
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

RICCARDO FERRO

Sulla messa a punto di alcune apparecchiature per la misura di calori di formazione di leghe

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 34 (1963), n.6, p.
653–658.*

Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1963_8_34_6_653_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica generale. — *Sulla messa a punto di alcune apparecchiature per la misura di calori di formazione di leghe*^(*). Nota di RICCARDO FERRO, presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

La misura dei calori di formazione delle leghe richiede, come è noto, tecniche ed accorgimenti particolari che, oltre a dover essere opportunamente adattati in relazione alle proprietà dei metalli in studio, spesso differiscono notevolmente da quelli validi per altri tipi di sostanze.

Nel caso particolare, dato lo studio attualmente in corso su leghe dei metalli nobili, appaiono specialmente adatti o metodi in cui la reazione venga direttamente effettuata in un calorimetro ad alta temperatura o, fra metodi più indiretti, quelli di calorimetria di soluzione in un metallo fuso (L'ottenimento infatti dei calori di formazione per confronto tra i calori di soluzione dei metalli e delle loro leghe in un metallo liquido è vantaggioso sia per il fatto che in tal modo è possibile sciogliere diverse sostanze per le quali sarebbe difficile trovare solventi adatti di altro tipo, sia perché, in questo caso, i calori di soluzione sono generalmente dello stesso ordine di grandezza dei calori di formazione dei composti in esame con conseguente maggiore precisione nella determinazione, per differenza, di questi ultimi).

Per avere la possibilità di disporre o di un reciproco controllo, o di metodi in alternativa nei casi in cui uno dei sistemi non possa essere applicato, si è provveduto alla costruzione⁽¹⁾ di un calorimetro per ciascuno dei tipi detti, e dato che, naturalmente, l'attendibilità delle misure dipende, almeno in buona parte, dalle apparecchiature usate, è stato ritenuto conveniente descriverle in breve unitamente alle modalità generali usate nel loro impiego.

Un primo tipo di calorimetro costruito, è quello descritto nella sua ultima forma costruttiva dalla fig. 1, simile a quello già usato da Kubaschewski e Dench [1] con alcune modificazioni relative al montaggio del fornello, alla introduzione del campione ed alla localizzazione delle termocoppie di misura.

Esso consiste essenzialmente di un recipiente di rame posto in un termostato (controllato a $\pm 0,01^\circ\text{C}$ intorno a 28°) e nel cui interno è sospeso il blocco calorimetrico di anticorodal. Nell'interno di quest'ultimo, opportunamente isolato per mezzo di una serie di schermi metallici riflettenti, è disposto un fornello a resistenza di circa 50 ohm dal quale possono essere fatti dissipare fino a circa 130 watt. In prossimità del fornello è sistemata una termocoppia chromel-alumel per misurare, almeno come ordine di grandezza, la tempera-

(*) Lavoro eseguito negli Istituti di Chimica Generale e Chimica Fisica dell'Università di Genova.

(**) Nella seduta del 13 giugno 1963.

(1) La costruzione è stata effettuata nell'officina dell'Istituto Chimico. Si ringrazia il tecnico, sig. Vittorio Carbone, per l'efficace ed attiva collaborazione.

tura raggiunta nell'interno. Sulla superficie del blocco sono uniformemente distribuite le saldature calde di dodici termocoppie rame-costantana, connesse in serie, i cui giunti freddi sono raccolti in un blocco di rame, sospeso, dentro a schermi isolanti, in un recipiente sottostante, sempre immerso nel termostato. I fili terminali della batteria di termocoppie passano ininterrotti attraverso

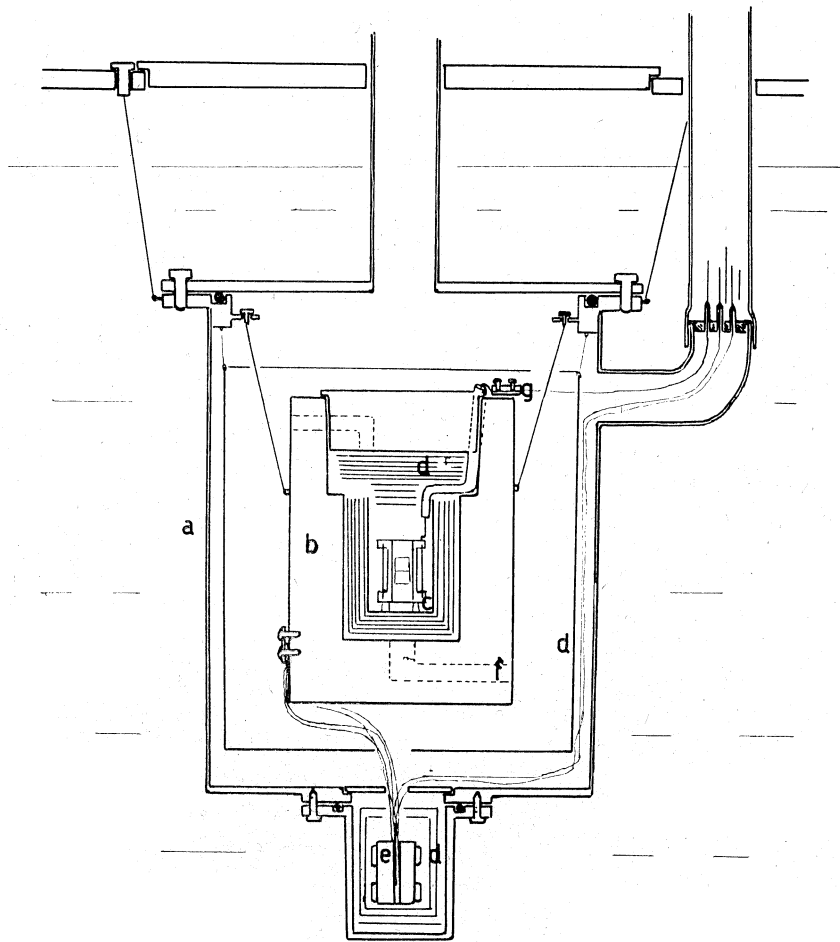


Fig. 1.

a) Recipiente di rame immerso nel termostato; *b)* Blocco calorimetrico di anticorodal (diametro circa 12 cm); *c)* Fornetto; *d)* Schermi di isolamento; *e)* Blocco di rame contenente i giunti freddi delle termocoppie di cui nella figura ne sono indicate solo alcune; *f)* Fori passanti per il vuoto; *g)* Morsetti del forno.

passanti di vetro opportunamente saldati al recipiente di rame. In tutto il sistema può essere mantenuto un vuoto di circa 10^{-5} mm Hg, misurato con un vacuometro a ionizzazione.

Per eseguire la misura, compresse dei due metalli in polvere, opportunamente preparate, vengono immerse con gli accorgimenti volta a volta necessari, a seconda delle caratteristiche del campione in esame, nel fornetto interno. Dopo aver chiuso il calorimetro e atteso il tempo necessario per il raggiungi-

mento dell'equilibrio termico col termostato (1-2 giorni) viene fatto il vuoto e scaldato il fornello interno fino a che avviene la reazione (osservabile dall'aumento della velocità di accrescimento della temperatura interna, ed in qualche caso dalla leggera evoluzione dei gas disciolti nei metalli).

La temperatura del blocco comincia lentamente a salire ed il suo valore viene continuamente letto fino a che raggiunge il massimo e per un certo tratto in discesa. Quando poi, dopo uno-due giorni la temperatura è ritornata uguale a quella del termostato, con un successivo riscaldamento si cerca di ottenere lo stesso andamento temperatura/tempo del blocco calorimetrico (può essere necessario in pratica fare tre-quattro di tali calibrature).

La differenza tra le quantità di energia elettrica dissipate nel corso delle operazioni di reazione e di calibratura, dà la misura del calore di reazione.

L'energia elettrica dissipata viene misurata leggendo, a regolari frequenti intervalli di tempo, i valori della corrente e della tensione con un opportuno circuito potenziometrico ed il tempo con un cronometro (che permette di apprezzare $\pm 0,05$ sec:) fatto partire elettricamente per mezzo dello stesso commutatore multipolare che lancia corrente nel fornello. Il tempo complessivo di riscaldamento (a circa 100 watt), variabile secondo i casi, necessario per innescare la reazione, si aggira, per esempio, per diverse leghe dell'alluminio, sui 10-15 minuti ed è naturalmente più elevato nelle operazioni di taratura. La precisione della misura delle singole quantità di energia elettrica si può stimare intorno allo 0,2-0,3 %, cui corrisponde nelle differenze una precisione, naturalmente inferiore, dipendente dalla quantità di campione usato e che si aggira sul 2-3 %. La misura della temperatura eseguita con un potenziometro che permette di apprezzare il microvolt raggiunge facilmente una precisione superiore.

Facendo diverse prove con diverso grado di vuoto nell'interno del calorimetro si è osservato che, a pressioni dell'ordine di 10^{-3} mm o di poco inferiori, è facile che il diverso modo con cui avviene il riscaldamento della parte interna del calorimetro nel corso della reazione o delle operazioni di calibratura venga abbastanza risentito (specie per processi fortemente esotermici) nell'andamento della temperatura del blocco calorimetrico rendendo non perfettamente conformi le varie curve temperatura-tempo e perciò più difficoltoso il confronto. Si è preferito perciò operare sotto vuoto più spinto e con il fornello fortemente isolato dal resto: in questo modo il massimo nella curva temperatura-tempo veniva raggiunto dopo circa sei-otto ore con variazioni di solo pochi minuti (10-15) per riscaldamenti effettuati con diversa velocità. In queste condizioni, potendosi ritenere di uguale forma le diverse curve, si può assumere il valore del massimo della temperatura come misura del calore totale dissipato. Data la grande lentezza del processo e conseguente abbassamento dei valori massimi delle temperature raggiunte dal blocco a parità di energia dissipata, per aumentare la precisione di valutazione di tali massimi è stato appunto ritenuto opportuno sistemare i giunti freddi delle termocoppie nel modo descritto così da smorzare su di esse le fluttuazioni di temperatura del termostato (che si può ritenere si siano ridotte da

circa $\pm 0,01^\circ\text{C}$ a circa $\pm 0,001^\circ\text{C}$) e disporre anche uno schermo tra il calorimetro e l'involucro esterno.

Per quanto riguarda la relazione tra energia dissipata ed elevazione massima di temperatura questa non è lineare e viene ricavata volta per volta per interpolazione grafica tra tre o quattro calibrature eseguite in uno stretto intorno del valore desiderato. In questo modo è stata ottenuta una riproducibilità nei valori dell'energia così valutata con scarti dell'ordine di qualche per mille anche in prove di riscaldamento effettuate con potenze notevolmente differenti.

Un controllo dello strumento è stato eseguito rimisurando il calore di formazione di AlFe per cui è stato trovato $\Delta H = -5,7 \pm 0,2$ Kcal/gr at. contro il valore già noto [1] di $-6,0 \pm 0,18$.

Il calorimetro del secondo tipo costruito è rappresentato nella fig. 2. Esso è sistemato in un termostato di tipo frequentemente usato per questo intervallo di temperatura che è stato costruito secondo lo schema di Beattie [2] con il meccanismo di agitazione di Collins [3] e consiste perciò di, una vasca riempita di circa 20-30 Kg di un miscuglio di nitrati alcalini che allo stato liquido, viene aspirato continuamente dalla parte centrale del recipiente e ripompato verso l'alto dall'esterno. Un riscaldatore alimentato da uno stabilizzatore ed un Variac mantiene la temperatura a pochi gradi sotto il valore di termoregolazione, mentre un altro piccolo riscaldatore pilotato da un termometro vertex mantiene la temperatura a pochi centesimi di grado intorno al valore voluto. Nell'interno di un tubo di acciaio inossidabile profondamente immerso nel bagno è situata, isolata da schermi metallici, disposti intorno, un'ampolla di vetro contenente due tubicini per due termocoppie, connesse in serie, una resistenza riscaldante di calibratura e un dispositivo comandato dall'elettromagnete posto superiormente per il ribaltamento di un piccolo recipiente di vetro che può contenere un opportuno campione che debba poi essere sciolto nel metallo liquido.

Il tubo d'acciaio ed il tubo di vetro, solidale ad esso, possono essere fatti oscillare intorno al proprio asse in modo da agitare la massa di metallo fuso (per esempio stagno) contenuta nel tubo di vetro.

Per l'esecuzione della misura circa 230 gr di stagno vengono introdotti nel tubo di vetro, nel quale è posto poi il dispositivo contenente il campione; viene quindi fatto il vuoto, fuso lo stagno e saldato il tubo di vetro stesso con le due termocoppie e la resistenza opportunamente sistemate. Il tutto viene poi introdotto nel termostato. Quando la temperatura è equilibrata, viene fatto il vuoto anche nel tubo di acciaio e ad un certo istante versato il campione nello stagno liquido. La forza elettromotrice delle termocoppie (i cui giunti freddi sono sistemati in un vaso di Dewar posto in un ultratermostato) viene letta per un certo periodo di tempo prima, durante e dopo la reazione e la quantità di calore entrata in giuoco viene calcolata correggendo il ΔT massimo osservato in base all'andamento della temperatura prima e dopo la reazione.

La K di Newton dell'apparecchiatura ha valori compresi tra circa $0,03$ e $0,04 \text{ min}^{-1}$ (per i dettagli del calcolo si veda per esempio Kubaschewski e Evans) [4].

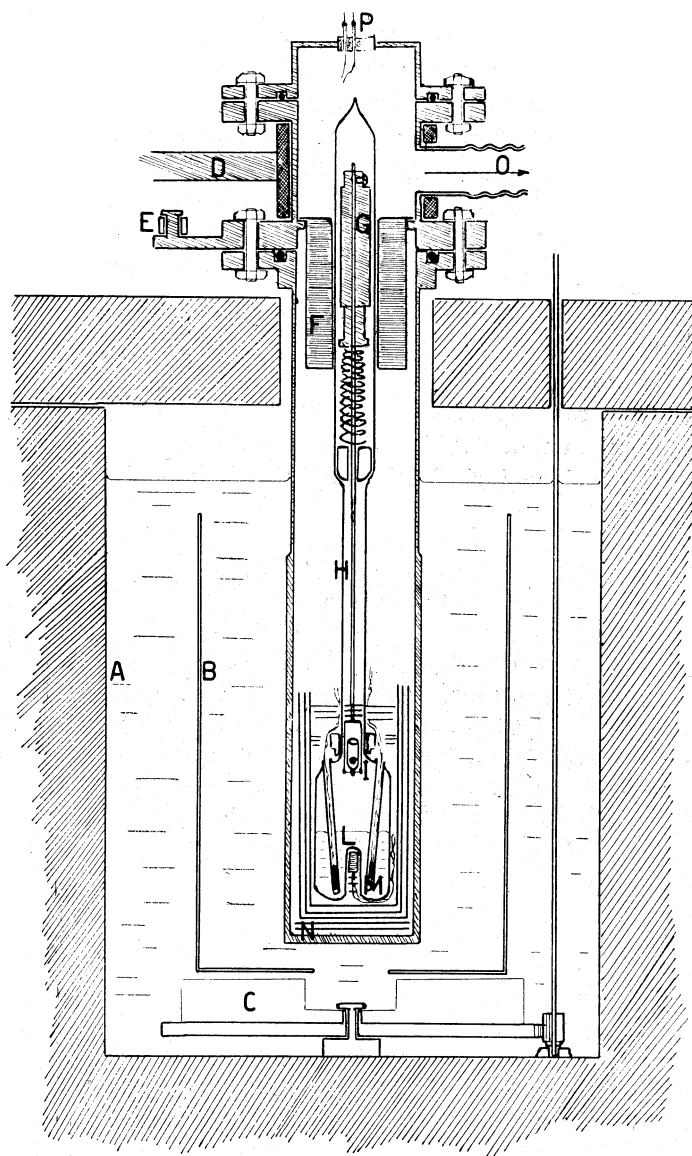


Fig. 2.

A) Vasca del termostato; B) Settore cilindrico interno sul quale sono disposti gli elementi riscaldanti, non indicati in figura; C) Palette della pompa che fa circolare il liquido tra la parte interna ed esterna della vasca; D) Supporto del calorimetro; E) Leva che, comandata da una biella, fa oscillare tutto il complesso sul proprio asse; F) Elettromagnete che, quando messo in funzione, fa scendere il nucleo G e conseguentemente, per mezzo dell'asticina di materiale isolante H, fa rovesciare il recipientino I; L) Resistenza di calibratura con relativi schermetti isolanti sottostanti. M) Blocchetti di rame pressati da piccole mollette contro le pareti dei tubicini di vetro e contenenti i giunti delle termocoppie che fuoriescono dall'apparecchio attraverso P; N) Schermi isolanti; O) Tubo flessibile, oscillante dentro un'asola praticata nella bronza supportata da D, connesso al sistema di vuoto.

L'ampolla di vetro del calorimetro ha un diametro di circa 40 mm .

Dopo il ritorno in equilibrio dell'apparecchiatura la resistenza permette di fare una o più calibrature (facendole dissipare con potenza tra 0,75 e circa 3 watt una quantità di energia misurata. La misura è fatta nel modo già precedentemente descritto).

Il fatto che il sistema sia permanentemente chiuso, permette di evitare gli errori dovuti all'ossidazione altrimenti molto facile dello stagno. Gli errori propri del sistema sembrano prevalentemente legati all'eventuale differenza di temperatura tra metallo fuso e campione (che può comunque essere valutata per mezzo di un'altra termocoppia non indicata in figura e che è di pochi gradi) e al modo un po' diverso della dissipazione del calore nel caso del riscaldamento elettrico o della reazione.

È stata comunque fatta una prova di taratura sciogliendo dell'oro ed è stato ottenuto a 300°C. il valore di 5650 cal/gr at. per il calore di dissoluzione (a concentrazione finale di 0,4 at. Au %) in confronto al valore 5620 ± 200 precedentemente noto [5].

Con i suddetti calorimetri sono attualmente in corso misure su diversi sistemi di leghe dei metalli nobili e verranno intanto prossimamente presentati per la pubblicazione i risultati ottenuti per le leghe Al—Pd.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] O. KUBASCHEWSKI e W. A. DENCH, « Acta Met. », 3, 339 (1955).
- [2] J. A. BEATTIE, « Rev. of Scientific Instruments », 2, 458 (1931).
- [3] S. C. COLLINS, « Rev. of Scientific Instruments », 7, 502 (1936).
- [4] O. KUBASCHEWSKI and E. LL. EVANS, *Metallurgical Thermochemistry*, Pergamon Press (London) 1958.
- [5] L. B. RICKNOR e M. B. BEVER, « Journal of Metals », 4, 941 (1952).