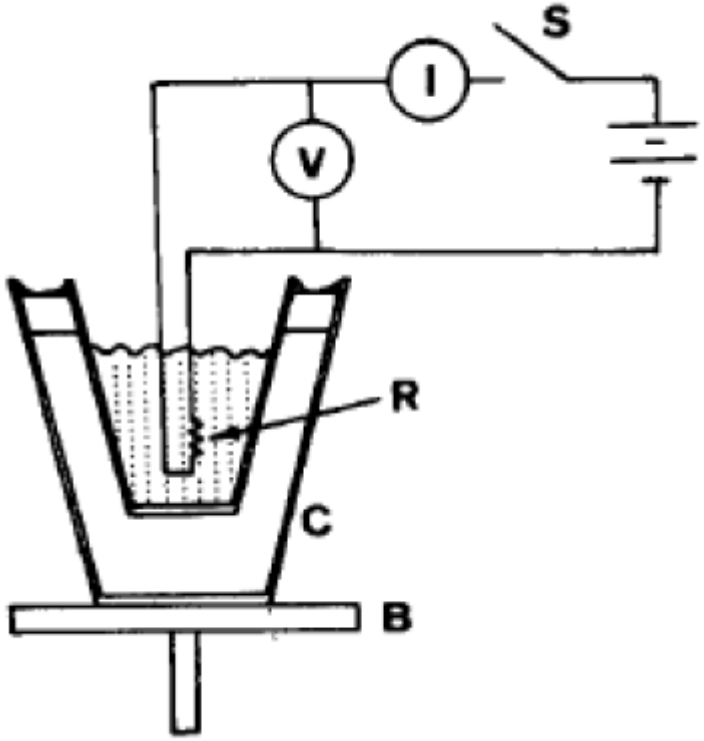
Difetti: richiede circuito di alimentazione. Temperatura massima più bassa di quella di una termocoppia. La sensibilità è limitata dal riscaldamento della resistenza per effetto Joule.

Il platino è il metallo più usato per questo tipo di termometri, perché un filo di platino può essere prodotto con un estremo grado di purezza. In genere si usa un filo con una resistenza di $100\ \Omega$ a $0\ °C$ con $\alpha = 0.392\ \Omega/°C$. Il campo di applicazione è $-200 \div 850\ °C$ e presenta un'ottima linearità.

Voltamperometro



$$V = Ri$$



Ponte di Wheatstone

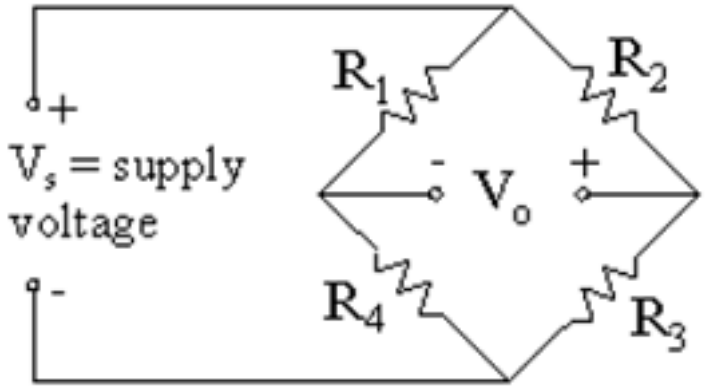
È un circuito costituito da quattro resistori (R_1, R_2, R_3, R_4) alimentato da una tensione V_s

Lo strumento che misura V_0 ha impedenza infinita

Ci sono due partitori di tensione e vale $V_0 = V_s\left(\frac{R_3}{R_2+R_3} - \frac{R_4}{R_1+R_4}\right)$

Il ponte si dice bilanciato se $0 = V_s \frac{R_3R_1 - R_4R_2}{(R_2+R_3)(R_1+R_4)}$

Risulta allora $R_3R_1 = R_4R_2$, ovvero $\frac{R_1}{R_2} = \frac{R_4}{R_3}$



TERMOMETRI A RESISTENZA DI PLATINO (Pt)

Lo standard utilizzato da TE.MA. per la costruzione dei termometri a resistenza di platino è riferito alla norma internazionale IEC 751; a richiesta è possibile fornire elementi sensibili conformi ad altri standard quali ad esempio JIS C 1604 ecc. Secondo lo standard IEC 751 per la costruzione dei termometri a resistenza è previsto l'utilizzo di platino con coefficiente di temperatura *alfa* = 3,85x10-3 La normativa IEC 751 prevede termoresistenze con valore nominale a 0 °C (Ro) compreso tra 5 e 1000 ohm; tuttavia i valori più comunemente utilizzati sono 100 ohm, 500 ohm e 1000 ohm. La relazione che lega la resistenza alla temperatura t° (Rt) e la resistenza a 0° (Ro) è la seguente:

Nel campo -200°C / 0 °C

$$Rt = Ro\ [\ 1+At+Bt^2+C\ (\ t-100\ )\ t^3\ ]$$

Nel campo 0 °C / 850 °C

$$Rt = Ro\ (\ 1+At+Bt^2\ )$$

Dove i coefficienti A, B e C valgono:

$A = 3{,}9083 \times 10^{-3}$

$B = -5{,}775 \times 10^{-7}$

$C = -4{,}183 \times 10^{-12}$

Le classi di precisione dei termometri a resistenza di platino sono riferite alla temperatura e sono così normalizzati:

Classe A = 0,15+0,002 | t | (°C)

Classe B = 0,3+0,005 | t | (°C)

PT-102

PT-103

PT-111

Termistori

I termistori sono costituiti da materiali semiconduttori aventi una conducibilità, di natura elettronica, che aumenta con la temperatura. Sono pertanto elementi termosensibili che possono essere utilizzati per misure di temperatura.

Mentre nei metalli la conducibilità elettrica, e quindi la corrente, diminuisce in ogni caso con la temperatura, nei semiconduttori è possibile ottenere un comportamento opposto con la resistenza che diminuisce, e quindi la corrente che aumenta, con la temperatura. Infatti, mentre nei conduttori gli unici meccanismi che intervengono nel trasporto sono le vibrazioni termiche del materiale, nei semiconduttori l'incremento di temperatura incentiva il salto di elettroni dalla banda di valenza a quella di conduzione e quindi un incremento della conducibilità.

I termistori si possono classificare in:

NTC (Negative Temperature Coefficient) (resistenza che decresce con l'aumentare della temperatura);

PTC (Positive Temperature Coefficient) (resistenza che cresce con l'aumentare della temperatura).

Semiconduttori pesantemente drogati presentano in questo senso caratteristiche analoghe a quelle dei conduttori in quanto, a basse temperature, i meccanismi di generazione sono in qualche modo "coperti" dall'enorme quantità di portatori disponibili; rispetto alle termoresistenze, è tuttavia possibile ottenere con i termistori sensibilità molto migliori.

I termistori comuni vengono utilizzati in un intervallo $-100 \div 400\ °C$.

Termistori

La resistenza dei termistori NTC decresce con la temperatura, ed è rappresentabile in generale dalla formula:

$$R = a \cdot e^{b/T}$$

dove R è la resistenza alla temperatura $T(K)$; a è la costante caratteristica della forma e della dimensione del termistore; b è la costante caratteristica del materiale costituente il termistore.

Quando sia nota R_0 ad una temperatura T_0 si può eliminare la costante a dalla formula precedente:

$$a = R_0 \cdot e^{-\left(b/T_0\right)} \qquad R = R_0 \cdot e^{b\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)}$$

Il coefficiente di temperatura α è pari a:

$$\alpha = \frac{1}{R_0} \cdot \frac{dR}{dT} = -\frac{b}{T^2}$$

I termistori vengono utilizzati in termometria per la grande sensibilità, l'elevata resistenza e le piccole dimensioni.

I termistori comuni vengono utilizzati in un intervallo $-100 \div 400\ °C$.

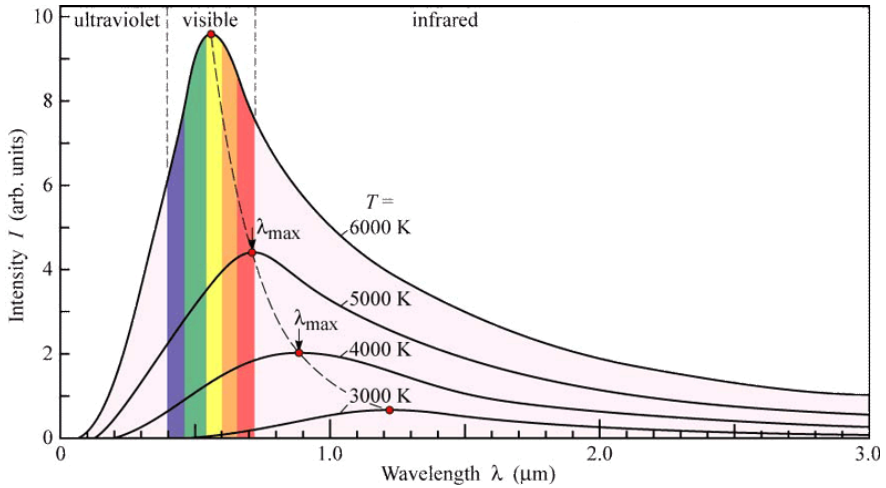
NTC
5D-20
NTC
16D-15
NTC
2.5D-11
KLJ electronic

Pirometri

Il pirometro è un dispositivo che permette di eseguire misure di temperatura utilizzando l'energia raggiante emessa dal corpo in esame che è proporzionale alla quarta potenza della temperatura del corpo ($W \propto T^4$).

Il pirometro risulta particolarmente adatto per la misura delle alte temperature, poiché evita il contatto diretto tra corpo caldo ed elemento sensibile dell'apparecchio misuratore.

La potenza totale emessa per unità di superficie (l'intensità) è data dalla legge di Stefan-Boltzmann $I = \sigma T^4$ con $\sigma = 5{,}67 \times 10^{-8}\ W/(m^2 K^4)$ costante di Stefan-Boltzmann.



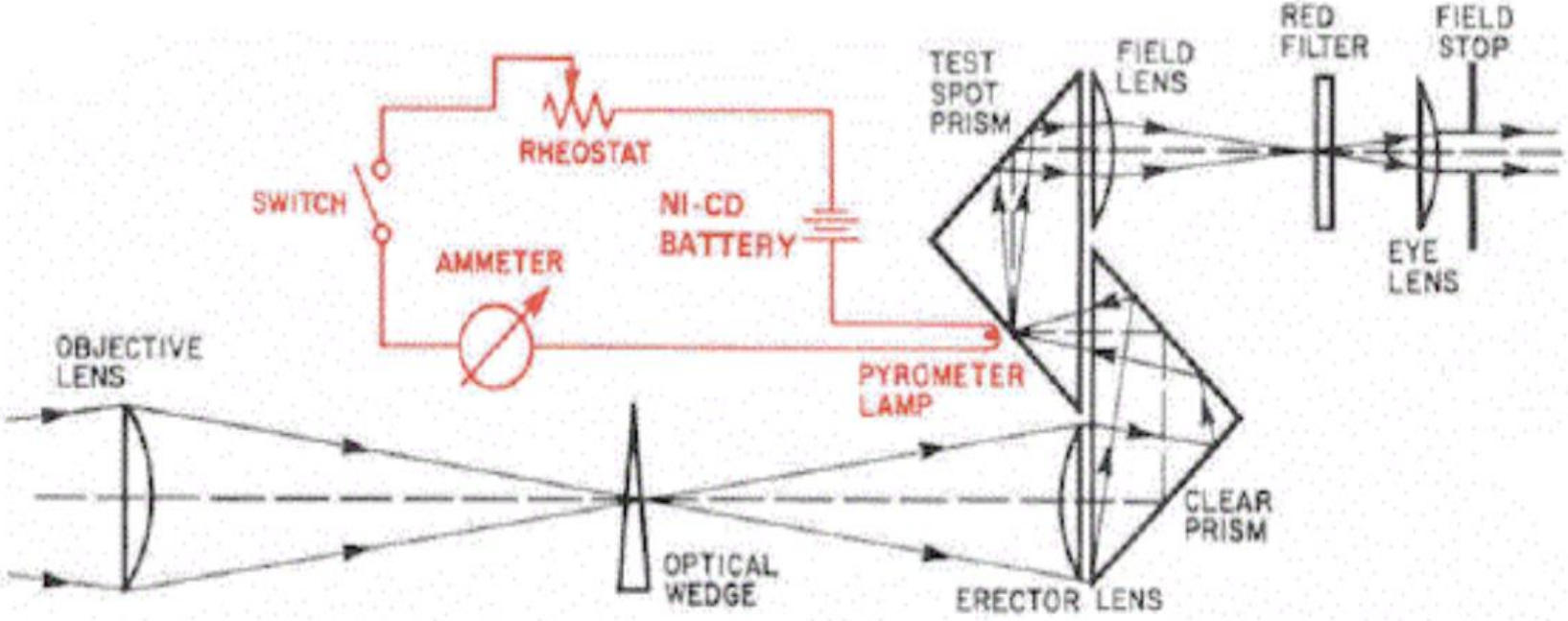
$$I(\lambda, T) = \frac{4\pi^2 \hbar c^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{2\pi\hbar c/\lambda k T - 1}}$$

Pirometri

Pirometri a radiazione totale: quando si vogliano rilevare temperature relativamente basse, anche temperature dell'ordine della temperatura ambiente, è conveniente far riferimento non a una (o due) lunghezze d'onda , ma a tutta la banda di lunghezze d'onda in cui si hanno valori apprezzabili della radiazione. Il principio di funzionamento di un pirometro a radiazione totale è quello di convogliare su un sensore di radiazione, tramite un sistema di lenti o specchi, la potenza radiante proveniente da una sorgente di radiazione. Il sensore varia con il campo di misura e con l'impiego e può essere del tipo fotocellula, termistore, coppia termoelettrica, termometro elettrico a resistenza, etc…

Pirometri ottici o a radiazione parziale: questi pirometri utilizzano le radiazioni visibili di una certa banda ristretta quanto più possibile. La temperatura viene in genere determinata mediante il confronto fatto da un osservatore tra la radiazione del corpo in esame e la radiazione conosciuta proveniente da un'altra sorgente ausiliaria di riferimento, come per esempio un filamento di tungsteno. L'apparecchio contiene un filtro rosso, in modo che il confronto avvenga alla lunghezza d'onda di $0.65\ \mu m$.

In alcuni tipi si varia la radiazione dell'elemento di confronto regolandone la corrente di alimentazione, in altri la radiazione del corpo in esame viene eguagliata a quella della sorgente ausiliaria con un filtro assorbente graduato. In genere, il filamento che la corrente di alimentazione rende luminoso scompare sullo sfondo illuminato dalla radiazione in esame quando viene raggiunta l'uguaglianza della gradazione del colore corrispondente alle temperature (pirometro a filamento evanescente). Il filtro o il misuratore della corrente di alimentazione sono direttamente tarati in gradi.


RHEOSTAT
SWITCH
NI-CD
BATTERY
AMMETER
TEST
SPOT
PRISM
FIELD
LENS
RED
FILTER
FIELD
STOP
EYE
LENS
OBJECTIVE
LENS
PYROMETER
LAMP
CLEAR
PRISM
OPTICAL
WEDGE
ERECTOR LENS

Calorimetria

Trasmissione del calore

Capacità termica

Calore specifico

Calore latente

Passaggi di stato

Calorimetri

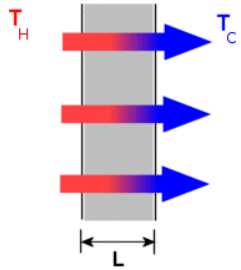
Meccanismi di scambio di Q

- Irraggiamento

$$\frac{dW}{dS} = \varepsilon\sigma T^4 \quad \text{con} \quad \sigma = 5.67 \times 10^{-8}\ \mathrm{J}\, m^{-2}\, K^{-4}\, s^{-1}$$

Dove ε è l'emissività $\varepsilon = W/W_n$

$$dQ \propto \varepsilon_1 \varepsilon_2 (T_2^4 - T_1^4) dt$$



- Conduzione

$$dQ = \delta(T_2 - T_1)dt = k\frac{S}{L}(T_2 - T_1)dt$$

dove k è la conducibilità termica specifica

- Convezione
  - ha luogo quando almeno uno dei due corpi che si scambiano calore è un fluido. Condizione necessaria perché il fenomeno avvenga è che il fluido sia posto, o possa porsi, in moto relativo rispetto all'altro corpo con cui scambia calore.

$$\frac{d\rho}{dt} + \nabla(\rho\vec{u}) = 0 \qquad \rho\frac{D\vec{u}}{Dt} = -\rho\vec{\nabla}(gz) + \vec{\nabla}p + \mu\left[\nabla^2\vec{u} + \frac{1}{3}\vec{\nabla}(\vec{\nabla}\cdot\vec{u})\right] \qquad \frac{DT}{Dt} = \mathcal{D}_Q\nabla^2 T$$

Dove ρ è la densità del fluido, $\vec{u}$ è il vettore velocità del fluido, g è l'accelerazione di gravità e $\mathcal{D}_Q$ è la diffusività termica del fluido in questione

Capacità termica

Lo scambio di calore di un oggetto con l'ambiente circostante provoca una variazione della sua temperatura:

- calore assorbito $\Rightarrow$ T aumenta
- calore ceduto $\Rightarrow$ T diminuisce

Vale la relazione:

$$Q = C(T_f - T_i)$$

Q – calore scambiato

T_f – temperatura finale

T_i – temperatura iniziale

$\boldsymbol{C}$ – **capacità termica**

La capacità termica è una grandezza estensiva (dipende dalle dimensioni del sistema) e si misura in J/K oppure in calorie/K

La capacità termica di un corpo si determina misurando il calore fornito al corpo e la sua variazione di temperatura:

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

Calore specifico

A partire dalla capacità termica si può ricavare una grandezza intensiva che caratterizzi materiale: **il calore specifico**.

Questo si ottiene dividendo la capacità termica per la massa del corpo $\boldsymbol{c} = \boldsymbol{C}/\boldsymbol{m}$ [il calore specifico può essere funzione della temperatura]

Allora si ha:

$$Q = c\, m(T_f - T_i)$$

Calore specifico molare

Se si divide la capacità termica per il numero di moli di un corpo, si ha il calore specifico molare.

- 1 mole $= 6.02214129(27) \times 10^{23}$ unità [numero di Avogadro N_A]
- 1 mole di gas $= 6.02214129(27) \times 10^{23}$ molecole
- $\boldsymbol{c_m} = \boldsymbol{C}/\,\boldsymbol{n}$ dove n è il numero di moli

Nel caso dei gas occorre specificare la modalità con cui viene fornito il calore: ad esempio a volume costante o a pressione costante. I calori specifici (molari) sono diversi nei due casi.

Definizione di caloria

Prima che ci si rendesse conto che il calore è energia trasferita, il calore veniva misurato in funzione della sua capacità di innalzare la temperatura dell'acqua.

La caloria (cal) è la quantità di calore che occorre fornire ad 1 g di acqua (a pressione atmosferica) per innalzare la sua temperatura da 14.5 a $15.5\ °C$.

La kilocaloria (oppure grande caloria) corrisponde a 1000 (piccole) calorie. Il contenuto energetico dei cibi si misura in kilocalorie.

Dato che il calore è un trasferimento di energia, la sua unità di misura nel S.I. è il joule. L'equivalenza tra joule e calorie è stata determinata da Joule e vale:

1 cal = 4.186 J

1 J = 0.2389 cal

Calore latente

Non sempre ad un assorbimento di calore da parte di un solido o di un liquido corrisponde un aumento di temperatura.

A volte la sostanza può passare da una fase (stato) ad un'altra. Solido – liquido (fusione) liquido – gassoso (vaporizzazione) solido – gassoso (sublimazione) e viceversa liquido – solido (solidificazione) gassoso – liquido (liquefazione o condensazione) gassoso – solido (brinamento o deposizione).

La quantità di calore che deve essere fornita per massa unitaria si chiama calore latente λ, con λ_v – calore latente di vaporizzazione e λ_f – calore latente di fusione.

$$Q = \lambda m$$

Togliendo calore alla sostanza avviene il passaggio inverso. Ad una data pressione i passaggi di stato avvengono ad una temperatura fissata. Nel caso dell'acqua, ad 1 atm:

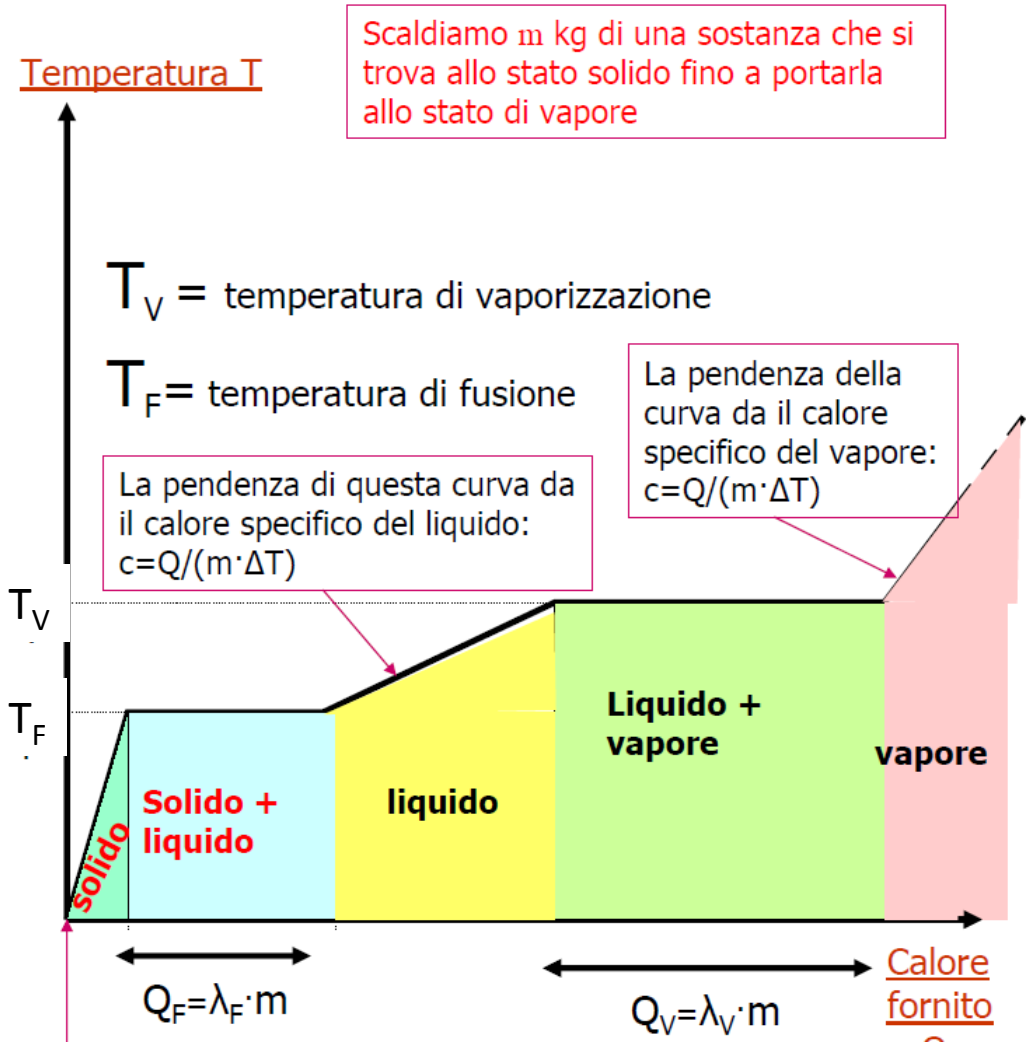
Fusione	$T = 0\ °C$:	$\lambda_f = 79.7\ cal\ g^{-1} = 6.01\ kJ\ mol^{-1} = 333\ kJ\ kg^{-1}$
Vaporizzazione	$T = 100\ °C$;	$\lambda_v = 539\ cal\ g^{-1} = 40.7\ kJ\ mol^{-1} = 2.26\ MJ\ kg^{-1}$

N.B. I passaggi di stato sono trasformazioni reversibili

Passaggi di stato

La pendenza della curva fornisce il calore specifico del solido

$$c = Q/(m\,\Delta T)$$



Calorimetri

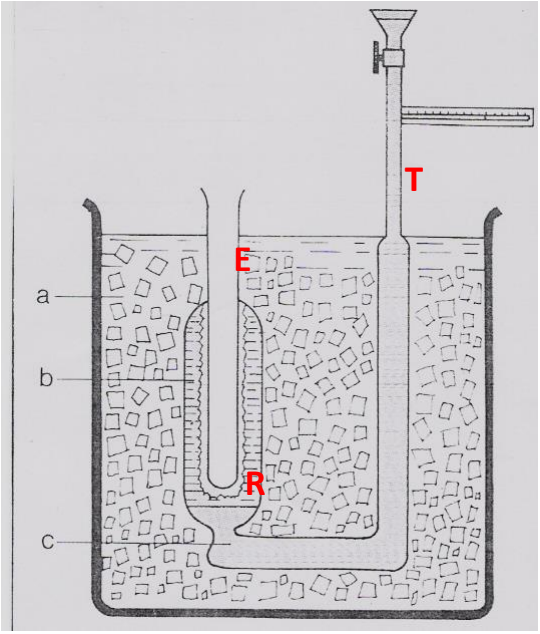
Le misure di quantità di calore ricorrono sia in ricerche intese a determinare i valori dei calori latenti di fusione, di evaporazione, ecc.., sia nella determinazione dei calori specifici delle sostanze.

Gli apparecchi adatti a questi scopi sono molto numerosi e spesso appositamente progettati per particolari necessità, ma possono essere suddivisi, almeno grossolanamente nelle due seguenti categorie:

- Calorimetri il cui funzionamento si basa sulla conoscenza del calore latente in gioco in un determinato cambiamento di stato. In essi non sono essenziali misure di temperatura; dei due sistemi che si scambiano calore almeno uno è a temperatura costante. La misura della quantità di calore si fa misurando la quantità di sostanza che ha cambiato stato (ad es. il calorimetro di Bunsen).
- Calorimetri nei quali sono essenziali delle misure di temperatura. Fanno parte di questa categoria i cosiddetti calorimetri delle mescolanze (o di Regnault), nei quali la quantità di calore scambiata fra due corpi può essere determinata attraverso la conoscenza della capacità termica di uno di essi e la misura di temperature.

Naturalmente il funzionamento di tutti i calorimetri è sempre fortemente compromesso dalla possibilità di scambi di calore con l'esterno, sia per conduzione che per irraggiamento. Questa dispersione di calore è particolarmente sentita negli apparecchi del gruppo B. Al fine di minimizzare gli scambi di calore si seguono particolari tecniche costruttive del calorimetro, quali ad esempio recipienti con intercapedine, pareti riflettenti e uso di materiali con bassa conducibilità termica.

Calorimetro di Bunsen

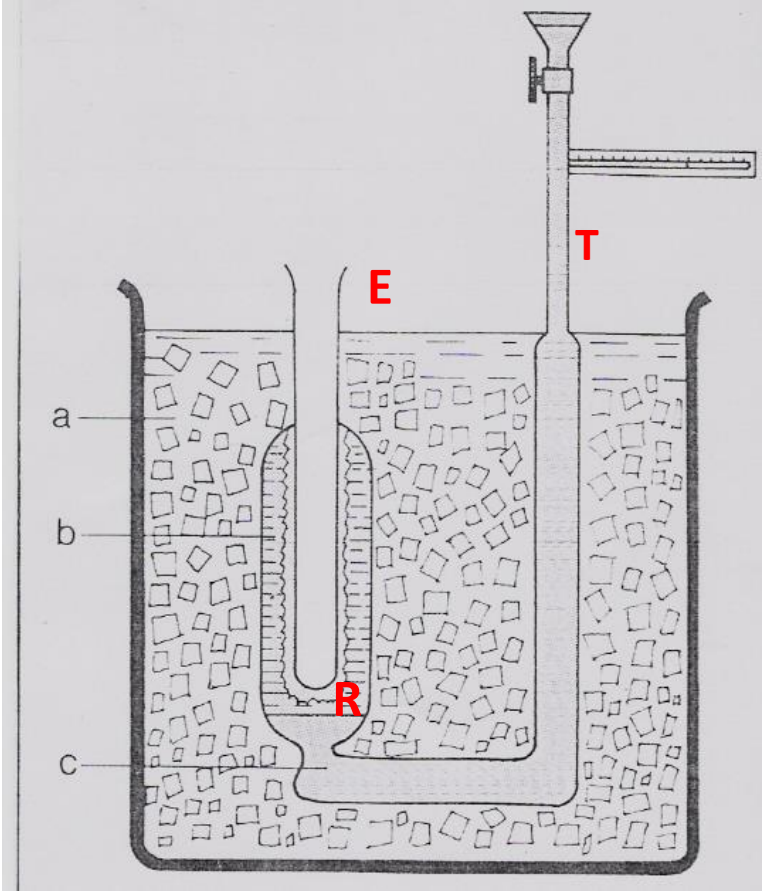


a) ghiaccio fondente
b) miscela frigorifera
c) mercurio

Questo dispositivo è formato da un'ampolla **R a cui è saldata una** provetta **E. L'ampolla, contenente** acqua, è in comunicazione con un capillare **T a mezzo di un condotto** pieno di mercurio. Facendo evaporare un po' di etere nella provetta, intorno ad essa si forma uno strato di ghiaccio a causa del raffreddamento dovuto all'evaporazione. Il calorimetro è pronto e viene immerso in un recipiente ben isolato contenente ghiaccio fondente, in modo che tutto il dispositivo si porti a $0\ °C$

Se si immerge un corpo caldo nella provetta, si nota che una parte del ghiaccio fonde a causa del calore cedutagli dal corpo. Nella fusione del ghiaccio si ha una diminuzione di volume del sistema ghiaccio-acqua contenuta nell'ampolla e di conseguenza il mercurio del capillare indietreggia verso sinistra. Sul capillare sono segnate alcune divisioni ugualmente distanziate. Il numero di divisioni di cui arretra il mercurio è proporzionale alla massa di ghiaccio fusa, proporzionale alla quantità di calore cedutagli dal corpo immerso nella provetta.

Calorimetro di Bunsen



Nel caso di una massa m liquefatta la variazione di volume è data da:

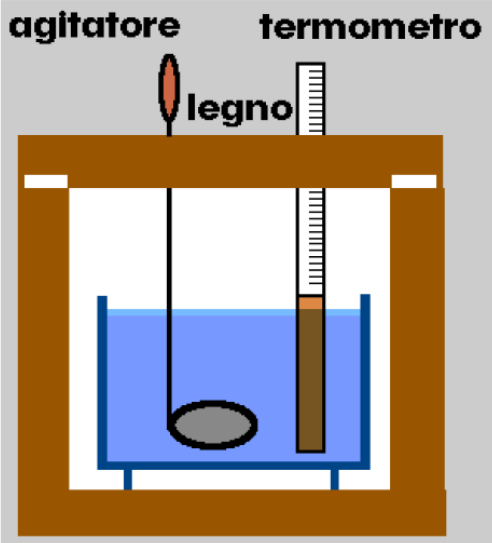
$$\Delta V = m\left(\frac{1}{\rho_g} - \frac{1}{\rho_a}\right) = Ah$$

essendo $\rho_g = 917\ kg\ m^{-3}$ la densità dei ghiaccio e $\rho_a = 999.8\ kg\ m^{-3}$ la densità dell'acqua a $T = 273.15\ K$. La quantità di calore ΔQ che ha prodotto la variazione di volume ΔV è pertanto data da:

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

$\lambda_f = 79.7\ cal\ g^{-1}$ il calore latente di fusione del ghiaccio

Calorimetro delle mescolanze



Il calorimetro di Regnault o delle mescolanze è costituito da un vaso calorimetrico, circondato da pareti adiabatiche realizzate con materiale con bassa conducibilità termica (ad esempio legno o materiale plastico) e con le pareti riflettenti, in modo da minimizzare la perdita di calore per irraggiamento. Nel vaso calorimetrico è contenuta una certa quantità di liquido, di solito acqua, in cui sono immersi il bulbo di un termometro molto sensibile ed un agitatore. Il termometro è destinato a misurare solo differenze di temperatura e pertanto non è necessario conoscere con grande cura il valore effettivo delle temperature

Con questo dispositivo si possono misurare delle quantità di calore; infatti sia $\boldsymbol{C}$ **la capacità termica di liquido e vaso** calorimetrico e di termometro e agitatore, $\boldsymbol{Q}$ **una quantità di calore incognita** somministrata al calorimetro e $\boldsymbol{\Delta T}$ **la variazione di temperatura** ad essa collegata da $\boldsymbol{Q = C\,\Delta T}$.
Mediante tale relazione posso quindi calcolare la capacità termica $\boldsymbol{C}$**, somministrando al calorimetro** una **quantità di calore nota** e misurando il corrispondente salto di temperatura. Si usa spesso dividere la capacità termica $\boldsymbol{C}$ **del calorimetro in due** termini:

$\boldsymbol{C_a = m_a\, c_a}$ **[capacità termica della massa di acqua nel calorimetro]**

$\boldsymbol{C_a = m^*\, c_a}$ **[capacità termica del resto del calorimetro]**

$\boldsymbol{c_a}$ **è il calore specifico dell'acqua e** $\boldsymbol{m^*}$ **è detto equivalente in acqua del calorimetro**

Misura del calore specifico di un solido e del calore latente di fusione del ghiaccio

Costante di tempo del calorimetro

Il calorimetro delle mescolanze non può considerarsi un sistema termicamente isolato dall'ambiente esterno. La legge che regola gli scambi di calore con quest'ultimo può essere scritta, con buona approssimazione e per temperature del calorimetro non molto diverse da quelle dell'ambiente nella forma seguente:

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

in cui la costante δ può essere considerata come "conducibilità" delle pareti del calorimetro per conduzione, convezione e irraggiamento e tiene conto inoltre dell'evaporazione del liquido.

Ne segue che la temperatura del sistema calorimetrico, varia secondo la legge esponenziale:

$$T(t) = T_A + (T_0 - T_A)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

dove τ è la costante di tempo del calorimetro e T_A la temperatura ambiente (in questo caso inferiore alla temperatura all'interno del calorimetro .

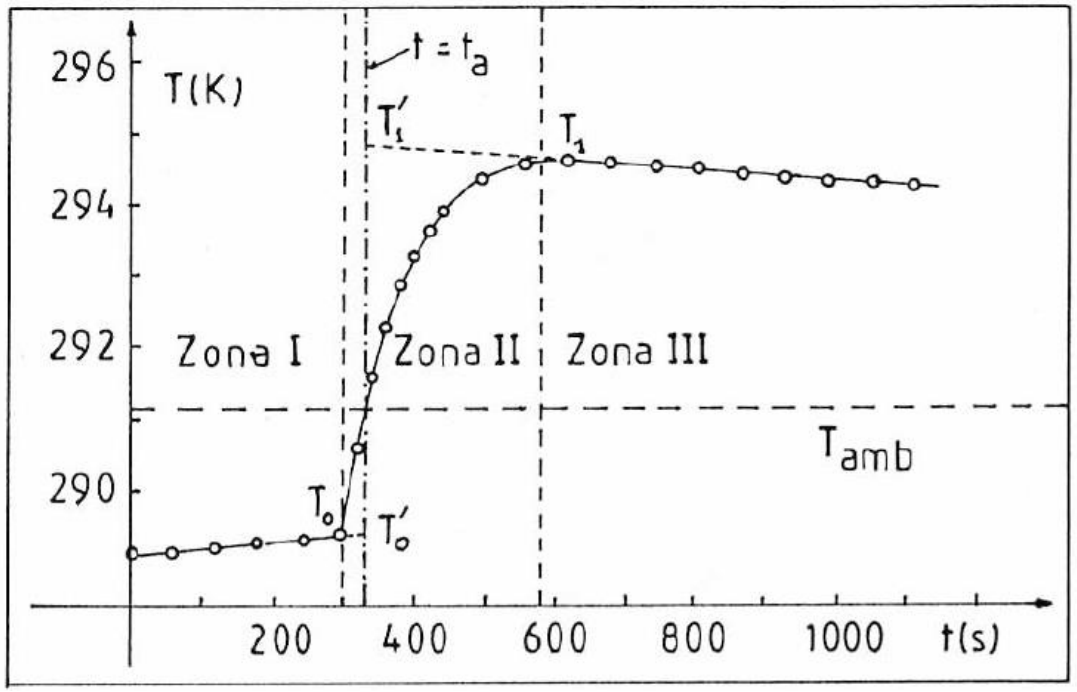
Per intervalli di tempo piccoli rispetto a τ, si può fare un'espansione al prim'ordine e quindi si ha un andamento lineare della temperatura in funzione del tempo. Mediante una serie di misurazioni è possibile valutare la costante di tempo τ (o il suo limite inferiore) e decidere di conseguenza se tenere conto o meno della perdita di calore verso l'esterno durante una misurazione, a seconda della durata di quest'ultima.

Scambio termico con l'ambiente

I. Deriva termica del calorimetro prima dell' immissione del corpo

II. Immissione del corpo nel bagno e conseguente trasmissione del calore tra l'uno e l'altro

III. Deriva termica del calorimetro dopo l' immissione del corpo



Equivalenza in acqua

Riprendiamo in esame la relazione $Q = C\ \Delta T$ per una valutazione degli elementi che concorrono alla individuazione della capacità termica C del sistema calorimetrico.

Il sistema descritto è costituito da:

- Una massa nota m_a di acqua, di calore specifico noto c_a, per cui la capacità termica è $C_a = c_a\ m_a$
- un insieme di altri corpi (parte immersa del termometro, parte immersa dell'agitatore, parete del thermos a contatto con l'acqua) di masse e calori specifici incogniti, che si suppongono tutti in equilibrio termico fra loro e con l'acqua all'atto di ogni lettura di temperatura. Sia C_c la capacità termica di quest'insieme di corpi (somma delle singole capacità), che chiameremo capacità termica del calorimetro. La sua conoscenza è necessaria per la misura di Q in quanto $C = C_a + C_c$

Un modo per misurare C_c è il seguente: introduciamo nel calorimetro una quantità nota di acqua di massa m_1 che una volta raggiunto l'equilibrio termico con il calorimetro, ha temperatura T_1 e successivamente si aggiunge una quantità di acqua di massa m_2 a temperatura $T_2 > T_1$. Raggiunto l'equilibrio a temperatura T^* si avrà (trascurando lo scambio termico con l'ambiente);

$$(m_1 c_a + C_c) \cdot (T^* - T_1) = m_2 c_a \cdot (T_2 - T^*)$$

Equivalenza in acqua

Introduciamo l'equivalenza in acqua del calorimetro come

$$C_c = c_a\, m^*$$

La relazione precedente diventa:

$$c_a(m_1 + m^*)(T^* - T_1) = c_a m_2 \cdot (T_2 - T^*)$$

E non dipende dalla capacità termica specifica dell'acqua c_a. Raggiunta e misurata la temperatura di equilibrio T^*, l'unica quantità incognita nell'equazione è m^* che ricavo

$$m^* = m_2 \frac{T_2 - T^*}{T^* - T_1} - m_1$$

L'errore sulla misura di m^* dipende solo dagli errori sulla misura delle temperature e delle masse

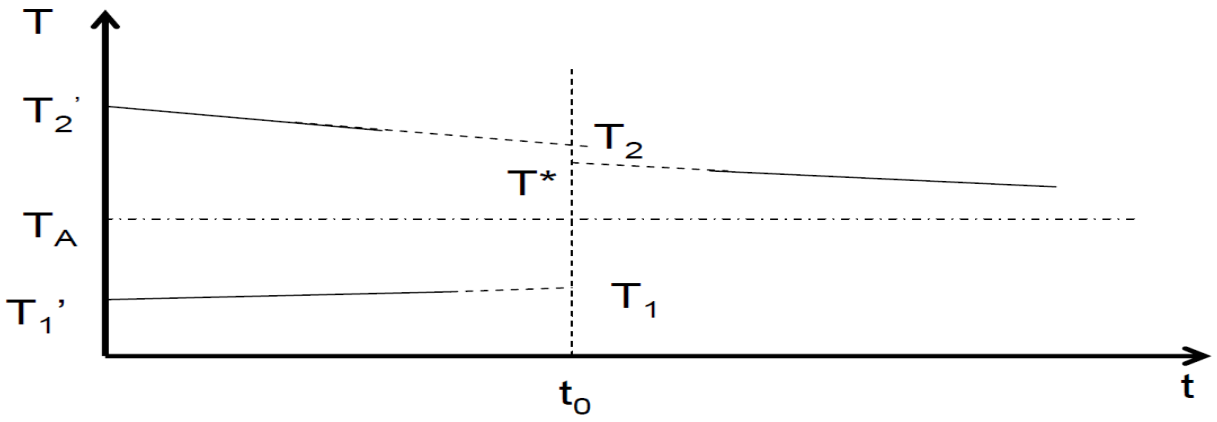
$$\Delta m^* = \Delta m_2 \left|\frac{T_2 - T^*}{T^* - T_1}\right| + \Delta m_1 + \Delta T_2 \frac{m_2}{|T^* - T_1|} + \Delta T_1 \frac{|T_2 - T^*|}{(T^* - T_1)^2} m_2 + \Delta T^* \frac{|T_2 - T_1|}{(T^* - T_1)^2} m_2$$

Continua…

Si noti che la grandezza m^* dipende dalla natura del liquido calorimetrico, mentre non ne dipende ovviamente la capacità termica ad essa associata.

Se t fosse infinito, se cioè l'isolamento del thermos fosse perfetto, T_1 resterebbe costante e la sua misurazione sarebbe ovvia; nella stessa ipotesi per poter misurare T^* basterebbe che si fossero completati gli scambi di calore all'interno del calorimetro.

In realtà, poiché avvengono scambi di calore con l'esterno, un modo per tener conto delle loro influenze sulle temperature dei diversi sistemi interagenti è quello di determinare gli andamenti in funzione del tempo sulla temperatura all'interno del calorimetro prima e dopo il mescolamento ed estrapolarli all'istante t0 del mescolamento per ottenere i valori T_1 e T^* definiti in precedenza. In modo analogo è opportuno operare per trovare T_2.



Continua

In pratica si può scegliere T_1 la più vicino possibile alla temperatura ambiente e T_2 la più alta possibile in modo da avere una T^* abbastanza diversa da T_1 e di poter così misurare la differenza $T^* - T_1$ con un piccolo errore relativo. Si può ripetere la misura 2 – 3 volte.

N.B. è opportuno che la misura di m^* avvenga in condizioni vicine a quelle di lavoro successive.

Misura di Calore Specifico di un solido – Exp1

Si vuole misurare il calore specifico di una sostanza solida e non solubile in acqua, oppure liquida che sia miscibile con l'acqua e non reagisca chimicamente con essa.

A questo scopo si può utilizzare il calorimetro delle mescolanze il quale contiene inizialmente una quantità di acqua di massa m_1 alla temperatura T_1. Si introduce nel calorimetro una certa quantità, di massa m_x e di temperatura $T_2 \neq (>) T_1$, della sostanza il cui calore specifico c_x è da determinare.

Indicando con T^* la temperatura di equilibrio del sistema così ottenuto, si ha

$$c_a(m_1 + m^*)(T^* - T_1) = c_x m_x \cdot (T_2 - T^*)$$

da cui:

$$c_x = c_a \frac{(m_1 + m^*)(T^* - T_1)}{m_x \cdot (T_2 - T^*)}$$

Anche in questo caso usiamo l'estrapolazione al tempo t_0, ovvero il momento del contatto termico tra le due sostanze.

Materiali

Calorimetro – da calibrare

Agitatore

Solido metallico

Acqua

Acqua termostatata

Termometro

Bilancia

Tabelle

Sostanza	*Fase*	*Calore specifico* $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
Asfalto	solido	0.92
Mattone	solido	0.84
Cemento	solido	0.88
Vetro, crown	solido	0.67
Vetro, flint	solido	0.503
Vetro, pyrex	solido	0.753
Granito	solido	0.790
Gesso	solido	1.09
Marmo	solido	0.880
Sabbia	solido	0.835
Terriccio	solido	0.80
Legno	solido	1.7

Metallo	*Calore specifico* $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$
Alluminio	900
Acciaio inox	510
Argento	235
Bronzo	360
Ferro puro	106
Ferro temperato	500
Invar (64% Fe+36%Ni)	503
Nickel	460
Oro	132
Ottone	370
Piombo	126
Rame	385
Stagno	226
Titanio	523
Zinco	385

Sostanza	*Fase*	*Calore specifico* $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
Aria secca	gas	1.005
Aria (100% umidità)	gas	≈ 1.030
Alluminio	solido	0.900
Berillio	solido	1.824
Ottone	solido	0.377
Rame	solido	0.385
Diamante	solido	0.502
Etanolo	liquido	2.460
Oro	solido	0.129
Grafite	solido	0.720
Elio	gas	5.190
Idrogeno	gas	14.300
Ferro	solido	0.444
Litio	solido	3.582
Mercurio	liquido	0.139
Azoto	gas	1.042
Petrolio	liquido	≈ 2.000
Ossigeno	gas	0.920
Quarzo fuso	solido	0.703
Acqua	gas	1.850
	liquido	4.184
	solido (0 °C)	2.060

Calore di fusione del ghiaccio – Exp2

Per misurare il calore latente di fusione del ghiaccio si può utilizzare un calorimetro contenente inizialmente una certa massa m_1 di acqua ad una temperatura $T_1 > 0\ °C$.

Nel calorimetro viene introdotto del ghiaccio fondente.

Si deve quindi attendere che il ghiaccio fonda completamente e che venga raggiunto l'equilibrio termico alla temperatura T^*.

Se non includiamo l'effetto dello scambio termico con l'ambiente, la quantità di calore Q ceduta dall'acqua dal sistema calorimetrico iniziale corrisponde al calore Q_1 necessario per fondere il ghiaccio ed al calore Q_2 necessario innalzare la temperatura dell'acqua di fusione dalla temperatura di fusione T_f alla temperatura di T^*. Avremo cioè il bilancio degli scambi di calore:

$$c_a(m_1 + m^*)(T_1 - T^*) = c_a m_g\left(T^* - T_f\right) + m_g \lambda_f$$

dove m_g è la massa del ghiaccio fondente e λ_f il calore latente di fusione del ghiaccio. Da cui

$$\lambda_f = c_a\left[\frac{(m_1 + m^*)(T_1 - T^*)}{m_g} - \left(T^* - T_f\right)\right]$$

Calore di fusione del ghiaccio – Exp2

$$\lambda_f = c_a \left[\frac{(m_1 + m^*)(T_1 - T^*)}{m_g} - \left(T^* - T_f\right) \right]$$

La determinazione di m_g può essere effettuata per sottrazione tra peso iniziale e finale del thermos in cui è contenuto (si consiglia di attendere che il ghiaccio sia a temperatura di T_f

Per la determinazione di T^* è opportuno procedere per via grafica, tenendo presente che in questo caso il valore da assumere per la temperatura di equilibrio T^* è il minimo valore che avrebbe assunto la temperatura della miscela all'interno del calorimetro in assenza di scambi di calore con l'esterno.

$$\Delta\lambda_f = c_a \left[\frac{T_1 - T^*}{m_g} (\Delta m_1 + \Delta m^*) + \frac{(m_1 + m^*)(T_1 - T^*)}{m_g^2} \Delta m_g + \frac{m_1 + m^*}{m_g} \Delta T_1 + \Delta T_f + \frac{m_1 + m^* + m_g}{m_g} \Delta T^* \right]$$

PROPERTIES OF WATER IN THE RANGE 0 — 100 °C

This table summarizes the best available values of the density, specific heat capacity at constant pressure (C_p), vapor pressure, viscosity, thermal conductivity, dielectric constant, and surface tension for liquid water in the range 0 — 100 °C. All values (except vapor pressure) refer to a pressure of 100 kPa (1 bar). The temperature scale is IPTS-68.

t °C	Density g/cm³	C_p J/g K	Vap. pres. kPa	Visc. μPa s	Ther. cond. mW/K m	Diel. const.	Surf. ten. mN/m
0	0.99984	4.2176	0.6113	1793	561.0	87.90	75.64
10	0.99970	4.1921	1.2281	1307	580.0	83.96	74.23
20	0.99821	4.1818	2.3388	1002	598.4	80.20	72.75
30	0.99565	4.1784	4.2455	797.7	615.4	76.60	71.20
40	0.99222	4.1785	7.3814	653.2	630.5	73.17	69.60
50	0.98803	4.1806	12.344	547.0	643.5	69.88	67.94
60	0.98320	4.1843	19.932	466.5	654.3	66.73	66.24
70	0.97778	4.1895	31.176	404.0	663.1	63.73	64.47
80	0.97182	4.1963	47.373	354.4	670.0	60.86	62.67
90	0.96535	4.2050	70.117	314.5	675.3	58.12	60.82
100	0.95840	4.2159	101.325	281.8	679.1	55.51	58.91
Ref.	1—3	2	1, 3	3	3	4	5

REFERENCES

1. L. Harr, J. S. Gallagher, and G. S. Kell, *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing Corp., 1984.
2. K. N. Marsh, Ed., *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1987.
3. J. V. Sengers and J. T. R. Watson, Improved international formulations for the viscosity and thermal conductivity of water substance, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 15, 1291, 1986.
4. D. G. Archer and P. Wang, The dielectric constant of water and Debye-Hückel limiting law slopes, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 19, 371, 1990.
5. N. B. Vargaftik, et al., International tables of the surface tension of water, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 12, 817, 1983.

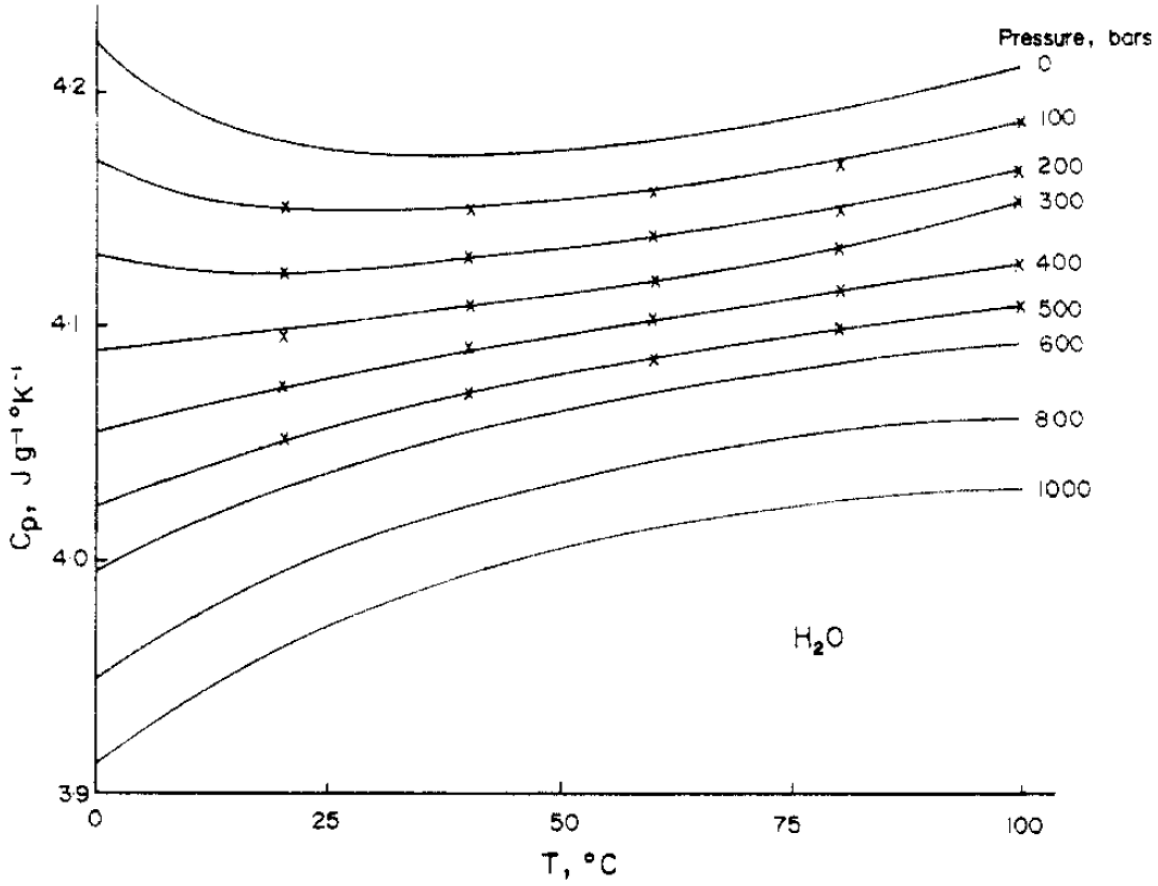


Figure 1. Pure water C_p data obtained from this study (smooth lines) and from Sirota and Shrago (crosses).

Valori di calore latente di fusione

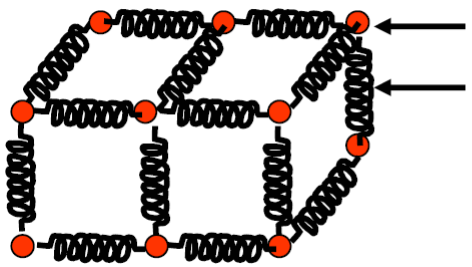
Calore latente e temperatura al cambio di stato di sostanze comuni alla pressione atmosferica				
Sostanza	**Calore latente di fusione [kJ/kg]**	**Temperatura di fusione [°C]**	**Calore latente di ebollizione [kJ/kg]**	**Temperatura di ebollizione [°C]**
Etanolo	108	-114	855	78,3
Ammoniaca	339	-75	1369	-33
Biossido di carbonio	184	-57	574	-78
Elio	1.25	-269,7	21	-268,93
Idrogeno	58	-259	455	-253
Azoto	25,7	-210	200	-196
Ossigeno	13,9	-219	213	-183
Mercurio	11	-39	294	357
Toluene			351	
Zolfo	54	115	1406	445
Acqua	335	0	2272	100

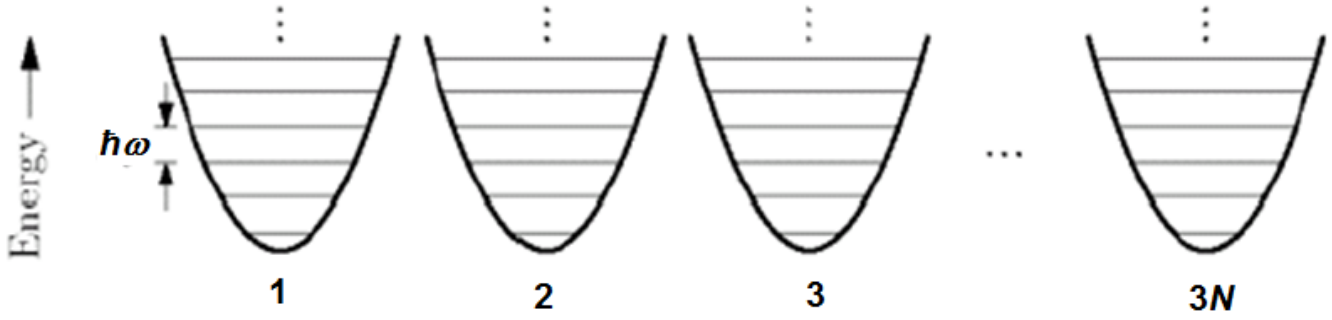
Misura del calore specifico a bassa temperatura

La capacità termica molare (a pressione costante) di tutti i metalli e di molte sostanze ha approssimativamente lo stesso valore ad alta temperatura (*legge di Dulong e Petit, 1819)…sviluppata in particolare per solidi cristallini…*

Modello teorico

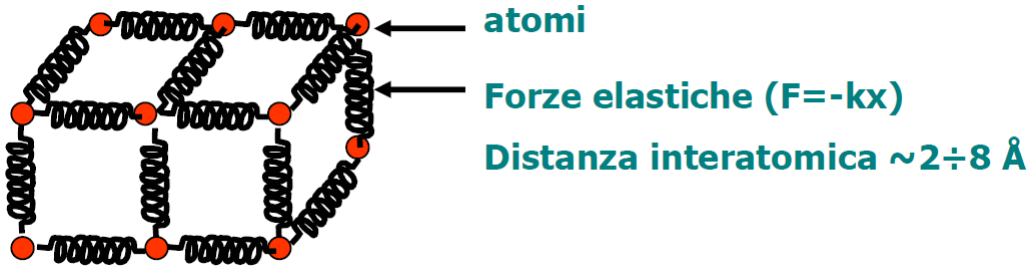
Consideriamo un reticolo cristallino di *N atomi:* questi atomi oscillano intorno alle loro posizioni di equilibrio nel reticolo cristallino, e ciascuno di essi ha 3 gradi di libertà.





[Richiamo] Calore e temperatura

Esempio: un solido cristallino:



Ogni atomo è legato agli altri da forze elastiche e può vibrare intorno alla posizione di riposo.

L'energia di ogni atomo, nel sistema di riferimento in cui il centro di massa del solido è fermo, vale:

$$E = \frac{1}{2}v_x^2 + \frac{1}{2}v_y^2 + \frac{1}{2}v_z^2 + \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}ky^2 + \frac{1}{2}kz^2$$

La TEMPERATURA di un corpo è la misura dell'energia media di un atomo del corpo stesso:

$$\langle E \rangle = 6\left(\frac{1}{2}kT\right) = 3kT$$

costante di Boltzman $k = 1.38 \times 10^{-23}\ J/K$

temperatura del corpo T in K

[6 $\Leftarrow$ teorema di equipartizione dell'energia]

Ad alte temperature…

l'energia media totale è $U = 3NkT = 3n(N_A k)T = 3nRT$ dove è stata introdotta (?) la **costante universale dei gas** R.

$$R = N_A k = 6.022 \times 10^{23} \times 1.38 \times 10^{-23} = 8.314\, J\ \mathrm{mol}^{-1}\ K^{-1}$$

Poiché a volume costante la capacità termica è legata all'energia interna da

$$C = \frac{\partial U}{\partial T}$$

allora la capacità termica di 1 mole (ovvero il calore specifico molare) è

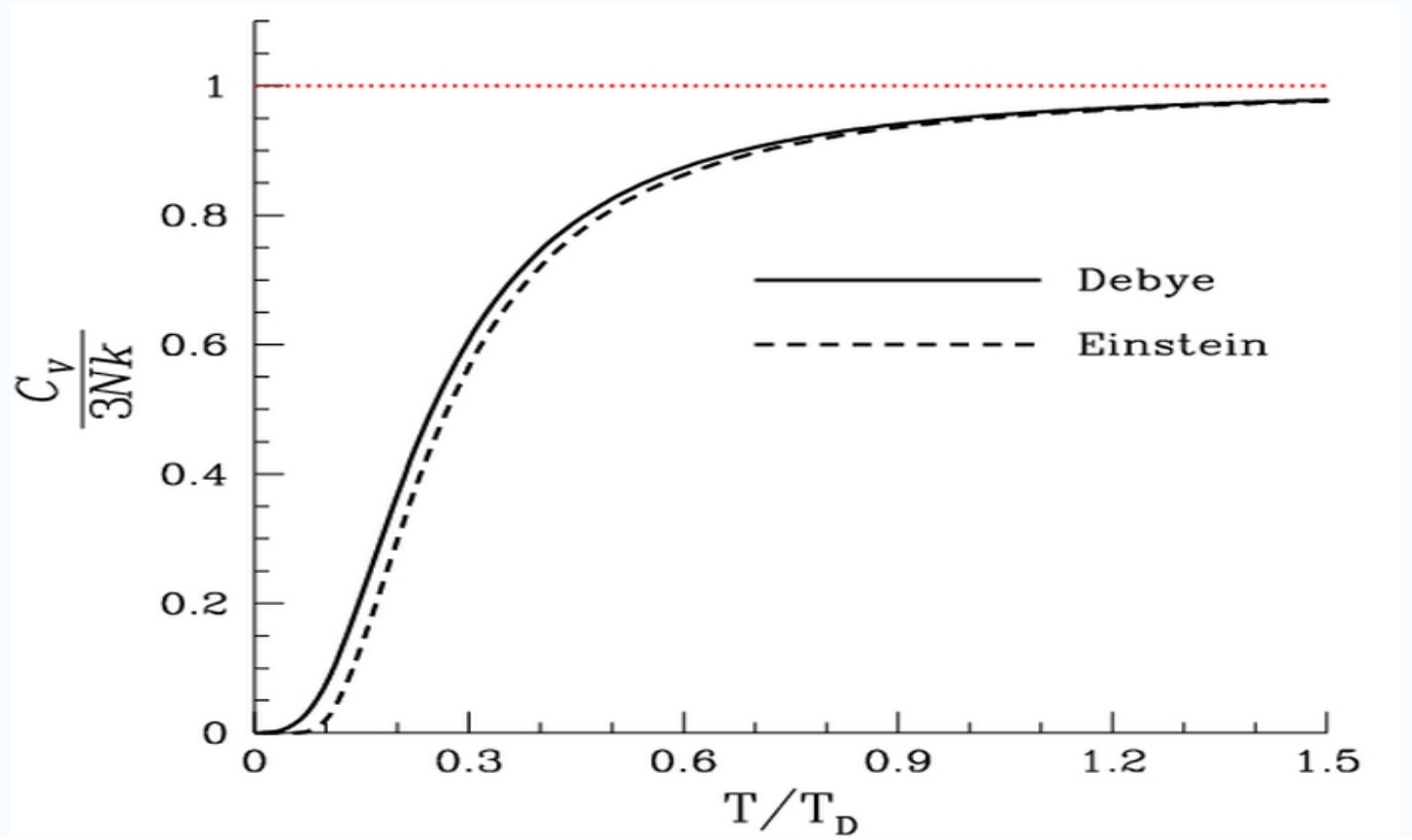
$$C = 3R \cong 24.94\, J\ \mathrm{mol}^{-1}\ K^{-1}$$

(legge di Dulong e Petit)

Nella realtà il calore specifico molare diminuisce – in misura diversa da sostanza a sostanza– al diminuire della temperatura e quindi la legge di Dulong e Petit non è verificata a bassa temperatura.

La teoria microscopica elementare del calore specifico funziona bene ad alta temperatura.

I dati a bassa temperatura mostrano che la comprensione del fenomeno è incompleta



andamento ottenuto dalla teoria elementare di Einstein (1907), perfezionata poi da Debye (1912)

Modello di Einstein

Noi seguiremo lo sviluppo del Modello di Einstein

Nel 1907 Einstein utilizza la nuova teoria quantistica e produce la prima spiegazione soddisfacente del comportamento della capacità termica elementare a bassa temperatura

Oscillatore quantistico

Classicamente un oscillatore armonico di massa m e con costante elastica k, che oscilla con un'ampiezza a e frequenza $\omega = \sqrt{k/m}$ ha la seguente soluzione

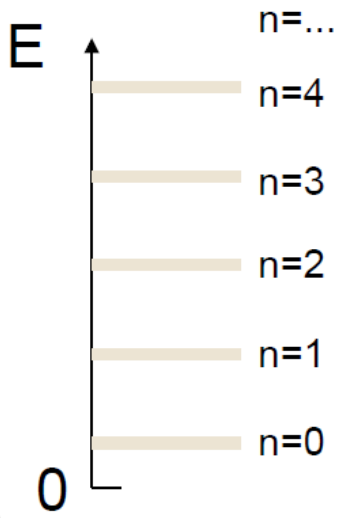
$$x(t) = a \sin \omega t \quad \text{con} \quad \omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

l'energia del sistema è la somma dell'energia cinetica e di quella potenziale $\varepsilon = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2$ e vale quindi

$$\varepsilon = \frac{1}{2} ma^2 \omega \cos^2 \omega t + \frac{1}{2} ma^2 \omega \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} ma^2 \omega$$

Ed ammette tutti i possibili valori al variare di a. Viceversa un oscillatore armonico quantistico caratterizzato da una frequenza ω ammette solo livelli energetici discreti dati da

$$\varepsilon_n = \hbar \left(n + \frac{1}{2} \right) \omega \quad \text{con} \quad n = 0,1,2, \cdots$$



L'energia dello stato fondamentale è quella che si ottiene per $n = 0$ ed è $\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \hbar\omega$, è diversa da 0.

La costante (quanto) minima con cui avvengo i salti di energia è la costante di Planck ridotta $\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1{,}05457168(11) \times 10^{-34}\ J\ s$

Energia Media

L'energia media di un sistema di oscillatori quantistici è uguale alla somma delle energie medie.

Ma qual è l'energia media di un oscillatore quantistico? In questo caso, sara' data dalle somme delle energie pesate con la probabilità che l'oscillatore sia a quel livello di energia

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n p_n \varepsilon_n}{\sum_n p_n}$$

dove p_n *è la probabilità che l'oscillatore si trovi* nell' n *-esimo stato quantico*

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon_n p_n}{\sum_n p_n}$$

Come otteniamo le p_n?

La Meccanica Statistica ci dice che all'equilibrio, un sistema fisico in contatto con una riserva termica a temperatura T, ha probabilità proporzionale a

$$\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$$

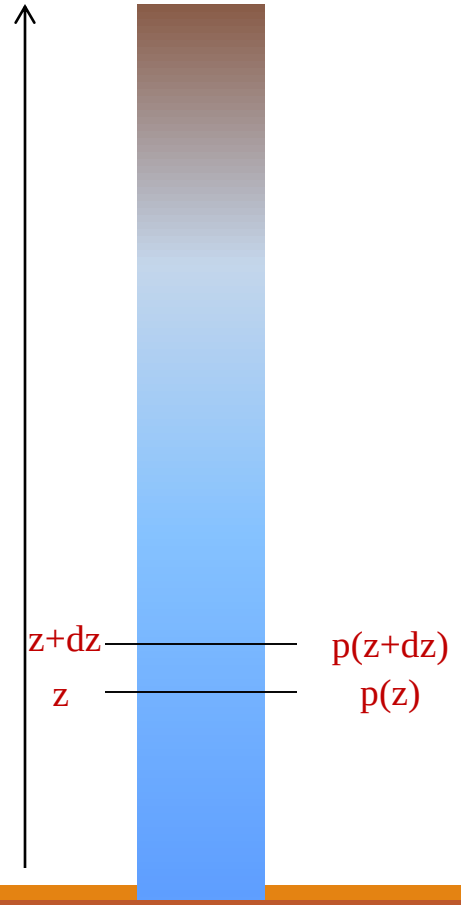
(distribuzione di Boltzmann) di trovarsi in uno stato con energia E. Le p_n sono quindi

$$p_n \propto \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)$$

L'eventuale corretta normalizzazione si cancella tra numeratore e denominatore ed il valor medio dell'energia di un singolo oscillatore che si trova a contatto con una riserva termica a temperatura T è pertanto

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}$$

Esempio di come si possa ottenere un fattore di Boltzmann in un contesto termodinamico: l'atmosfera terrestre

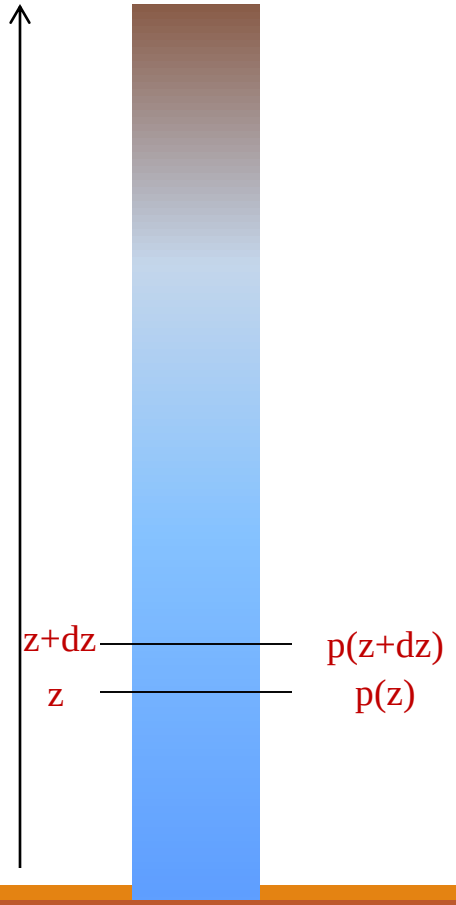


$$
\begin{aligned}
p(z) &= p(z+dz) + \rho(z) g\, dz \\
&= p(z+dz) + \frac{M(z)}{V} g\, dz \\
&= p(z+dz) + \frac{N(z)\mu}{V} g\, dz
\end{aligned}
$$

$$pV = NkT \Longrightarrow \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

$$
\begin{aligned}
&= p(z+dz) + \frac{p(z)\mu}{kT} g dz \\
&= p(z) + \frac{dp}{dz} dz + \frac{p(z)\mu}{kT} g\, dz \\
&=
\end{aligned}
$$

Esempio di come si possa ottenere un fattore di Boltzmann in un contesto termodinamico: l'atmosfera terrestre



$$p(z) \approx p(z) + \frac{dp}{dz}dz + \frac{p(z)\mu}{kT}g\,dz \quad \Longrightarrow \quad \frac{dp}{dz} = -\frac{p(z)\mu}{kT}g$$

$$\frac{dp}{p} = -\frac{\mu g}{kT}dz \quad \Longrightarrow \quad p(z) = p(z=0)e^{-(\mu g/kT)z}$$

Per z piccoli rispetto a $kT/\mu g$ posso sviluppare e scriver

$$p(z) \approx p(z=0)\left(1 - \frac{z}{\mu g/kT}\right)$$

Il peso dell'atomo di azoto (atmosfera) è $\mu = 28\ a.u. = 4.7 \times 10^{-26}\ kg$ mentre $g = 9.807\ m\ s^{-2}$, $T = 300\ K$ e $k = 1.38 \times 10^{-23}\ J\ K^{-1}$

$$\frac{\mu g}{kT} \sim \frac{4.7 \times 10^{-25}}{4.1 \times 10^{-21}} \sim 10^{-4}\ m^{-1}$$

Somme algebriche

Richiami:

Sia data una somma parziale

$$S_n = 1 + a + a^2 + a^2 + \cdots + a^{n-1} = \sum_{i=0}^{n-1} a^i$$

Possiamo calcolare il valore di S_n

$$S_{n+1} = 1 + \sum_{i=1}^{n} a^i = 1 + a\left(\sum_{i=0}^{n-1} a^i\right) = 1 + a \cdot S_n$$

Posso anche scomporre S_{n+1} in modo opposto, cioè scrivendo:

$$1 + a \cdot S_n = S_{n+1} = a^n + S_n$$

Da cui, infine

$$S_n = \frac{1 - a^n}{1 - a}$$

Serie geometrica

Se $|a| < 1$ e passiamo dalla somma parziale alla serie, la serie è convergente

$$S_\infty = 1 + a + a^2 + a^2 + \cdots + a^n + \cdots a^\infty = \sum_{i=0}^{\infty} a^i$$

Infatti vale

$$S_\infty = \lim_{n\to\infty} S_n = \lim_{n\to\infty} \frac{1 - a^n}{1 - a}$$

Per cui

$$S_\infty = \frac{1}{1 - a}$$

Energia media dell'OA quantistico

L'espressione dell'energia media di un oscillatore armonico quantistico si può trattare con il formalismo delle somme geometriche

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)}{\sum_n \exp\left(-\frac{\varepsilon_n}{kT}\right)} \qquad \text{con} \qquad \varepsilon_n = \omega\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Eseguiamo la sostituzione di variabile $\beta = 1/kT$, che ci permette di scrivere $\langle \varepsilon \rangle$ in forma di derivata, ovvero

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\sum_n \varepsilon_n \exp(-\beta\varepsilon_n)}{\sum_n \exp(-\beta\varepsilon_n)} = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \sum_n \exp(-\beta\varepsilon_n)$$

In forma completa ho quindi

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta} \ln \sum_n \exp\left[-\beta\omega\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\right]$$

Energia media dell'OA quantistico

Posso portare a fattore i termini che non dipendono da n

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sum_n \exp\left[-\beta\omega\hbar\left(n + \frac{1}{2}\right)\right] =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\exp\left(-\frac{\beta\omega\hbar}{2}\right)\right] \sum_n \exp(-\beta\omega\hbar n)$$

Possiamo usare quanto visto sulla convergenza delle serie. Infatti con $a = e^{-\beta\omega\hbar} = e^{-\omega\hbar/kT}$, tutti i valori sono maggiori di 0 e quindi $a < 1$. Numericamente $\hbar/k = 1.055 \times 10^{-34}/1.38 \times 10^{-23} = 7.6 \times 10^{-10}\ s$, mentre le frequenze di vibrazione variano da materiale a materiale.

$$\sum_n \exp(-\beta\omega\hbar n) = \sum_n \left(\exp(-\beta\omega\hbar)\right)^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta\omega\hbar}}$$

Energia media dell'OA quantistico

Posso portare a fattore i termini che non dipendono da n

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \left[\exp\left(-\frac{\beta \omega \hbar}{2} \right) \right] \sum_n \exp(-\beta \omega \hbar n) =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \frac{e^{-\frac{\beta \omega \hbar}{2}}}{1 - e^{-\beta \omega \hbar}} =$$

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[-\frac{\beta \omega \hbar}{2} - \ln\left(1 - e^{-\beta \omega \hbar}\right) \right]$$

Possiamo infine calcolare la derivata parziale

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{\omega \hbar}{2} + \omega \hbar \frac{e^{-\beta \omega \hbar}}{1 - e^{-\beta \omega \hbar}} = \omega \hbar \left(\frac{1}{2} + \frac{e^{-\beta \omega \hbar}}{1 - e^{-\beta \omega \hbar}} \right)$$

$$\langle \varepsilon \rangle = \omega \hbar \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta \omega \hbar} - 1} \right)$$

Energia media dell'OA quantistico

Facendo la sostituzione inversa $kT = 1/\beta$

$$\langle \varepsilon \rangle = \omega\hbar \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\omega\hbar/kT} - 1} \right)$$

Introduciamo la temperatura di Einstein

$$\Theta_E = \frac{\omega\hbar}{k}$$

Allora

$$\langle \varepsilon \rangle = k \left(\frac{\omega\hbar}{k} \right) \left[\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{(\omega\hbar/k)/T} - 1} \right] = k\Theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)$$

Per cui l'energia media del singolo oscillatore è

$$\langle \varepsilon \rangle = k\Theta_E \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1} \right)$$

Capacità termica al variare della temperatura

L'energia media totale è:

$$U = 3N\langle\varepsilon\rangle$$

Ovvero

$$U = 3Nk\Theta_E\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1}\right)$$

Per una mole di sostanza ($N = N_A$)

$$U(N = N_A) = 3R\Theta_E\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1}\right)$$

Da cui la capacità termica molare

$$C = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left[3R\Theta_E\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\Theta_E/T} - 1}\right)\right] = 3R\frac{\Theta_E^2}{T^2}\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$

Ad alta temperatura

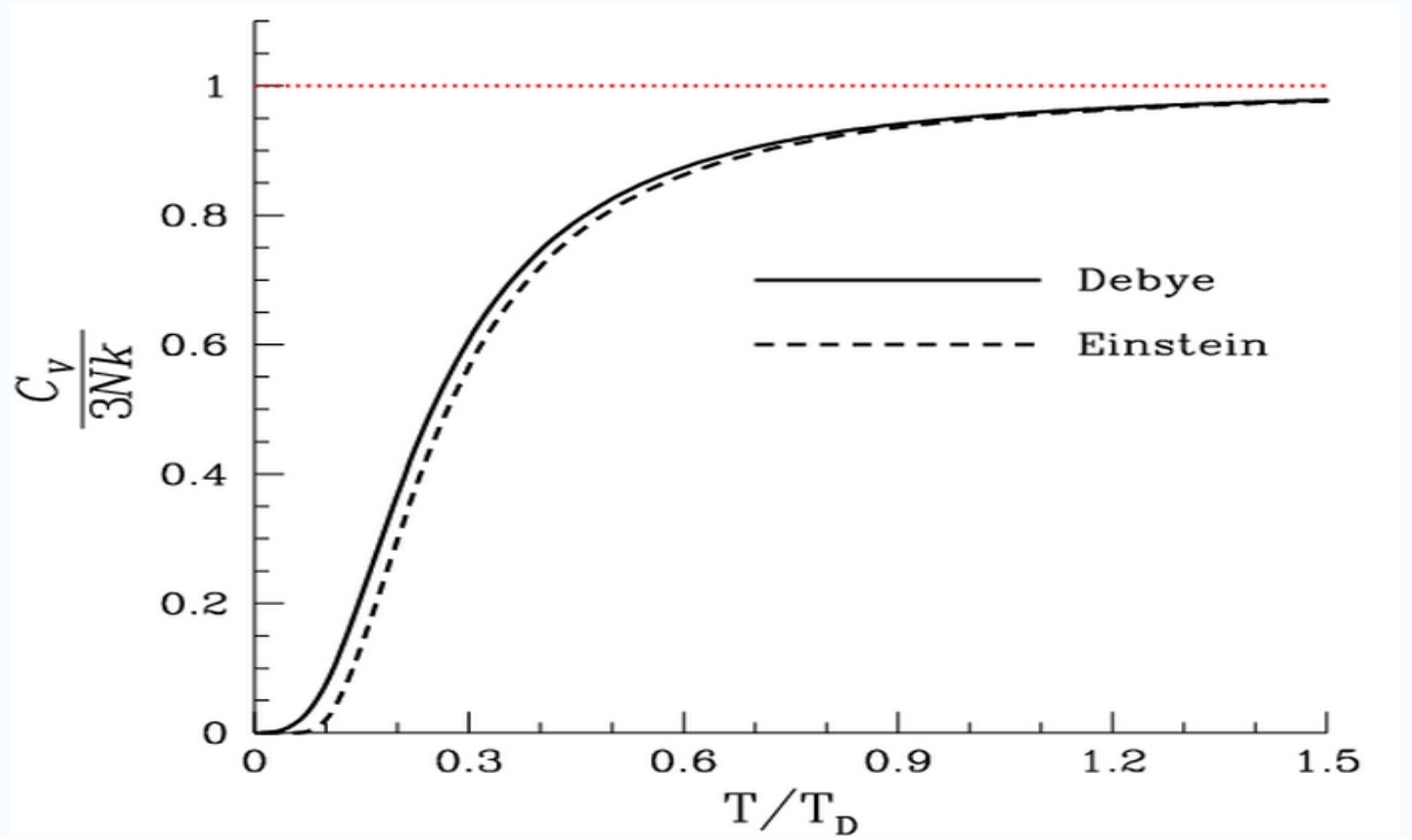
Al limite delle alte temperature ($T \to \infty$) o meglio ($T \gg \Theta_E$), ovvero se la temperatura T è molto maggiore della temperatura di Einstein, allora

$$C = 3R\frac{\Theta_E^2}{T^2}\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2} = \xrightarrow{T\gg\Theta_E} 3R\frac{\Theta_E^2}{T^2}\frac{1+\frac{\Theta_E}{T}}{\frac{\Theta_E^2}{T^2}} = 3R\left(1+\frac{\Theta_E}{T}\right)$$

ad alta temperatura la teoria di Einstein fornisce per il calore specifico il medesimo valore di Dulong e Petit

$$C = 3R\left(1+\frac{\Theta_E}{T}\right) \approx 3R$$

Funzionava bene ma…



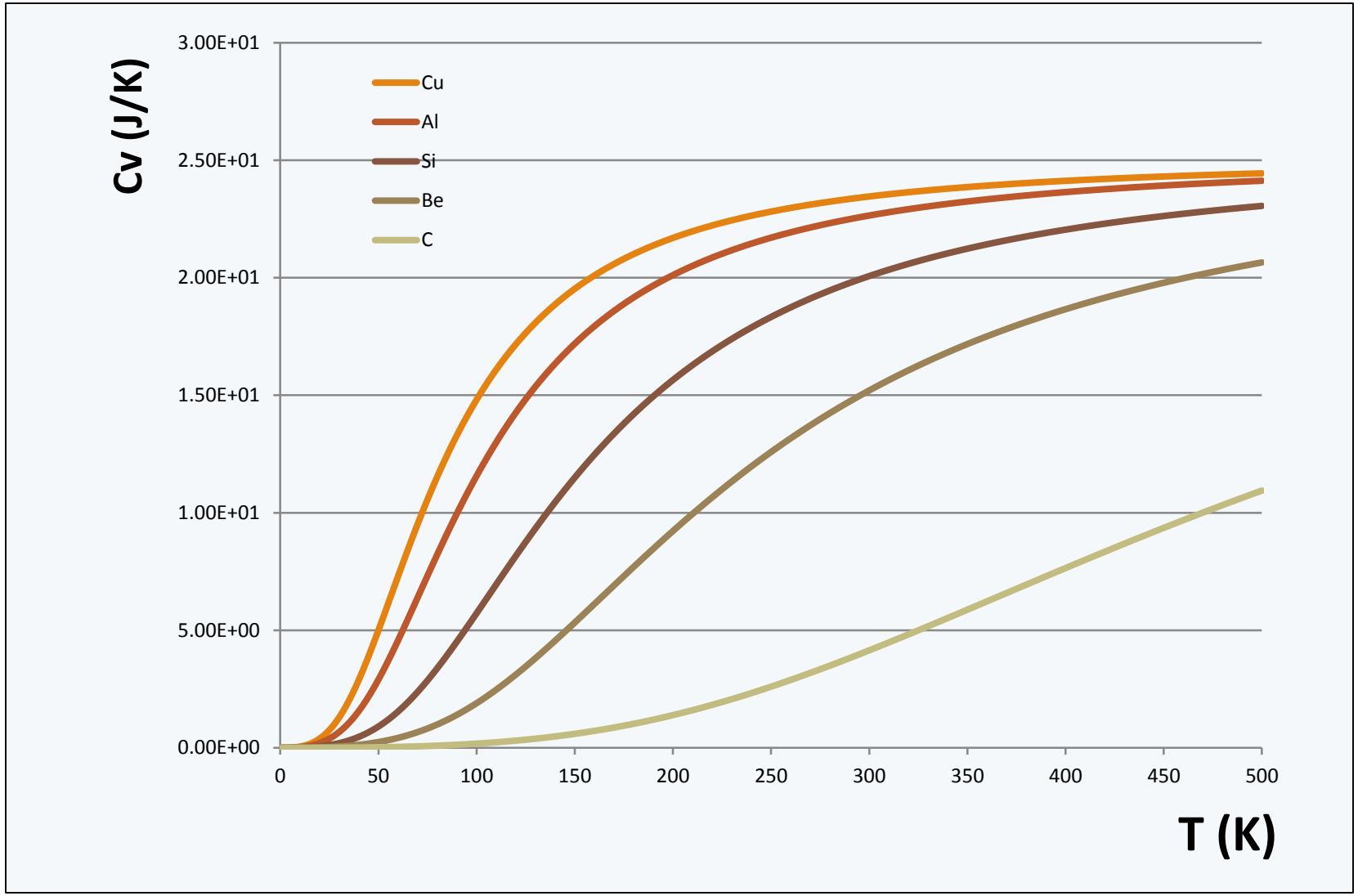
A basse andature si la curva di Einstein si discostava dalle misure…perfezionata poi da Debye (1912)

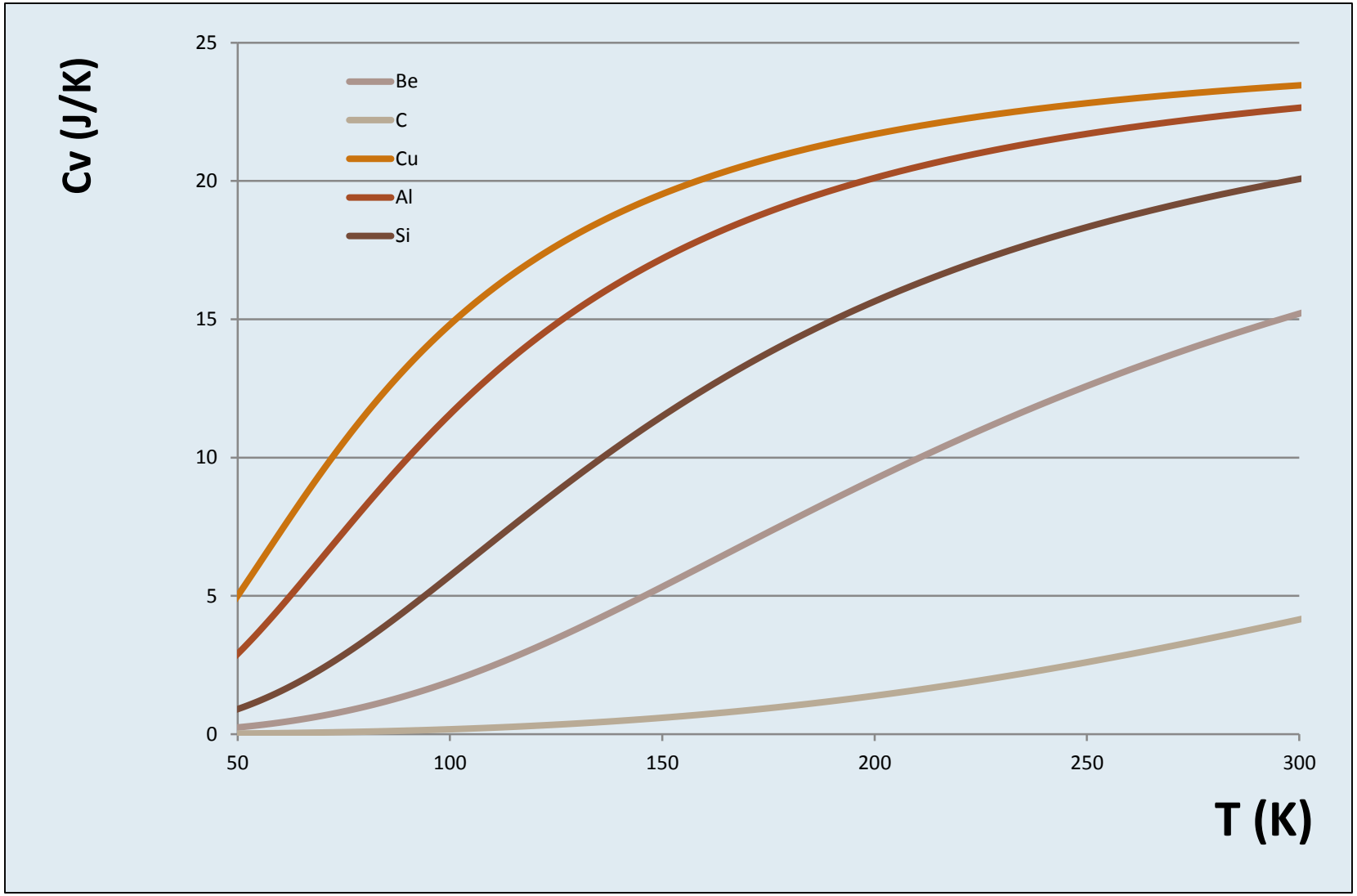
Temperature di Debye

Aluminium	428 K
Cadmium	209 K
Chromium	630 K
Copper	343.5 K
Gold	165 K
Iron	470 K
Lead	105 K
Manganese	410 K
Nickel	450 K
Platinum	240 K

Silicon	645 K
Silver	215 K
Tantalum	240 K
Tin (white)	200 K
Titanium	420 K
Tungsten	400 K
Zinc	327 K
Carbon	2230 K
Ice	192 K

$$c_v(T) = 9R\left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}\, dx$$


Cv (J/K)
3.00E+01
2.50E+01
2.00E+01
1.50E+01
1.00E+01
5.00E+00
0.00E+00
Cu
Al
Si
Be
C
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
T (K)


Cv (J/K)
25
20
15
10
5
0
Be
C
Cu
Al
Si
50
100
150
200
250
300
T (K)

British ball can be readily determined:

$$\frac{c_2}{m} = \left(\frac{C_D}{m}\right) A \tfrac{1}{2}\rho, \quad A = 0.0143 \ \text{ft}^2 ,$$

$$\rho = 0.002\,37 \ \text{slugs/ft}^3, \quad m = (1.62/16)/32 \ \text{slugs} ,$$

$$C_D = 0.36 .$$

[11]Reference 5(b), p. 161.
[12]Reference 5(b), p. 160.
[13]Reference 5(b), p. 164.
[14]Reference 5(b), pp. 164–165.
[15]Reference 5(b), p. 165.

Latent heat and low-temperature heat capacity experiment for the general physics laboratory

C. W. Tompson and H. W. White
Department of Physics, University of Missouri, Columbia, Missouri 65211

(Received 24 March 1982; accepted for publication 14 June 1982)

An experiment to measure the latent heat of vaporization of liquid nitrogen and the average heat capacities at constant pressure of several materials in the temperature range 77–295 K is described. This exercise uses normally available laboratory apparatus and is suitable for the general physics laboratory.

I. INTRODUCTION

We have recently developed a laboratory experiment for our general physics courses that incorporates the use of a cryogenic fluid (liquid nitrogen—hereafter called LN_2), the measurement of its latent heat of vaporization, and the study of the (average) low-temperature heat capacities of several materials and their relation to the law of Dulong and Petit. The experiment is simple and uses normally available laboratory apparatus (assuming a source of LN_2 is available). Data collection and analysis can be performed in a two-hour laboratory period. The values obtained have small experimental uncertainties and agree well with values calculated from published data.

II. LATENT HEAT OF VAPORIZATION OF LIQUID NITROGEN

A schematic of the apparatus used to measure the latent heat of vaporization of LN_2 is shown in Fig. 1. An electrical heater R was suspended in a LN_2 bath in a cup assembly which rested on a scale balance pan. As the LN_2 boiled away a background loss rate was determined by measuring $m(t)$, the mass of the LN_2 plus cup assembly, as a function of time. After a few minutes of observation, switch S was closed. The current I and voltage V were measured. Simultaneously, measurements of $m(t)$ continued but the rate was, of course, much faster. A good technique to measure $m(t)$ is to unbalance the scale one or two grams too light and read the time as the pointer passes zero, then unbalance again and repeat. A suitably damped dial-type balance makes this process rapid and simple.

After a few grams of LN_2 had been boiled off by the heater, switch S was opened again and the heater time interval, Δt, carefully noted. (A separate timer for this purpose is advantageous). Measurements of $m(t)$ were continued for a few minutes to re-establish the background. These data were plotted as shown in Fig. 2.

The double-wall styrofoam cup assembly, labeled item $\mathscr{C}$ in Fig. 1, was made by suspending a 6-oz cup inside a 14-oz cup. A styrofoam ring was used to center the cups and a bead of silicone bathtup-type sealant sealed the joint and stabilized the assembly. The analytical balance[1] had a 0–10 g dial. The heater probe had a 33-Ω, 10-W wire wound resistor (nominal value) mounted on the end of a small stainless steel tube. The power source was a 28-V (nominal) laboratory supply. The 10-W rating of $\mathscr{R}$ was exceeded but the LN_2 cooling compensated. The current and voltage were measured using Keithley Model 130 digital multimeters.[2] Values obtained for the data shown in Fig. 2 were $V = 28.5$ V and $I = 0.871$ A.

Straight lines were drawn through the data of Fig. 2. From the vertical displacement of the two lines near the center of the heating period the mass of the LN_2 boiled off was determined to be 9.35 g. The heating interval was timed to be 73.4 s. The latent heat of vaporization L_v was calculated from the relation

$$L_v = VI\Delta t/\Delta M. \tag{1}$$

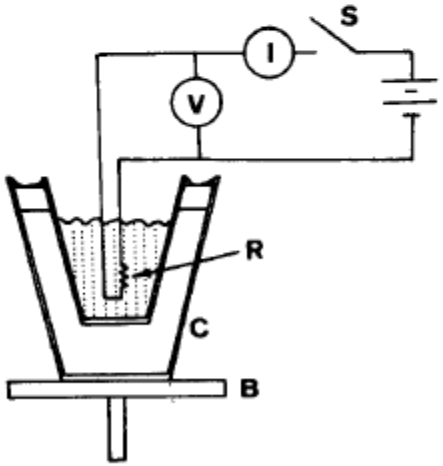


Fig. 1. Schematic of the apparatus used to measure the latent heat of vaporization of LN_2. The letters refer to the following items: B, balance; C, styrofoam cup assembly; I, current meter; R, 33 Ω resistor; S, switch; V, voltmeter. The power source was 28 V.

© 1983 American Association of Physics Teachers

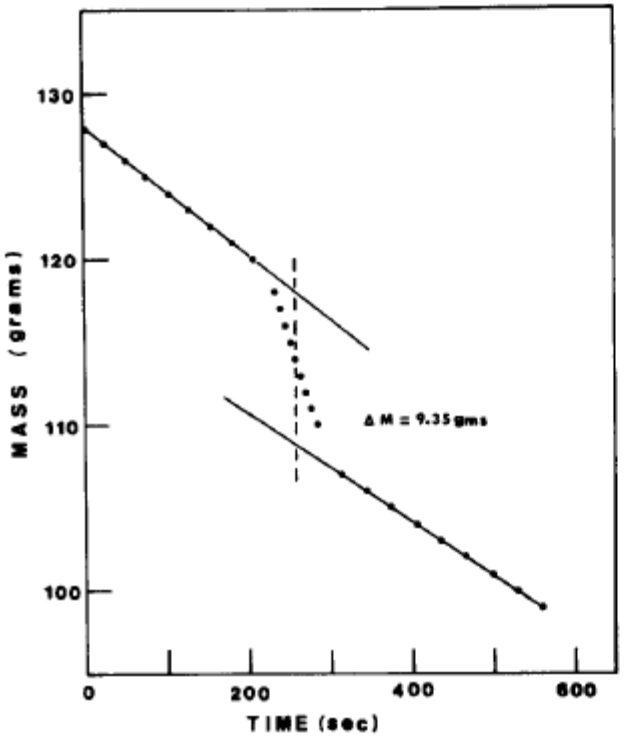


Fig. 2. Plot of the data which shows the mass of the cup assembly plus LN_2 as a function of time for the heat of vaporization of liquid nitrogen measurement. The background rates have been extrapolated to the center of the heating period which is marked by a dashed line.

The above data gives

$$L_v = \frac{28.5 \times 0.871 \times 73.4}{9.35} = 195 \text{ J/g}. \qquad (2)$$

The accepted value is 197.7 J/g, or 47.23 cal/g.

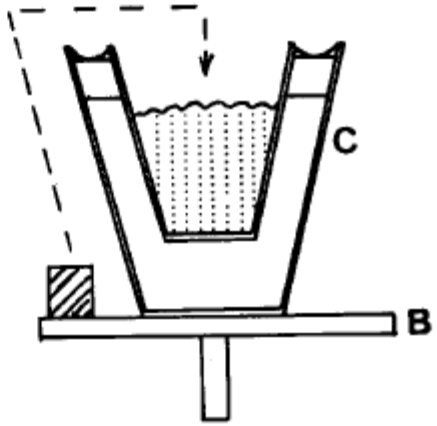


Fig. 3. Schematic diagram illustrating that the metal sample (lead or beryllium) is tranferred from the balance pan into the liquid nitrogen during the heat capacity measurements. The transfer is made after about 200 s, as shown by the data in Fig. 4. *B* is the balance pan and *C* is the cup assembly.

Figure 4 shows data obtained for lead and beryllium samples of masses 57.0 g (0.275 mole) and 3.62 g (0.402 mole), respectively. Based on this data the average specific heats at constant pressure $\overline{C}_p$ were calculated to be

$$\overline{C}_p(\text{lead}) = \frac{(198)(7.60)}{(0.275)(295-77)} = 25.1 \text{ J/mole K} \qquad (4)$$

$$= 6.00 \text{ cal/mole K} \qquad (5)$$

and

$$\overline{C}_p(\text{beryllium}) = \frac{(198)(4.30)}{(0.402)(295-77)} = 9.72 \text{ J/mole K} \qquad (6)$$

$$= 2.32 \text{ cal/mole K}. \qquad (7)$$

III. SPECIFIC HEATS OF LEAD AND BERYLLIUM

Our students measure the molar specific heat capacities, averaged over the temperature range of 77–295 K, for two metals—lead and beryllium. These two metals were chosen since their molar heat capacities at room temperature are quite different. Lead has a value near $3R$ whereas beryllium is much lower. R is the universal gas constant. If beryllium should be hard to obtain (its toxicity makes cutting pieces to size totally out of the question in most machine shops) or too costly, silicon or carbon would be acceptable substitutes.

The heat capacity measurements were made as follows. The styrofoam cup was filled with LN_2 and, together with the metal piece to be measured, placed on the balance pan as illustrated in Fig. 3. As before, the mass $m(t)$ was measured for a few minutes to establish a background loss rate. The metal was then moved from the scale pan and gently placed into the cup of LN_2 using tongs. Measurements of $m(t)$ continued until the background rate was re-established. Extrapolation of the background rates permitted determination of the mass of liquid which boiled off in cooling the piece of metal from room temperature to 77 K. The average specific heat was then calculated from the expression

$$\overline{C}_p = \frac{(198)\Delta m}{n(T_0 - 77)}\ \text{J/mole K}, \tag{3}$$

where Δm is the mass of LN_2 boiled off in units of grams, n is the amount of sample in moles, and T_0 is the original (room) temperature of the metal in degrees Kelvin.

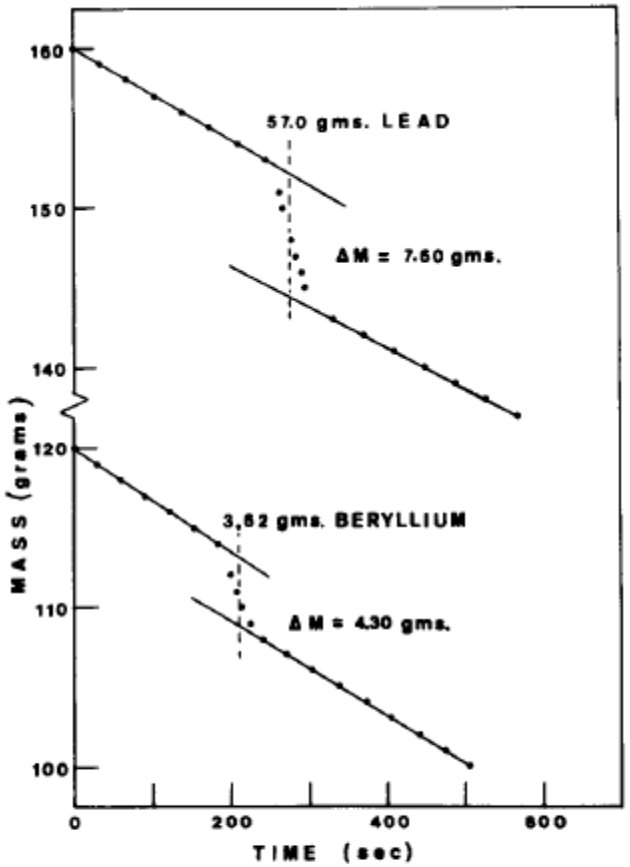


Fig. 4. Plots of the data which show the mass of the sample cup assembly plus LN_2 as a function of time for the heat capacity measurements for lead (upper) and beryllium (lower). The background rates have been extrapolated into the region where the cooling of the sample occurred. The mass of the nitrogen boil off Δm and the mass of each sample are shown for the two measurements.

Table I. Molar specific heats at constant pressure at several temperatures for Be, C(graphite), Si, Cu, and Pb. The units are cal/mole K and degrees Kelvin.[a]

T	Be	C(graphite)	Si	Cu	Pb
70	0.121	0.221	1.02	2.63	5.54
80	0.195	0.278	1.24	3.11	5.64
90	0.299	0.339	1.48	3.52	5.74
100	0.428	0.402	1.72	3.86	5.84
120	0.743	0.539	2.17	4.37	5.94
140	1.130	0.689	2.59	4.75	5.99
160	1.557	0.849	2.99	5.04	6.09
180	1.983	1.019	3.36	5.25	6.14
200	2.39	1.188	3.68	5.40	6.19
220	2.78	1.36	3.95	5.53	6.24
240	3.17	1.54	4.15	5.63	6.29
260	3.53	1.71	4.33	5.71	6.34
280	3.90	1.88	4.50	5.78	6.38
300	4.24	2.05	4.65	5.86	6.44

[a]See for example: *AIP Handbook* (McGraw-Hill, New York, 1963), p. 4–48; NBS Cryogenic Engr. Lab WADD Tech. Rep. 60-56, Part II (1960).

Similar data were obtained for silicon and carbon. We used samples of 7.20 g of silicon and 9.66 g of carbon (graphite) and determined the specific heats to be 3.31 and 1.13 cal/mole K, respectively.

Dulong and Petit noted that the room temperature specific heats at constant pressure of most metals (except the lightest) were near $3R$ (24.94 J/mole K, or 5.96 cal/mole K). The value obtained for lead was near $3R$, but as expected the values obtained for the other elements were considerably smaller. It is instructive to give the students literature data for $C_p(T)$ and have them compute $\overline{C}_p$ by numerical integration over the appropriate temperature range. For convenience, sets of C_p and T data for the materials we have used (and also copper for reference) are given in Table I.

Table II. Molar specific heats at constant pressure, averaged over the temperature interval 77–295 K, for beryllium, graphite, silicon, and lead. The units are cal/mole K. Column 2 lists values measured in this experiment and column 3 lists values obtained from the data in Table I.

Sample	$\overline{C}_p$(exp)	$\overline{C}_p$(calc)
Be	2.32	2.10
C(graphite)	1.13	0.92
Si	3.31	3.29
Pb	6.00	6.18

Table II shows the average specific heats that we measured compared to the values calculated from the data in Table I. The agreement is quite good for silicon, lead, and beryllium but not so good for carbon. It should be noted that the samples we used were all of very high purity. (We caution that some lead normally found around the laboratory may be of questionable purity and may give erroneous results.)

We also caution that students must be made aware of the hazards of improper handling of LN_2. In our laboratories, students are required to wear protective eye covers during the experiment. The laboratory instructor is responsible for the main LN_2 storage dewar and dispenses the nitrogen in small styrofoam cups to the students as required.

[1]Ohaus Dial-O-Gram model 310 balance. Ohaus Scale Corp., 29 Hanover Road, Florham Park, New Jersey 07932.

[2]Keithley Instruments, Inc., 28775 Aurora Road, Cleveland, Ohio 44139.

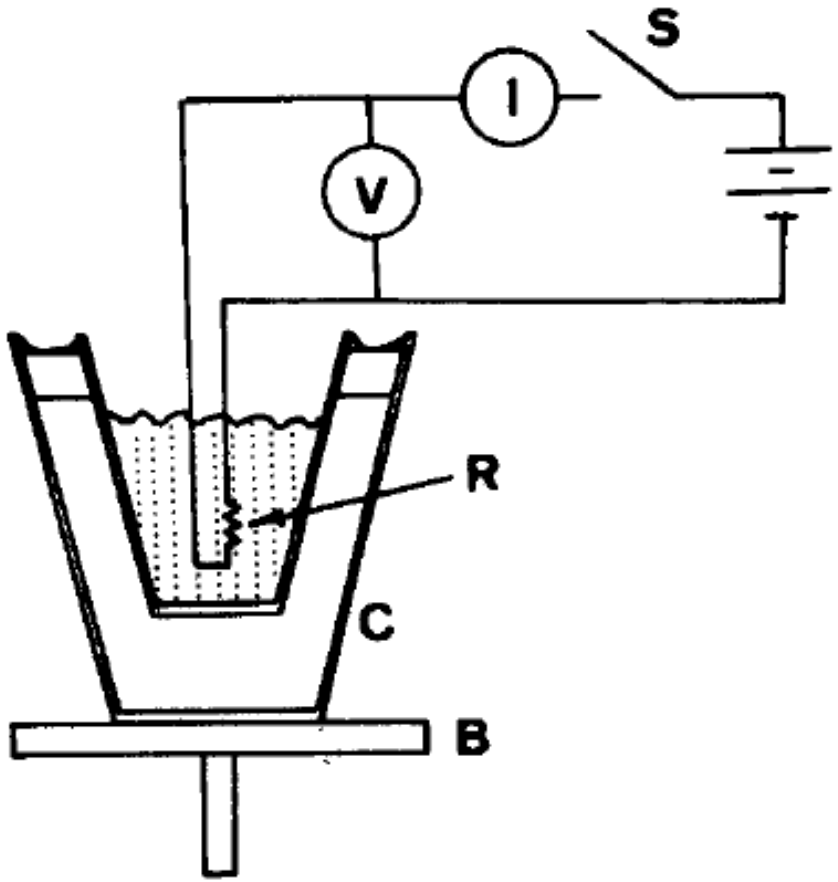


Fig. 1. Schematic of the apparatus used to measure the latent heat of vaporization of LN_2. The letters refer to the following items: *B*, balance; *C*, styrofoam cup assembly; *I*, current meter; *R*, 33 Ω resistor; *S*, switch; *V*, voltmeter. The power source was 28 V.

© 1983 American Association of Physics Teachers

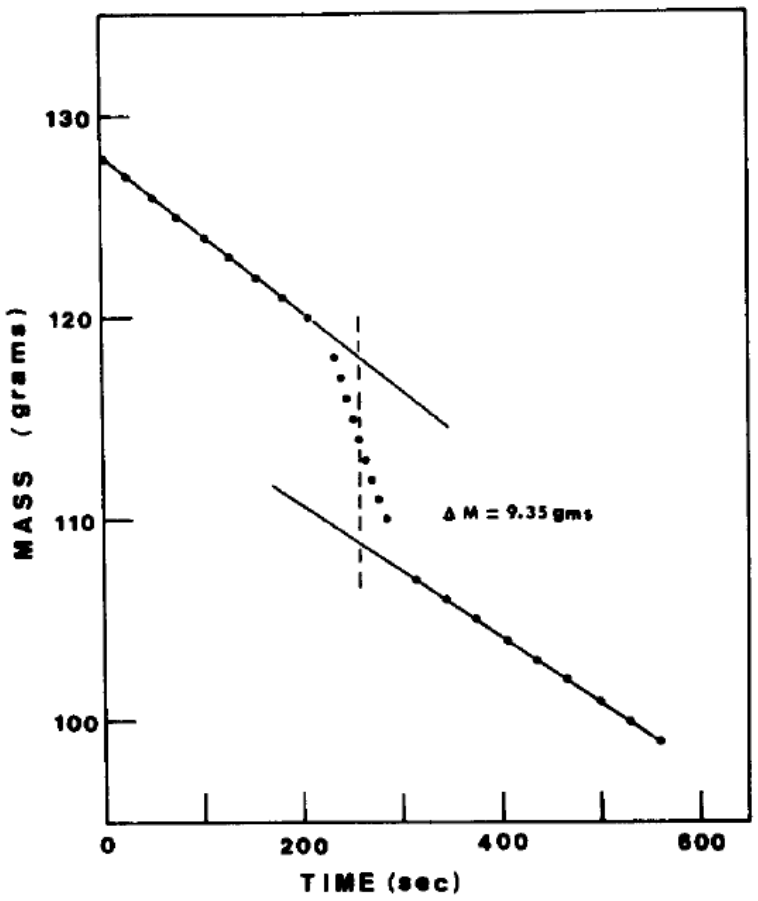


Fig. 2. Plot of the data which shows the mass of the cup assembly plus LN_2 as a function of time for the heat of vaporization of liquid nitrogen measurement. The background rates have been extrapolated to the center of the heating period which is marked by a dashed line.

Tre fasi per le due misure $\left(\lambda_f \; e \; \bar{c}_g\right)$

I. Misura della pendenza della perdita di massa dovuta al solo contatto termico con l'ambiente (5 minuti, misure ogni $10 \div 20$ secondi).

II. Accensione del circuito per 5 minuti e misura della pendenza della perdita di massa combinata (5 minuti, misure ogni $10 \div 20$ secondi) o introduzione della grafite ed attesa che si ripristino le condizioni stazionarie

III. Misura della pendenza della perdita di massa dovuta al solo contatto termico con l'ambiente (5 minuti, misure ogni $10 \div 20$ secondi).

NOTA BENE

A. La resistenza deve essere sempre all'interno dell'azoto liquido, in tutte le tre fasi. Nella fase II accendo solamente il circuito per un certo tempo e poi lo spengo.

B. La grafite si trova sul piatto della bilancia nella fase I e all'interno dell'azoto liquido nelle fasi II e III

Perdita di massa

L'azoto liquido assorbe calore dall'ambiente e quindi evapora con una velocità che, se le condizioni di contatto termico con l'ambiente non variano è costante.

$$W_0 = \frac{\Delta Q_0}{\Delta t} = \frac{\lambda_f \Delta m}{\Delta t} \qquad \text{da cui} \qquad \Delta m = \frac{W_0}{\lambda_f}\Delta t$$

Quando si fa passare corrente nella resistenza, la quantità di calore assorbita aumenta di una frazione corrispondente alla potenza dissipata dalla resistenza

$$W_0 + W_R = \frac{\Delta Q_0 + \Delta Q_R}{\Delta t} = \frac{\lambda_f \Delta m}{\Delta t}$$

Da cui:

$$\Delta m = \frac{W_0 + W_R}{\lambda_f}\Delta t$$

Le pendenze delle rette, con il circuito aperto (senza corrente SC) e con il circuito chiuso (con corrente CC) corrispondono alla variazione di massa nell'unita di tempo

$$\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{SC} = \frac{W_0}{\lambda_f} \qquad \text{e} \qquad \left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{CC} = \frac{W_0}{\lambda_f} + \frac{W_R}{\lambda_f}$$

Perdita di massa

Sottraendo alla pendenza misurata con la corrente, quella misurata senza posso isolare il solo contributo della resistenza

$$\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{CC} - \left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{SC} = \frac{W_R}{\lambda_f} = \frac{VI}{\lambda_f}$$

Dove V ed I sono la differenza di tensione e la corrente misurate con l'amperometro ed il voltmetro rispettivamente in serie ed in parallelo con la resistenza. In questo modo riesco a ottenere una misura del calore latente di vaporizzazione dell'azoto λ_f

$$\lambda_f = \frac{VI}{\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{CC} - \left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{SC}}$$

Con errore

$$\Delta\lambda_f = \Delta V \left|\frac{I}{\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{CC} - \left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{SC}}\right| + \Delta I \left|\frac{V}{\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{CC} - \left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{SC}}\right| + \left(\Delta\left(\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{CC}\right) + \Delta\left(\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{SC}\right)\right)\left|\frac{VI}{\left(\left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{CC} - \left.\frac{\Delta m}{\Delta t}\right|_{SC}\right)^2}\right|$$

Perdita di massa

In alternativa posso usare il metodo grafico:

Indicando con t_{start} e t_{stop} l'istante di accensione/spegnimento

1. Traccio le rette per la fase I e per la fase III e le estrapolo a $t_m = \frac{t_{start}+t_{stop}}{2}$
2. Traccio le rette a pendenza massima/minima, estrapolando allo stesso t_m e misuro i valori di $\Delta(\Delta m|_{\text{fase I}})$ e $\Delta(\Delta m|_{\text{fase III}})$
3. Misuro quindi la distanza tra le due rette al tempo t_m di valore Δm e l'errore $\Delta(\Delta m) = \Delta(\Delta m|_{\text{fase I}}) + \Delta(\Delta m|_{\text{fase III}})$
4. $\lambda_f = \frac{VI}{\Delta m}\left(t_{stop} - t_{stop}\right) = \frac{VI\Delta t}{\Delta m}$
5. $\Delta\lambda_f = \lambda_f\left(\frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta(\Delta m)}{(\Delta m)} + \frac{\Delta(\Delta t)}{(\Delta t)}\right)$

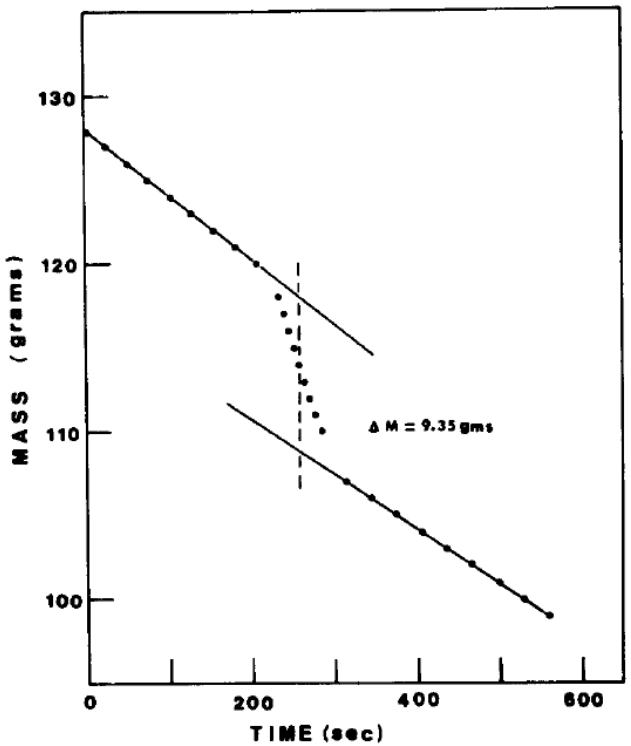


Fig. 2. Plot of the data which shows the mass of the cup assembly plus LN_2 as a function of time for the heat of vaporization of liquid nitrogen measurement. The background rates have been extrapolated to the center of the heating period which is marked by a dashed line.

Misura del calore specifico medio

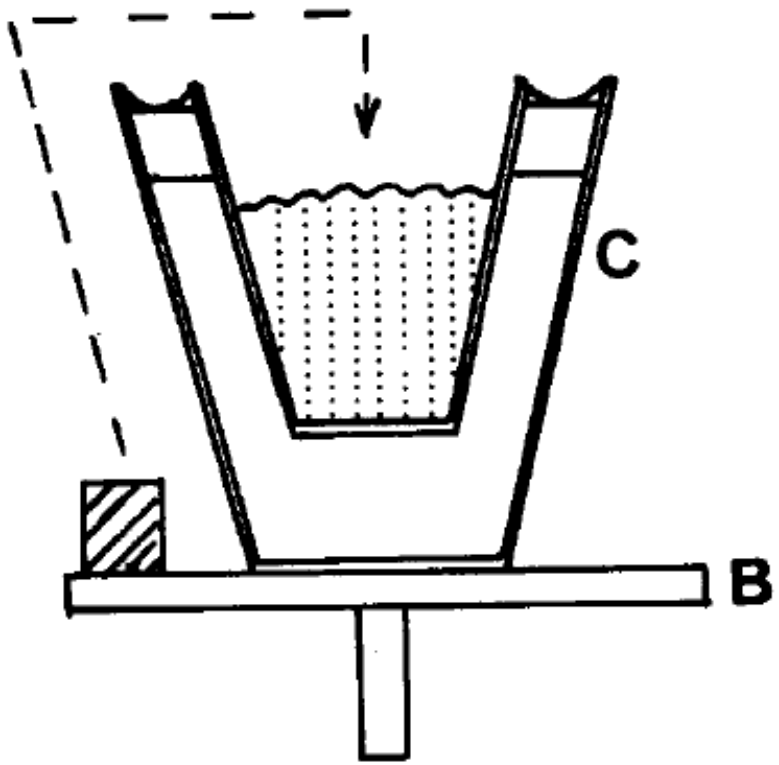


Fig. 3. Schematic diagram illustrating that the metal sample (lead or beryllium) is tranferred from the balance pan into the liquid nitrogen during the heat capacity measurements. The transfer is made after about 200 s, as shown by the data in Fig. 4. *B* is the balance pan and *C* is the cup assembly.

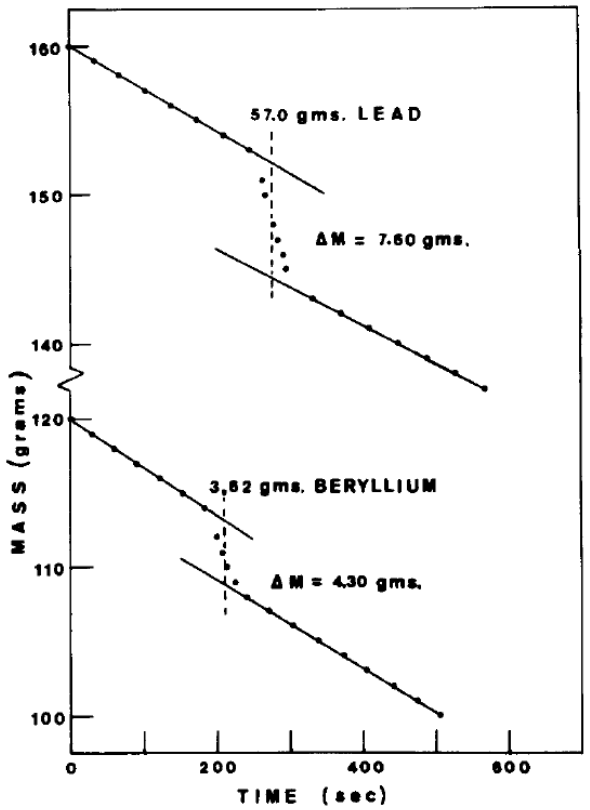


Fig. 4. Plots of the data which show the mass of the sample cup assembly plus LN_2 as a function of time for the heat capacity measurements for lead (upper) and beryllium (lower). The background rates have been extrapolated into the region where the cooling of the sample occurred. The mass of the nitrogen boil off Δm and the mass of each sample are shown for the two measurements.

Misura del calore specifico medio

Table I. Molar specific heats at constant pressure at several temperatures for Be, C(graphite), Si, Cu, and Pb. The units are cal/mole K and degrees Kelvin.[a]

T	Be	C(graphite)	Si	Cu	Pb
70	0.121	0.221	1.02	2.63	5.54
80	0.195	0.278	1.24	3.11	5.64
90	0.299	0.339	1.48	3.52	5.74
100	0.428	0.402	1.72	3.86	5.84
120	0.743	0.539	2.17	4.37	5.94
140	1.130	0.689	2.59	4.75	5.99
160	1.557	0.849	2.99	5.04	6.09
180	1.983	1.019	3.36	5.25	6.14
200	2.39	1.188	3.68	5.40	6.19
220	2.78	1.36	3.95	5.53	6.24
240	3.17	1.54	4.15	5.63	6.29
260	3.53	1.71	4.33	5.71	6.34
280	3.90	1.88	4.50	5.78	6.38
300	4.24	2.05	4.65	5.86	6.44

[a] See for example: *AIP Handbook* (McGraw-Hill, New York, 1963), p. 4–48; NBS Cryogenic Engr. Lab WADD Tech. Rep. 60-56, Part II (1960).

Calore specifico medio nell'intervallo di T

Il calore trasferito dal materiale all'azoto liquido ad una certa temperatura è

$$dQ = n\, C(T)\, dT$$

Da cui, nell'intervallo tra la temperatura ambiente e la temperatura di vaporizzazione dell'azoto liquido

$$\Delta Q = n \int_{T_a}^{T_f} C(T)\, dT \approx n \sum \frac{C(T_k) + C(T_{k+1})}{2} |T_{k+1} - T_k|$$

Definisco il calore del calore specifico medio nell'intervallo di temperatura è

$$\bar{c}_x = \frac{\Delta Q}{|T_a - T_f|} = \frac{n}{|T_a - T_f|} \sum \frac{C(T_k) + C(T_{k+1})}{2} |T_{k+1} - T_k|$$

utilizzare la formula per il calcolo approssimato degli integrali (regola del trapezio) per calcolare la capacità termica molare media per le sostanze riportate in tabella

Sicurezza in laboratorio

Sostanze criogeniche come l'azoto liquido sono ustionanti, perciò bisogna adottare alcune precauzioni elementari

- utilizzo di guanti per evitare di ustionarsi le mani
- utilizzo di occhiali per evitare spruzzi di azoto negli occhi
- attenta manipolazione dei contenitori: pensare sempre prima di agire

Ad es. tenere il dewar per il manico (alto, come quello di un secchio) è più prudente che tenerlo il mano come un bicchiere, perché in questo secondo caso si può essere toccati da una fuoriuscita accidentale del liquido criogenico.