

Costruiamoci un calorimetro a ghiaccio (1)

Descriverò brevemente una proposta di lavoro di gruppo, da me sperimentato negli anni passati con un certo numero di allievi del terzo corso di Istituto Tecnico Industriale. Il lavoro, oltre che stimolare la creatività degli studenti ed educarli alla risoluzione ragionata del problema pratico, ha permesso d'ottenere risultati più che soddisfacenti dal punto di vista dell'accuratezza e della riproducibilità del dato sperimentale. Ritengo l'esperimento degno di considerazione soprattutto perché la costruzione dello strumento richiede materiali niente affatto costosi, che si trovano alla portata di tutti, e che spesso hanno come unica destinazione il bidone delle immondizie. Con questa proposta desidero consolidare la massima secondo cui non esiste alcuna relazione tra il costo delle apparecchiature usate e la « produttività didattica » dell'esperimento.

1 - Principi di funzionamento del calorimetro

Si chiamano *adiabatici* i calorimetri in cui la temperatura della camicia isolante esterna viene mantenuta (con opportuni sistemi, talvolta artificiali) quasi identica a quella del recipiente calorimetrico vero e proprio. In tal modo si riducono al minimo le perdite di calore, evitando di conseguenza laboriosi processi di correzione dei dati, particolarmente necessari quando l'equilibrio termico del calorimetro si raggiunge molto lentamente.

Fra i calorimetri adiabatici si può comprendere quello di Bunsen, che è uno dei più semplici per funzionamento e per schema costruttivo. Nel calorimetro di Bunsen (« calorimetro a ghiaccio ») il recipiente di misura si mantiene alla temperatura del ghiaccio fondente. Le condizioni di « adiabaticità » sono assicurate da una camicia, contenente anch'essa ghiaccio fondente, che circonda completamente la camera di misura.

Poiché, nelle condizioni descritte, la camera si mantiene a temperatura costante, la misura calorimetrica vera e propria non si risolve

(come nella maggior parte dei casi) in un rilevamento termometrico. Il principio elementare su cui si fonda il funzionamento del calorimetro a ghiaccio è la ben nota proprietà dell'acqua, il cui volume specifico, nel passaggio dallo stato solido al liquido, subisce una diminuzione facilmente rilevabile per via sperimentale.

Il volume specifico del ghiaccio a 0°C e 1 atm è, con buona approssimazione, 1,091 ml/g. Quello dell'acqua liquida nelle medesime condizioni è 1,003 ml/g. Pertanto, nel passaggio di stato

H₂O (solido) → H₂O (liquido) (0°C, 1 atm) (1)
il volume del sistema diminuisce di

$$(1,091 - 1,003) \text{ ml/g} = 0,088 \text{ ml/g}.$$

La relazione tra variazione di volume ed effetti termici della trasformazione si stabilisce immediatamente, considerando che l'effetto termico della (1) è $\Delta H = +79,69 \text{ cal/g}$. Si verifica pertanto una diminuzione di volume $\Delta V = -0,088 \text{ ml}$ ogni volta che il sistema acqua-ghiaccio assorbe 79,69 cal. Ne risulta

$$\begin{aligned} \Delta V' &= \frac{\Delta V}{\Delta H} = \frac{-0,088}{79,69} \text{ ml} \cdot \text{cal}^{-1} = \\ &= -0,0011 \text{ ml} \cdot \text{cal}^{-1} \end{aligned} \quad (2)$$

e, viceversa

$$\begin{aligned} \Delta H' &= \frac{\Delta H}{\Delta V} = \frac{79,69}{-0,088} \text{ cal} \cdot \text{ml}^{-1} = \\ &= -90,56 \text{ cal} \cdot \text{ml}^{-1} \end{aligned} \quad (3)$$

Per mezzo delle relazioni (2) e (3) si può risalire con facilità alla quantità di calore assorbita (o ceduta) dal sistema acqua-ghiaccio misurandone la variazione di volume a 0°C e 1 atm.

Dal punto di vista funzionale, il calorimetro a ghiaccio (almeno per quanto riguarda gli scopi di questo lavoro) presenta i seguenti vantaggi (a) economia d'esercizio; (b) semplicità di costruzione; (c) equilibrio termico che si mantiene praticamente inalterato fino a che si conserva il ghiaccio nella camera di misura. Dal punto di vista didattico, l'apparecchio può

(1) Questo lavoro fa parte di una serie d'interventi didattici dell'autore, già pubblicati in « *La Didattica Scientifica* », Bergamo 1971-1974.

offrire interessanti spunti per esperimenti che, nella grande maggioranza dei casi, danno risultati più che soddisfacenti: anche perché il principio di funzionamento dell'apparecchio ed il metodo di trattazione dei dati sono accessibili ad ogni studente che possieda un minimo di buon senso.

2 - Costruzione del calorimetro

Il calorimetro da noi costruito è rappresentato schematicamente in fig. 1. I due recipienti esterni A e B sono comuni fustini metallici cilindrici (del tipo di quelli contenenti vernici od oli lubrificanti). L'intercapedine tra A e B viene accuratamente riempita con polistirolo espanso (residuo di qualche imballaggio) ridotto a pezzettini, in modo da isolare il sistema quel tanto che basta a conservare a lungo il ghiaccio contenuto in C. Per evitare infiltrazioni di liquido nell'intercapedine, questa viene protetta nella parte superiore mediante uno strato D di pece, che si fa colare allo stato fuso su un anello E di cartone pesante, che ha la funzione di proteggere il polistirolo dalla pece fusa ad alta temperatura.

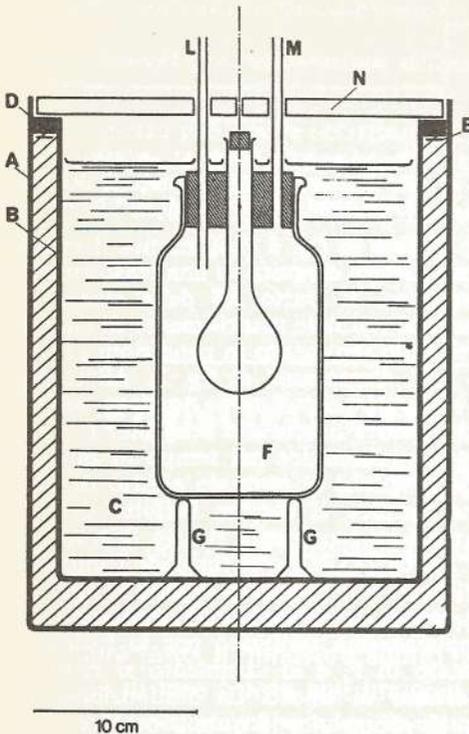


Fig. 1 - Sezione del calorimetro a ghiaccio.

All'interno del recipiente B si trova la camera di misura vera e propria, costituita da un robusto recipiente F di vetro (serve ottimamente allo scopo un barattolo vuoto di marmellata) sopraelevato dal fondo mediante i sostegni G, in modo da assicurare anche al-

la base il contatto colla miscela acqua-ghiaccio contenuta in C. Il barattolo F, che contiene acqua e ghiaccio finemente tritato, è chiuso da un robusto tappo di gomma, nel quale sono praticati tre fori: in quello centrale, più grande, passa il collo di un palloncino di vetro pyrex da circa 100 ml, che emerge per qualche centimetro dal piano della superficie superiore del tappo. Nei fori laterali sono inseriti due tubicini metallici (diametro interno circa 4 mm), che fanno capo: il primo (L) alla buretta per la misura delle variazioni di volume; il secondo (M) al tubo di drenaggio dell'acqua. Un coperchio N di legno truciolato verniciato, con fori per il passaggio dei due tubicini, copre il calorimetro. Per accelerare le operazioni di apertura e di chiusura durante il lavoro, è consigliabile segare a metà il coperchio, lungo il diametro che passa per i centri dei due fori.

Il tubicino L è collegato superiormente, mediante un breve raccordo in vipla o in gomma piuttosto rigida (che si può chiudere con una pinza metallica) alla buretta per la misura del volume d'acqua. Questa si può costruire semplicemente fissando un tubicino di vetro (diametro interno circa 3 mm, lunghezza circa un metro) ad un'asticella di legno, che viene graduata incollandovi una striscia di carta millimetrata. La « buretta » viene fissata verticalmente in corrispondenza di L, e può essere tarata pesando una volta per tutte l'acqua che ne esce: essa contiene un millilitro di liquido in un'altezza di parecchi centimetri.

3 - Preparazione dello strumento per la misura

Innanzitutto, si riempiono il barattolo C ed il recipiente F con acqua distillata mista a ghiaccio (ottenuto da acqua distillata). Successivamente si alloggia il palloncino nell'apposito foro, e si tappa il recipiente F. La buona tenuta del tappo, e delle sue connessioni con F, L, M e con il palloncino è determinante ai fini del buon esito delle misure.

Si collega L alla buretta, e da questa si lascia fluire acqua distillata in F, fino a che il liquido emerge dal tubo di drenaggio M. L'operazione va condotta con particolare cura (eventualmente agitando F) in modo da evitare che nella camera di vetro di F si formino bolle d'aria, cui inevitabilmente consegue falsamento della misura. Occorre anche accertarsi che non si trovino bolle d'aria nei tubi L e M e nella buretta. Si chiude quindi M (con un tubicino di gomma provvisto di pinza), e s'introduce nel palloncino l'appropriato reagente, o il sistema di cui si vuol misurare l'effetto termico (cfr. più avanti). Tappato il palloncino e chiuso il calorimetro, si attende

qualche tempo lo stabilizzarsi dell'equilibrio termico (bastano in genere circa 10'). In questa fase, il livello del liquido in buretta diminuisce piuttosto rapidamente, in seguito alla fusione di una cospicua quantità di ghiaccio contenuto in F. E' necessario garantire (con opportune aggiunte) che la buretta contenga sempre acqua senza bolle d'aria, e che il livello del liquido non scenda mai al disotto dell'imboccatura di L.

Infine si riempie la buretta fino alla tacca superiore (2); e si inizia immediatamente il procedimento di misura.

4 - Esecuzione della misura

Nonostante il buon isolamento termico dovuto alla camicia isoterica C, è inevitabile un certo assorbimento di calore da parte della camera di misura, con conseguente scioglimento di un po' di ghiaccio, e diminuzione di volume del sistema (che si manifesta con una diminuzione del livello del liquido in buretta). Si è verificato che, purché le condizioni ambientali si mantengano costanti, l'assorbimento di calore procede a ritmo costante nel tempo, come risulta dalla curva sperimentale di fig. 2; se il calorimetro è ben costruito ed isolato, la variazione di volume non dovrebbe superare 1,5 ml in mezz'ora circa.

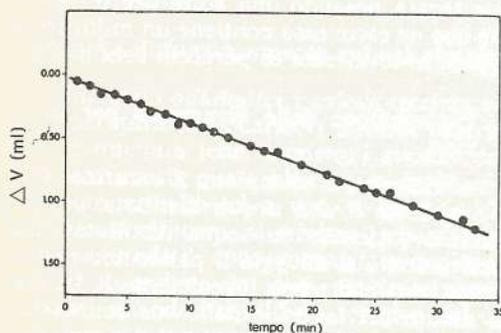


Fig. 2 - Assorbimento di calore del calorimetro, in condizioni di quiete. I punti rappresentano i risultati dei singoli rilevamenti.

Per eseguire la misura, è necessario conoscere la pendenza della curva di fig. 2: si rilevano pertanto i valori del livello dell'acqua in buretta, a intervalli di tempo regolari (1' o anche meno), fino ad ottenere un numero di

(2) Per evitare formazione di bolle d'aria durante la carica della buretta, è consigliabile effettuare il riempimento dalla parte inferiore, servendosi di un raccordo per tubi a T, collegato a tubicini di gomma chiusi da pinzette.

« punti sperimentali » sufficienti ad individuare la retta. Successivamente si provoca la reazione nel palloncino, introducendovi il secondo reagente (cfr. più avanti sub a e sgg.). La operazione deve essere condotta con rapidità ed accuratezza, in modo da non alterare sensibilmente gli equilibri termici. Ricoperti palloncino e calorimetro, si continuano i rilevamenti di volume.

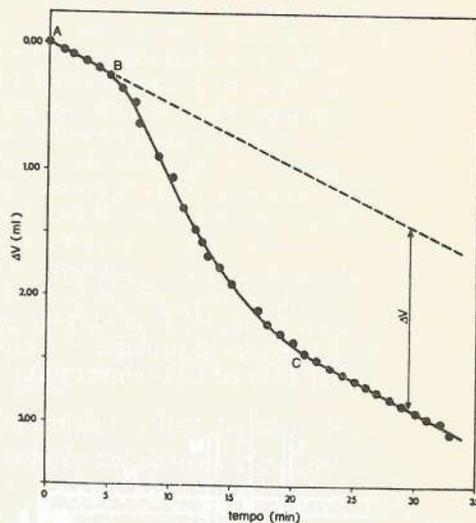


Fig. 3 - Risultato d'una misura calorimetrica. Anche in questo caso i risultati dei rilevamenti sono rappresentati con punti pieni.

Il grafico di fig. 3 rappresenta il risultato di una misura eseguita su una trasformazione esotermica. Il tratto AB della curva corrisponde al normale assorbimento di calore da parte dello strumento in condizioni « di quiete » (cfr. diagramma di fig. 2). All'istante B (5') s'innesca nel pallone la reazione, ad es. introducendovi il secondo reagente. Il volume prende a diminuire nel tempo in modo più vistoso, poiché al normale effetto di dispersione termica si somma l'effetto della trasformazione esotermica (tratto BC). All'istante C (circa 22') la curva riprende l'andamento rettilineo, con pendenza eguale a quella in AB: segno che il calore di reazione è stato completamente utilizzato per la fusione del ghiaccio in F, e lo strumento si ritrova in condizioni di riposo. La diminuzione sperimentale di volume dovuta al calore di reazione è ovviamente rappresentata dal segmento segnato con ΔV , che una verticale intercetta fra le due parallele indicate sul diagramma: ossia dalla differenza fra l'ordinata del punto che avrebbe rappresentato la situazione del calorimetro in assenza di reazione, e quella del punto che indica la situazione effettiva dopo la reazione.

5 - Taratura del calorimetro

La costante di proporzionalità tra calore di reazione e variazione di volume è stata facilmente ricavata per via teorica: si veda a questo proposito la relazione (3). Può essere conveniente e didatticamente utile ricavare *sperimentalmente* il valore di k nella

$$\Delta H = k \cdot \Delta V \quad (4)$$

facendo avvenire nel palloncino una reazione di cui sono noti gli effetti termici. Può essere utile a questo fine la dissoluzione di un metallo molto elettropositivo (come il magnesio o lo zinco) in acido forte: i relativi valori di ΔH per mole di metallo si trovano nelle tabelle. Una volta determinata k , si può eseguire qualsiasi misura con maggior garanzia di accuratezza. Si noti che la relazione di taratura può essere espressa anche in termini di variazione del livello del liquido in buretta

$$\Delta H = k' \cdot \Delta V \quad (5)$$

k' dipende in misura determinante dalle caratteristiche costruttive del calorimetro.

6 - Suggerimenti per l'utilizzazione dell'apparecchio

Il calorimetro può essere utilizzato per misurare l'effetto termico di qualsiasi trasformazione che possa avvenire a 0°C. Fra le misure da noi eseguite con successo, possiamo elencare:

(a) la determinazione del calore specifico medio d'un metallo: s'introduce nel palloncino contenente acqua a 0°C un pezzo di metallo preventivamente riscaldato in bagno a temperatura costante;

(b) la determinazione del calore di diluizione di alcali o acidi concentrati: s'introduce un volume misurato (a 0°C) di acido o alcali in una quantità nota d'acqua a 0°C, contenuta nel palloncino;

(c) la determinazione del calore di dissoluzione d'un metallo molto elettropositivo in acido a 0°C;

(d) lo studio degli effetti termici di una resistenza elettrica percorsa da corrente di intensità variabile; la resistenza, opportunamente verniciata con un pigmento isolante e idrorepellente, si può immergere direttamente nel bagno F;

(e) la verifica della « estensività » di ΔH , ossia della relazione lineare tra quantità di reagente introdotto e variazione di livello in buretta. Si noti a questo proposito che, alla fine di ogni misura, il calorimetro è pronto per iniziare una seconda prova: il ghiaccio contenuto nel vaso F basta per effettuare un numero molto elevato di misure. Se l'isolamento è buono, il ghiaccio in C si conserva per più di 12 ore.

RICCARDO FREDDI

Istituto Tecnico Industriale
« E. Fermi » - Mantova

RINNOVO DELL'ISCRIZIONE ALL'A.I.F. PER IL 1979

La non facile situazione finanziaria e la decisione di fare uscire, per il 1978, sia il n. 3 che il n. 4 di « La Fisica nella Scuola » invece di un numero unico, ci obbligano a sollecitare tutti i colleghi che non lo avessero ancora fatto, a rinnovare subito la loro iscrizione per consentire all'Associazione di fare fronte agli impegni e mantenere i programmi prefissati.

Ricordiamo che la quota di iscrizione per il 1979 è di Lire 8.000 sia per i soci individuali, sia per i soci collettivi.

Il nostro numero di conto corrente postale è: 16910416 intestato all'A.I.F., Associazione per l'Insegnamento della Fisica, Istituto di Fisica dell'Università, 41100 Modena.