

- [24] Bent H. A. Tangent-Sphere Models of Molecules IV. Estimation of Internuclear Distances - The Electronic Structure of Metals. *Journal of Chemical Education*, 1965, **42**, 349.
- [25] Bent H. A. Tangent-Sphere Models of Molecules V. Alfred Werner and the Doctrine of Coordination. *Journal of Chemical Education*, 1967, **44**, 513.
- [26] Bent H. A. Tangent-Sphere Models of Molecules VI. Ion-Packing Models of Covalent Compounds. *Journal of Chemical Education*, 1968, **45**, 769.
- [27] Sidgwick N.V. , Powell H. M. Stereochemical types and valency groups. *Proceedings Royal Society*, 1940, 153.
- [28] Drago R. S. A Criticism of the Valence Shell Electron Pair Repulsion Model as a Teaching Device. *Journal of Chemical Education*, 1973, **50**, 244.
- [29] Gillespie R. J. A Defense of the Valence Shell Electron Pair Repulsion (VSEPR) Model. *Journal of Chemical Education*, 1974, **51**, 367.
- [30] Bader R. F. W., MacDougall P. J. , Lau C. D. H. Bonded and Nonbonded Charge Concentrations and their Relation to Molecular Geometry and Reactivity. *Journal of the American Chemical Society*, 1984, **106**, 1594.
- [31] Bader R. F. W., Gillespie R. J. , MacDougall P. J. A Physical Basis for the VSEPR Model of molecular Geometry. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, **110**, 7329.
- [32] Gillespie R. J., Bytheway I., Dewitte R. S. , Bader R. F. W. Trigonal Bipyramidal and Related Molecules of the Main Group Elements.- Investigation of apparent Exceptions to the VSEPR Model through the Analysis of the Laplacian of the Electron Density. *Inorganic Chemistry*, 1994, **33**, 2115.
- [33] Bytheway I., Gillespie R. J., Tang T. H. , Bader R. F. W. Core Distortions and Geometries of the Difluorides and Dihydrides of Ca, Sr, and Ba. *Inorganic Chemistry*, 1995, **34**, 2407.
- [34] Gillespie R. J., Bytheway I., Ting-Hua T., Bader R. F. W. Geometry of the Fluorides, Oxofluorides, Hydrides, and Methanides of Vanadium (V), Chromium (VI), and Molybdenum (VI): Understanding the Geometry of Non-VSEPR Molecules in Terms of Core Distortion. *Inorganic Chemistry*, 1996, **35**, 3954.
- [35] Gillespie R. J. , Johnson S. A. Study of Bond Angles and Bond Lengths in Disiloxane and Related Molecules in Terms of the Topology of the Electron Density and Its Laplacian. *Inorganic Chemistry*, 1997, **36**, 3031.
- [36] Gillespie R. J., Bytheway I. , Robinson E. A. Bond Lengths and Bond Angles in Oxo, Hydroxo, and alkoxo Molecules of Be, B, and C: A Close-Packed Nearly Ionic Model. *Inorganic Chemistry*, 1998, **37**, 2811.
- [37] Gillespie R. J. The VSEPR Model Revisited. *Chemical Society Reviews*, 1992, 59.
- [38] Gillespie R. J. Multiple Bonds and the VSEPR Model. *Journal of Chemical Education*, 1992, **69**, 116.
- [39] Gillespie R. J. Bonding without orbitals. *Education in Chemistry*, 1996, **33**, 103. Traduzione italiana in: *CnS-La chimica nella Scuola*, 1997, 19, 2.
- [40] Gillespie R. J., Spencer J. N. , Moog R. S. Demystifying Introductory Chemistry, Part 2. Bonding and Molecular Geometry without Orbitals - The electron Domain Model. *Journal of Chemical Education*, 1996, **73**, 622.

LA CALORIMETRIA

Riassunto

Dopo alcuni cenni alle origini della calorimetria ed alla sua rilevanza dal punto di vista pratico e concettuale, vengono evidenziate le condizioni che debbono essere soddisfatte affinché il calore misurato in un processo, chimico o fisico, possa diventare caratteristico del processo stesso, e vengono descritte le principali metodologie per la sua misura sperimentale. Vengono descritti in particolare calorimetri di tipo adiabatico, isoterma e isoperibolico, quelli a flusso termico e quelli a flusso di materia.

Summary

After some hints to the origins of calorimetry and its importance, both practical and conceptual, the conditions

GIOVANNI CONTI (*)
PAOLO GIANNI (*)

are examined which need to be met in order that the heat associated with some process may be considered a characteristic of the process itself. The main methodologies used for the experimental measurements of heat are then described, with particular attention to adiabatic, isothermal, isoperibolic, heat-flow and flow calorimeters.

Cenni storici

La calorimetria è una tecnica sperimentale che si propone di determinare quantitativamente il calore associato alle trasformazioni della materia di tipo fisico o chimico. Anche se la letteratura scientifica riporta di esperienze rudimentali di calorimetria fin dalla fine del XVII secolo, si può dire che tale tecnica sia nata nella

seconda metà del 1700 con le esperienze di Lavoisier e di Laplace. Fino a quel tempo in realtà non si conosceva ancora la natura stessa della cosa che si misurava. Si credeva in fatti che il calore fosse un qualcosa di materiale, una specie di fluido contenuto nei corpi, che poteva passare fisicamente da un corpo ad un altro. Ecco che il chimico inglese Joseph Black, cui si devono le prime esperienze sistematiche di misura del calore che accompagna alcuni passaggi di stato, alla fine del 1700 parlava di un "fluido calorico". E nello stesso periodo Lavoisier pensava che il "calorico" fosse qualcosa di reale (lo considerava una delle 33 sostanze semplici) che esisteva in forma legata nei composti chimici e veniva liberato totalmente o parzialmente durante le reazioni. Soltanto nel secolo XIX è stato riconosciuto che il calore non è una entità fisica a sè stante, bensì un modo di scambiare energia. Si capì in sostanza che non ha senso parlare di calore associato ad

un corpo, ad esempio ad un composto chimico considerato in uno stato fisico definito, mentre ha senso associare il calore ad un eventuale processo che veda questo composto assumere uno stato fisico diverso, oppure trasformarsi in un altro composto tramite reazione chimica. In altri termini, è parte dell'energia che è immagazzinata in un corpo; questa energia può essere scambiata sotto diverse forme, e una di queste forme è appunto il calore. La calorimetria ha acquistato una notevole importanza nella metà del XIX secolo dopo gli studi di Hess che hanno dimostrato che il calore associato ad una reazione chimica che avviene a pressione costante dipende soltanto da natura e stato dei reagenti iniziali e natura e stato dei prodotti finali. Ciò ha permesso di determinare il calore di reazione anche per reazioni non realizzabili in modo diretto, combinando in modo opportuno i calori di altre reazioni contenenti reagenti a comune. In realtà la portata e l'utilizzo della tecnica calorimetrica per lo studio delle reazioni era limitata a quei tempi da una conoscenza ancora approssimativa delle equazioni chimiche descrittive delle reazioni studiate.

I primi calorimetri misuravano il calore sulla base dell'effetto che esso aveva su di una trasformazione nota. Ad esempio Lavoisier usava un calorimetro a ghiaccio, in cui il calore sviluppato da un certo processo all'interno di un recipiente veniva sfruttato per far fondere del ghiaccio in un contenitore esterno: la quantità di acqua liquida formata moltiplicata per il calore di fusione del ghiaccio permetteva di risalire al calore sviluppato. La generazione di quantità note di calore tramite un effetto elettrico introdotta da Joule nella metà dell'ottocento, unitamente alla disponibilità di termometri di precisione, ha poi aperto la via alla costruzione di calorimetri più pratici e allo stesso tempo più precisi.

Chi fosse interessato ad approfondire la storia e l'evoluzione della calorimetria, viste attraverso la descrizione dell'apporto dei suoi maggiori coltivatori, può riferirsi ad una raccolta recente ⁽¹⁾ di due professori dell'Università di Marsiglia.

Importanza della calorimetria

La conoscenza del calore associato ad un certo processo riveste una notevole importanza sia dal punto di vista pratico che dal punto di vista concettuale. Ha importanza pratica in quanto consente ad esempio la corretta progettazione degli impianti industriali che sfruttano reazioni chimiche per la preparazione di certi prodotti. Si tratta infatti di prevedere opportuni sistemi di riscaldamento per far avvenire reazioni endotermiche, cioè reazioni che avvengono con assorbimento di calore; mentre sarà necessario introdurre adeguati sistemi di raffreddamento nel caso di reazioni che sviluppino calore.

D'altra parte la nozione del calore sviluppato in un processo è importante anche dal punto di vista concettuale, in quanto vi è una stretta correlazione tra la natura della trasformazione e gli effetti termici ad essa connessi. Basti pensare che quando si considera una reazione chimica, ci si riferisce ad un processo in cui si rompono certi legami e se ne formano altri: il calore della reazione è pertanto legato alla compensazione tra l'energia spesa per rompere alcuni legami presenti nei reagenti e quella guadagnata nel formare i nuovi legami nei prodotti. Per questi processi i calori in gioco saranno in genere grandi, in quanto determinati dalle energie di legame, tipicamente dell'ordine delle centinaia di kJ mol⁻¹. Quando invece ci si riferisce a processi in cui non si rompono legami fra gli atomi che compongono le molecole, ma si modificano soltanto le forze con cui le molecole interagiscono scambievolmente in diversi stati di aggregazione, come nei passaggi

di stato di sostanze pure, si assiste allora a liberazione o assorbimento di quantità di calore nettamente inferiori.

La disciplina che si occupa dello studio degli effetti termici associati ai diversi processi di interesse dei chimici è la termochimica, di cui la calorimetria è il sottinsieme che si occupa della misura sperimentale diretta del calore. Nella tabella 1 sono riportate le tipologie più comuni di processi di interesse chimico, con l'ordine di grandezza dei calori ad essi associati, normalizzati rispetto ad una mole di sostanza trasformata.

Nel presentare i dati della tabella 1 abbiamo implicitamente dato per scontata la stretta corrispondenza tra effetto termico e processo. In realtà è opportuno però fare un passo indietro, chiedendoci sotto quali condizioni il calore è determinato soltanto dalla tipologia del processo considerato, e non è invece influenzato dalle modalità sperimentali con cui quest'ultimo viene condotto. La risposta a tale domanda ci viene fornita dal primo principio della termodinamica.

La Misura del Calore dalla Prima Legge della Termodinamica

La prima legge della Termodinamica è un'espressione del *principio di conservazione dell'energia* contenuta in un sistema, nelle sue diverse forme: quella statica chiamata *Energia Interna*, U, e le altre forme di energia "in transito" come il *Calore*, Q, ed il *Lavoro*, W. L'energia interna contenuta in un sistema può infatti *transitare* all'esterno del sistema medesimo sotto forma di calore e/o lavoro, oppure il sistema può ricevere calore e/o lavoro dall'esterno, ma tutte queste quantità devono sempre soddisfare la *prima legge* espressa dalla seguente relazione:

$$\Delta U = Q - W \quad (1)$$

La variazione di energia interna, ΔU ,

Tabella 1. Processi tipici e calori associati.^a

Processo		Calore per mole ^b kJ mol ⁻¹	Esempio	Calore per mole ^b kJ mol ⁻¹
<i>processi reattivi</i>				
formazione	elementi → molecola	+100 ÷ -2000	C(s) + 2H ₂ (g) → CH ₄ (g)	-74.8
combustione	idrocarburo + O ₂ → CO ₂ + H ₂ O	-200 ÷ -6000	CH ₄ (g) + 2O ₂ (g) → CO ₂ (g) + 2H ₂ O(l)	-890
idrogenazione	comp. insaturo + H ₂ → comp. saturo	-100 ÷ -200	CH ₂ =CH ₂ (g) + H ₂ (g) → CH ₃ -CH ₃ (g)	-132
polimerizzazione	monomero → polimero	+10 ÷ -110	CH ₂ =CH ₂ (g) → 1/n -(CH ₂ -CH ₂) _n (g)	-93.5
protonazione	base + H ⁺ → base protonata	-30 ÷ -60	NH ₃ (aq) + H ⁺ (aq) → NH ₄ ⁺ (aq)	-52.2
<i>processi non reattivi</i>				
fusione	solido → liquido	+2 ÷ +15	H ₂ O(s) → H ₂ O(l)	+ 6.01
vaporizzazione	liquido → vapore	+10 ÷ +50	H ₂ O(l) → H ₂ O(v)	+44.02
miscela	liquido A + liquido B → mix {A+B}	-3 ÷ +3	C ₆ H ₆ (l) + c-C ₆ H ₁₂ → mix (x=0.5)	+0.80
soluzione	soluto + solvente → soluzione	-80 ÷ +50	KCl(s) + H ₂ O → K ⁺ (aq) + Cl ⁻ (aq)	+17.22
diluzione	soluz. conc. + solvente → soluz. dil.	-1 ÷ +1	NaOH(aq,m=1) → NaOH(aq,m=0.1)	-0.15
transizione allotropica	solido (forma α) → solido (forma β)	0 ÷ +5	S (rombico) → S (monoclinico)	+0.33

^a) abbreviazioni: s = solido, l = liquido, v = vapore, x = frazione molare, m = molalità, comp. = composto, mix. = miscela, soluz. = soluzione, conc. = concentrata, dil. = diluita, ^b) temperatura = 25°C, pressione = 1 atmosfera; (+) processo endotermico, (-) processo esotermico.

($\Delta U = U_{\text{fin}} - U_{\text{iniz}}$) per un sistema che assorbe dall'esterno una quantità di calore⁽¹⁾ Q e compie il lavoro W è nulla ($U_{\text{fin}} = U_{\text{iniz}}$) se il lavoro fatto è uguale al calore ricevuto. Se il lavoro detto è minore del calore, l'energia interna del sistema aumenterà ($U_{\text{fin}} > U_{\text{iniz}}$) ed invece, ovviamente, essa diminuirà ($U_{\text{fin}} < U_{\text{iniz}}$) se il lavoro eseguito è maggiore del calore ricevuto.

Il calore Q può essere quindi definito riarrangiando la (1), nel modo seguente:

$$Q = \Delta U + P\Delta V \quad (2)$$

dove $P\Delta V$ ($\Delta V = V_{\text{fin}} - V_{\text{iniz}}$) è la quantità di lavoro W quando si consideri solamente quello di tipo meccanico (lavoro di espansione o di volume) contro una pressione costante P .

Per un sistema che passa da uno stato iniziale 1 a uno stato finale 2 in un processo a pressione costante in cui si ha scambio di calore Q_p e di lavoro $P\Delta V$ con l'ambiente circostante, si può allora scrivere esplicitando la 2:

$$Q_p = U_2 - U_1 + P(V_2 - V_1) \quad (3)$$

che riarrangiata diventa:

$$Q_p = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \quad (4)$$

dove $P_2 = P_1$ essendo il processo considerato a pressione costante.

Se adesso indichiamo con H la quantità ($U + PV$) potremo scrivere:

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (5)$$

e cioè la quantità di calore che il sistema scambia con l'ambiente circostante in condizioni di pressione costante è uguale alla variazione ΔH della quantità H , la funzione termodinamica ausiliaria chiamata *Entalpia*. Possiamo pertanto affermare che il calore scambiato in un processo a pressione costante Q_p corrisponde alla variazione di entalpia osservata nel processo medesimo.

Quando lo scambio di calore avviene invece in condizioni di volume costante avremo che $\Delta V = 0$ e quindi applicando la (2) potremo scrivere che il calore Q_v corrisponde alla variazione di energia interna ΔU essendo nullo il lavoro e cioè:

$$Q_v = U_2 - U_1 \quad (6)$$

Quando ad un sistema, inizialmente a temperatura T_1 , viene fornita una certa quantità di calore Q_x , in generale esso si riscalda e raggiunge il valore di temperatura T_2 ($T_2 > T_1$). Si definisce allora operativamente la quantità C_x , *Capacità Termica* del sistema, nel modo seguente:

$$C_x = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q_x}{\Delta T} \quad (7)$$

dove l'indice X indica le condizioni in cui è avvenuto il riscaldamento (per $X = P$ oppure $X = V$ si intendono condizioni di pressione o di volume costante rispettivamente).

Il rapporto $Q_x/\Delta T$ che compare nella 7 precedente, raggiunge un valore praticamente costante per differenze di temperatura ΔT di valore attorno ad 1 K e può essere assunto come la capacità termica del sistema considerato che viene definita perciò come la quantità di calore Q_x (nelle condizioni indicate dall'indice X) necessaria per aumentare di 1 K la temperatura del sistema stesso. Questa definizione fa sì che la capacità termica C_x abbia carattere estensivo, dipendente cioè dalla massa del sistema. Se si considera invece l'unità di massa m del corpo, possiamo definire il suo calore specifico c_x nel modo seguente:

$$c_x = C_x / m \quad (8)$$

Sulla base delle considerazioni fatte, e cioè per valori di ΔT abbastanza piccoli, la 7 può essere riarrangiata nel modo seguente:

$$Q_x = c_x \cdot m \Delta T \quad (C_x = c_x \cdot m) \quad (9)$$

La 9 può essere allora considerata la relazione base per il calcolo del calore Q_x assorbito o ceduto da un corpo di massa m e di calore specifico $c_{s,x}$ mediante la determinazione della variazione di

temperatura ΔT osservata durante il processo. Questa procedura viene utilizzata in molte delle apparecchiature calorimetriche che vengono di seguito descritte.

Calorimetri e Metodologie Calorimetriche

I calorimetri sono strumenti che servono a misurare la quantità di calore, sviluppato o assorbito, da un determinato processo, chimico o fisico, oggetto della nostra indagine e che avviene all'interno del calorimetro stesso. Essi sono costituiti, nelle versioni più classiche, da un recipiente V (vedi fig. 1) detto "cella" all'interno del quale vengono introdotti i componenti che in seguito a miscelazione danno luogo al processo in esame. Nella cella sono pure contenuti: un termometro Th , un agitatore M , una resistenza elettrica scaldante R ed un opportuno sistema S per la miscelazione dei componenti al momento desiderato. La cella calorimetrica è situata in un contenitore B , mantenuto a temperatura costante per immersione in un bagno termostatico oppure in una camera termostatica a circolazione d'aria od anche in un blocco massivo di metallo opportunamente condizionato alla temperatura desiderata. Il termometro, nelle versioni più recenti, è in genere costituito da un trasduttore di temperatura (termocoppia, termistore, resistenza di Platino ecc.) capace di dare un segnale elettrico che amplificato può fornire una misura della variazione di temperatura ΔT che si osserva per effetto del processo in esame, con una notevole risoluzione (10^{-4} + 10^{-5} K). La resistenza elettrica R viene utilizzata per determinare la capacità termica C della cella con il suo contenuto che è necessaria per il calcolo del calore Q mediante l'uso della relazione 9. Essa viene alimentata con una corrente di valore noto i per un tempo t ed il valore di C è calcolato sempre mediante l'uso dell'eq. 9 espres-

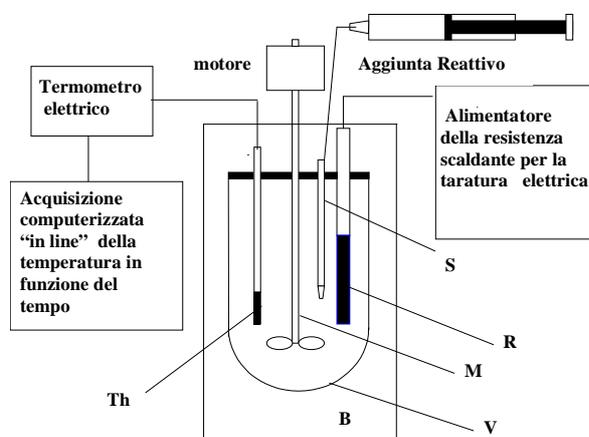


Fig. 1 - Schema classico di una cella calorimetrica.

14 Alle quantità di energia in transito Q e W viene assegnato un segno convenzionale a seconda del verso di trasferimento. Assumeremo, in questa breve trattazione, segno positivo ($Q > 0$) per il calore che si trasferisce dall'ambiente al sistema e viceversa. Il segno positivo invece al lavoro ($W > 0$) fatto dal sistema e viceversa.

so come:

$$C = Q' / \Delta T' \quad (10)$$

dove $Q' = R \cdot i^2 \cdot t$ (Q' in Joule se R è in Ω , i in Ampère e t in secondi) e $\Delta T'$ sono rispettivamente il calore e la corrispondente variazione di temperatura relativi al processo di riscaldamento con la resistenza R .

Esistono in realtà vari tipi di metodologie calorimetriche che si differenziano fondamentalmente per la procedura usata nella misura del calore, ma tutte utilizzano, in modo diretto o indiretto, la variazione di temperatura osservata ΔT dovuta all'evolversi del processo in esame.

I principali tipi di calorimetri, tra quelli più utilizzati nella pratica comune, sono compresi tra le seguenti categorie:

- a) - Calorimetri adiabatici.
- b) - Calorimetri isoperibolici.
- c) - Calorimetri isotermi.
- d) - Calorimetri a flusso termico.
- e) - Calorimetri a flusso di materia.

Calorimetri adiabatici

I calorimetri adiabatici sono apparecchiature che presentano difficoltà costruttive non indifferenti. Essi vengono in genere concepiti in laboratori di ricerca e sono utilizzati quasi esclusivamente per la misura delle capacità termiche di solidi e

non essendo imposto alcun vincolo tra la temperatura della cella e quella del termostato. Come esprime il loro nome, cella e termostato sono semplicemente nello stesso "peribolo". La procedura utilizzata nella misura del calore è pure analoga a quella del calorimetro adiabatico e fa uso delle relazioni 9 e 10 che richiedono di conoscere le variazioni ΔT e $\Delta T'$. Dato tuttavia che gli scambi di calore tra cella e termostato sono in questo caso tutt'altro che trascurabili, le variazioni dette non possono essere ottenute con la facile procedura utilizzata quando si opera in condizioni adiabatiche. I ΔT vengono perciò calcolati da un'analisi dell'andamento osservato della temperatura nel tempo e cioè della funzione $T(t)$, che viene condotta applicando i principi fisici che regolano la propagazione del calore nei vari mezzi.

A titolo di esempio nella fig. 2 sono riportati gli andamenti della temperatura nel tempo in un'esperienza condotta sia in un calorimetro isoperibolico, sia in uno di tipo adiabatico. L'esperienza consiste nella misura della variazione di entalpia ΔH_N della reazione di neutralizzazione, in soluzione acquosa, dell'idrato di sodio NaOH con acido cloridrico HCl. Una quantità pari a 1.0 ml di una soluzione di HCl 0.1 M (cioè $1.0 \cdot 10^{-4}$ moli di acido) è stata aggiunta ad una soluzione contenente una quantità in eccesso di idrato di sodio. Il salto di temperatura osservato è stato, praticamente in ambedue i calorimetri, pari a 0.00884 K. Si può osservare nella figura che questo valore viene letto direttamente quando si opera in condizioni adiabatiche. Nell'altro caso, invece, è stato necessario l'uso di una procedura, in questo esempio molto semplificata, che consente di ottenere il dato estrapolato al valore medio del tempo che intercorre tra l'inizio e la fine del processo, mediante il prolungamento dei tratti iniziale e finale della curva calorimetrica. La capacità termica C del sistema è stata poi determinata applicando una tensione di

4.1640 V alla resistenza scaldante, avente un valore di 40.0 Ω , per un tempo di 30.50 s, ottenendo un salto di temperatura ΔT pari a 0.0210 K. Il valore di C è stato poi calcolato come:

$$C = (4.164^2 / 40) 30.5 / 0.021 = 629.6 \text{ J K}^{-1}$$

Si è calcolato quindi il calore Q sviluppato nella reazione nel modo seguente:

$$Q = - 629.6 \cdot 0.00884 = -5.566 \text{ J} \quad (1)$$

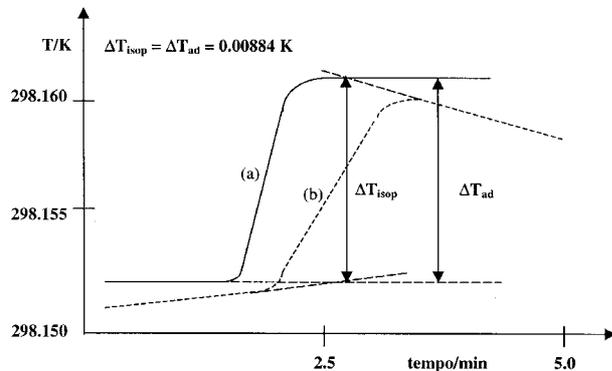
e la variazione di entalpia della reazione calcolata infine come:

$$\Delta H_N = -5.566 / 1 \cdot 10^{-4} = -55660 \text{ J mole}^{-1}$$

Per le caratteristiche di semplicità e praticità sopra dette, i calorimetri isoperibolici sono molto diffusi ed utilizzati per la misura del calore in molti processi di svariata tipologia. Essi sono tuttavia particolarmente adatti allo studio di quei processi che avvengono in tempi abbastanza brevi in quanto per tempi lunghi le "perdite" di calore potrebbero rendere inattendibili i risultati ottenuti.

Bomba di Malher

Un particolare tipo di calorimetro, che appartiene usualmente alla categoria degli apparati isoperibolici (ve ne sono tuttavia anche alcuni di tipo adiabatico), è molto diffuso ed è utilizzato per la misura dei calori di combustione delle sostanze organiche. Esso è conosciuto col nome di "Bomba di Malher". La cella calorimetrica di questo apparato, nelle versioni più comuni, è costituita da un recipiente in metallo del volume di circa 3 litri, che viene riempito con una quantità nota di acqua (usualmente 2 kg) e posto in un ambiente termostato. All'interno del recipiente, che contiene il termometro e l'agitatore, viene immersa la "Bomba" consistente in un vaso cilindrico in acciaio a pareti spesse munito di coperchio a



procedura già descritta nel paragrafo precedente (eq. 9 e 10) mediante la misura delle variazioni di temperatura ΔT e $\Delta T'$ osservate rispettivamente per il processo in esame e per la taratura effettuata con la resistenza scaldante. Queste variazioni sono facilmente ottenibili dalla differenza fra le temperature osservate nei periodi prima e dopo ogni esperienza poiché, date le condizioni di lavoro, la temperatura rimane costante durante gli intervalli detti.

Calorimetri isoperibolici

Questi calorimetri hanno una struttura di base sostanzialmente simile a quella degli apparati adiabatici ora descritti. Essi sono tuttavia di concezione molto più semplice

¹ Il segno - è stato aggiunto per ottemperare alla convenzione sul calore prima citata.

Fig. 2 - Andamenti tipici della funzione $T(t)$ in un'esperienza calorimetrica e variazioni osservate ΔT . (a) Condizioni adiabatiche (ΔT_{ad}), (b) Condizioni isoperiboliche (ΔT_{isop}).

chiusura ermetica. Dentro la bomba viene introdotta la sostanza da bruciare sotto forma di compressa in caso di solidi o contenuta in una sottile fiala di vetro nel caso di composti liquidi. La bomba viene inoltre riempita con ossigeno puro alla pressione di $20 \div 30$ bar. Il processo di combustione è poi innescato da una piccola spirale di un sottile filo metallico che viene portata all'incandescenza con un breve impulso di corrente elettrica. Il calore sviluppato dalla combustione si propaga dalla bomba al bagno d'acqua e viene calcolato con la procedura già descritta e cioè mediante la variazione di temperatura ΔT del bagno stesso ottenuta dall'analisi dell'andamento della funzione $T(t)$ durante il tempo di misura. La capacità termica C del sistema viene in questo caso determinata in una esperienza a parte bruciando una sostanza a calore di combustione noto (composti standard: Acido Benzoico, Saccarosio, Naftalene ecc.).

Calorimetri isotermi

I calorimetri isotermi "propriamente detti" sono quelli concepiti con l'imposizione di un vincolo tra la temperatura della cella e quella del termostato, avente caratteristiche opposte a quello utilizzato per gli apparati di tipo adiabatico. Le condizioni isoterme vengono infatti ottenute imponendo alla temperatura della cella di mantenersi costantemente uguale a quella del termostato. Questo risultato viene ottenuto sottraendo (o aggiungendo) in continuo, durante la misura, il calore sviluppato (o assorbito) dal processo in

descritta come segue. Si mantiene costante la temperatura della cella al valore del termostato regolando la potenza di raffreddamento (può essere scelta a piacere in un certo intervallo) e bilanciando con un uguale potenza scaldante con la resistenza elettrica. Anche piccole variazioni di temperatura (positive o negative) rispetto alle condizioni iniziali, causate dal processo in esame e tradotte in segnali elettrici dal trasduttore di temperatura, vengono utilizzate per far variare in modo proporzionale ed inverso la potenza elettrica riscaldante P . L'andamento tipico di P nel tempo e cioè la funzione $P(t) = (dQ/dt)$ durante la misura è riportato nella figura 3 (curva a). L'area sottesa alla curva tra il punto iniziale e quello finale, cioè l'integrale della funzione $P(t)$ tra i limiti detti, rappresenta il calore Q relativo al processo studiato.

Caratteristica peculiare di questi strumenti è la loro efficacia nella misura dei calori relativi a processi anche abbastanza lenti per i quali è possibile determinare contemporaneamente anche le caratteristiche cinetiche.

Il progresso di tecnologie sempre più sofisticate nella misura della temperatura ha prodotto, in questi ultimi tempi, sistemi termometrici a sensibilità e precisione molto elevate che permettono di studiare processi che coinvolgono quantità di calore veramente esigue. Le variazioni di temperatura ΔT di entità veramente esigua osservate in questi casi, hanno fatto chiamare impropriamente "isotermi" calorimetri che in realtà dovrebbero essere definiti "isoperibolici".

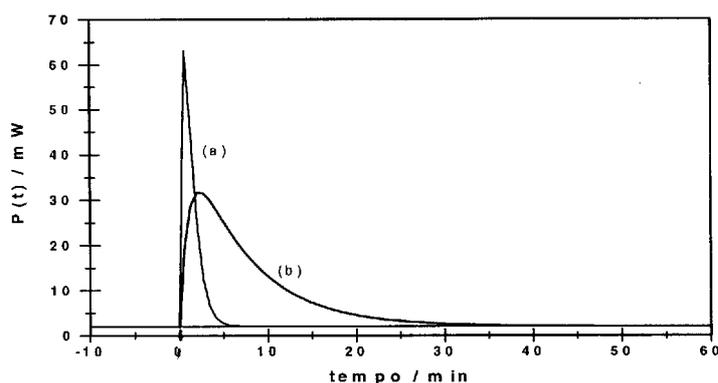


Fig. 3 – Andamenti tipici della potenza $P(t)$ dissipata nel tempo da un processo nel caso di un calorimetro isoterma (a) ed in uno a flusso di calore (b). L'area sottesa tra le curve e la linea di base rappresenta la quantità di calore sviluppato.

esame, mediante un dispositivo adatto a questo scopo. Il dispositivo è in genere costituito da una pila "Peltier" (elemento raffreddante) accoppiata ad una resistenza elettrica (elemento riscaldante). La misura del calore è abbastanza "lambiccata", tuttavia a grandi linee essa può essere

Calorimetri a flusso termico

Questa categoria di apparati calorimetrici, analogamente alla precedente, è basata sul criterio diametralmente opposto a quello utilizzato per realizzare le condizioni adiabatiche senza tuttavia che sia imposto, in questo caso, nessun

vincolo di temperatura. Le quantità di calore, legate al processo studiato, fluiscono liberamente e totalmente tra cella e termostato in un senso o nell'altro a seconda della natura del processo medesimo (esotermo o endotermo). Il termostato in questo caso è costituito da un blocco massivo di metallo, mantenuto a temperatura costante, all'interno del quale, in una opportuna cavità, viene inserita la cella anch'essa tra pareti metalliche. Tra queste ultime ed il termostato è situata una fitta rete di termocoppie, con i giunti connessi all'una e all'altra parte, che costituisce un vero e proprio "flussimetro" del calore. Il segnale in tensione generato dalle termocoppie per le differenze di temperatura che si creano tra cella e termostato, è di fatto proporzionale alla potenza termica scambiata P . L'andamento di questo segnale durante un tipico esperimento è rappresentato nella figura 3 (curva b). Si può notare la stretta somiglianza con quello osservato per il calorimetro isoterma; le differenze fondamentali, per l'apparato ora descritto, sono una durata maggiore dell'esperienza a parità della quantità di calore, a causa dell'inerzia termica del sistema, e la necessità di determinare in esperienze separate, mediante taratura elettrica, la costante di proporzionalità tra area osservata e quantità di calore.

Caratteristiche peculiari di questi apparati sono: il volume ridotto delle celle (in genere pochi ml) e la grande sensibilità (meno di un μW) anche se questo va a scapito della loro precisione; la possibilità di studiare processi molto lenti e per questo vengono utilizzati proficuamente per la determinazione dei calori relativi a reazioni in sistemi biologici; la possibilità di studiare processi che comprendono componenti gassosi a pressioni anche abbastanza elevate dato che, come già detto, sono muniti di celle metalliche di piccolo volume.

La maggior parte di questi apparati ha inoltre una struttura differenziale, è dotata cioè di celle gemelle di cui una è usata per la misura e l'altra serve invece come riferimento. I flussimetri di calore delle due celle sono collegati in opposizione e questo consente di effettuare misure differenziali del flusso termico che evidenzia ciò che di esclusivo avviene nella cella di misura eliminando la maggior parte del rumore di fondo. È possibile infine condurre esperienze facendo variare la temperatura del termostato a gradiente costante, in intervalli abbastanza ampi (in genere da pochi gradi fino a qualche decina di gradi al minuto), per la misura dei calori e delle temperature relative alle transizioni termiche di un materiale posto nella cella di misura.

Calorimetri a flusso di materia

Nelle apparecchiature finora descritte erano previste aggiunte discrete dei componenti all'interno della cella e quindi anche quantità discrete del calore da misurare. In molti casi quantità note dei componenti sono già contenute nella cella in comparti separati e vengono mescolate al momento opportuno. La caratteristica fondamentale che differenzia i calorimetri a flusso di materia dagli altri risiede nell'aggiunta in continuo, mediante opportune pompe dosatrici, dei componenti il sistema in esame i quali devono perciò essere allo stato liquido

una potenza termica P costante che può essere facilmente determinata utilizzando i metodi di misura precedentemente descritti nel caso dei calorimetri isotermi ed in quelli a flusso termico. La funzione $P(t)$, nel caso ora trattato, ha un andamento tipico come quello riportato nella figura 4. Caratteristica tipica di questa tecnica a flusso è quella di poter lavorare in assenza assoluta di spazio vapore. Questo consente lo studio di processi che comprendono miscele di liquidi volatili e, con opportuni accorgimenti, anche di gas liquefatti. La tecnica detta è particolarmente adatta quando si debbano

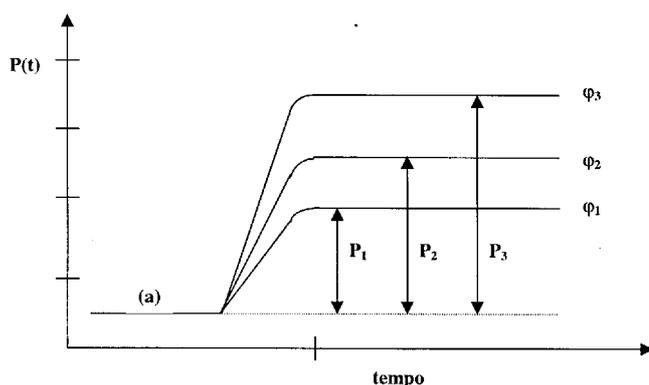


Fig. 4 - Andamento caratteristico del segnale in potenza P_i in una esperienza con un calorimetro a flusso di materia a valori diversi del flusso ϕ_i (moli/s) del reagente in difetto; (a) è la linea di base per $\phi_i = 0$. La variazione di entalpia in Joule per mole del reagente in difetto si ottiene dividendo la potenza osservata P_i per il flusso ϕ_i .

(liquidi puri o soluzioni). Pratica comune è, ad esempio, mantenere costante il flusso totale facendo variare il rapporto tra i flussi dei componenti. La cella calorimetrica è usualmente costituita da un piccolo blocchetto metallico (di acciaio inox o metallo nobile) all'interno del quale avviene in continuo la mescolanza dei reattivi che affluiscono attraverso piccoli tubi metallici (1 mm di diametro max.). La miscela formata esce quindi da un unico tubetto fino all'esterno del calorimetro, dopo aver attraversato uno scambiatore di calore collegato termicamente alla cella medesima. È evidente che la procedura descritta ha come risultato l'evolversi di

studiare processi a temperature elevate al di sopra del punto normale di ebollizione dei componenti ed è quindi indispensabile l'uso di alte pressioni sui liquidi.

Descrizioni dettagliate delle varie tecniche calorimetriche si possono trovare in una esauriente pubblicazione della International Union of Pure and Applied Chemistry.⁽²⁾

Conclusioni

Sono state discusse le condizioni in cui il calore può essere considerato una funzione di stato e può quindi essere correttamente associato a singoli processi chimici e fisici. È stato mostrato l'ordine di gran-

dezza degli effetti termici legati ad alcuni processi, mettendo in rilievo la correlazione fra questi effetti e la natura delle forze di interazione coinvolte. È stata fatta infine una accurata descrizione delle tecniche sperimentali usate per la determinazione del calore sviluppato (o assorbito) in un processo.

Da tale quadro dovrebbe emergere la grande utilità e versatilità della calorimetria, particolarmente quando essa viene applicata alle reazioni chimiche. La determinazione della entalpia di reazione si dimostra infatti importante sotto una pluralità di aspetti: (1) permette di fare correlazioni con la natura dei processi (2) permette di calcolare come dipende dalla temperatura la costante di equilibrio (3) fornisce un dato importante ai fini della progettazione di un eventuale impianto di produzione industriale.

A proposito di questo ultimo punto facciamo notare che la corretta progettazione di un impianto è funzionale anche alla prevenzione di eventuali incidenti. Uno studio fatto nel nostro paese⁽³⁾ sulle cause degli incidenti in ambiente chimico ha messo in rilievo che nel 41% dei casi la causa di esplosioni è stata attribuita al mancato smaltimento del calore di reazione. In altri paesi è infatti diventato obbligatorio fare test calorimetrici preventivi sulle reazioni da condurre su scala industriale. Sono già in commercio apparati calorimetrici (calorimetri "run-away") appositamente progettati per fare questo tipo di controllo. Speriamo che la crescente cultura della sicurezza induca tutte le industrie chimiche a programmare regolarmente questi test anche in assenza di specifici obblighi di legge.

Note bibliografiche

- 1) Louis Médard e Henry Tachoire "Histoire de la Thermochimie", Publications de l'Université de Provence, 1994.
- 2) I.U.P.A.C. "Experimental Thermodynamics", Blackwell Scientific Publications, Oxford, Vol. I (1968), II (1975), III (1991), IV (1994).
- 3) Paolo Cardillo "Incidenti in ambiente chimico: discussione di 100 casi.", CINEAS Politecnico di Milano, 1988.