

*appunti di
esercitazioni di*

Chimica applicata

1963

*combustibili - leghe
acciai - metallografia*

1

Sostanza = materia che costituisce i corpi

Divisione delle sostanze

Eterogenee (mischig):

sono quelle le cui proprietà
fisiche non sono identiche in
tutti i punti -

solide {
solidi
liquidi { fanghi (+ sol. che liq.)
 sospensioni
gas { fumi (+ gas che sol.)
 pugne (- " " ")

liquidi { solidi
 { liquidi (emulsioni)
 { gas { nebbie (+ gas che liq.)
 { soluzione (- " " ")

gas { solidi
liquidi
gas $\Rightarrow$ no! in quanto i gas sono
miscibili in tutti i rapporti, non
si parla di miscuglio di gas ma
di soluzione gassosa.

solutions { solide
liquide
gazeuse

Omoogenee hanno le
stesse proprietà finché
in ogni punto

{ composti: suscettibili di
 decomposizione
 elementi: " "
 combinazioni

NB la distinzione tra sostanze omogenee ed eterogenee ha significato =
 To quando si stabilisce un limite al di là del quale tutte le parti =
 celle di una stessa sostanza si debbano considerare omogenee

Tale limite è $\approx 10^{-7}$ cm

2

L'omogeneità può essere

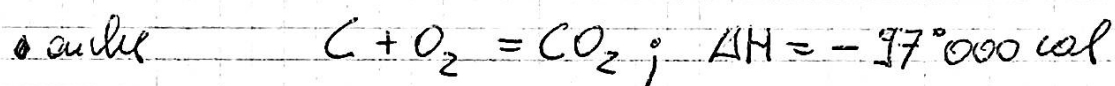
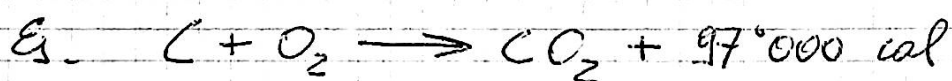
1) fisica (es. soluzioni)

2) chimica (es. individui chimici)

Nella stechiometria interessano gli individui chimici

Principio di conservazione della materia

si esprime qualitativamente e quantitativamente mediante una $\neq$ equazione chimica



la seconda scrittura è più usata, perché la prima equazione non è omogenea -

NB Le $-97'000 \text{ cal}$ sono riferite al grammo-atomo del C.

La 1^a si può riferire indifferentemente:

a) alle calorie sviluppate dalla combustione di un grammo-atomo di C

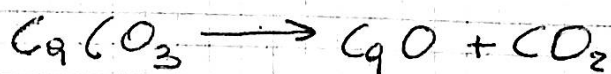
b) alle Kcal " " " " "

Kgrammo-atomo di C

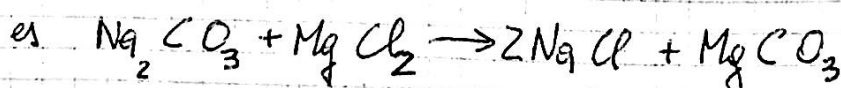
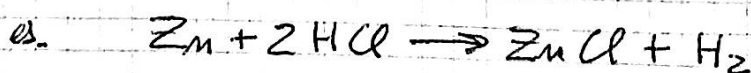
Reazioni

A. Sintesi (da più elementi ad un composto) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

B. Decomposizione (composto che si divide nei costituenti)



C. Scambio
1) semplice
2) doppio.



Composizione di un sistema eterogeneo

3

Modi per esprimerla percentuali in $\begin{cases} \text{peso} \\ \text{volume} \\ \text{numero di atomi o di moli} \end{cases}$

Osservazioni

1 Passaggio dalla percentuale in peso alla percentuale in numero di moli (o di atomi)

Sia il sistema : $A + B + C$:

$$A\% = \frac{n(\text{atomi}) A}{m_{at} A + m_{at} B + m_{at} C} \cdot 100 \quad (\% \text{ in n° atomi})$$

$$\text{ma } m_{at} A = n_{grat} A \cdot N = \frac{P_A}{P_A} N \quad \begin{cases} P_A = \text{peso in gr. di } A \\ P_A = \text{peso atomico} \end{cases}$$

Allora

$$A\% = \frac{\frac{P_A}{P_A}}{\frac{P_A}{P_A} + \frac{P_B}{P_B} + \frac{P_C}{P_C}} \cdot 100$$

2 Nel gas si usa la percentuale volumetrica, o la percentuale in pressioni parziali.

$$A\% = \frac{V_A}{V_{tot}} \cdot 100 \quad (2) \quad V_A = \text{volume parziale, cioè volume che il gas occuperebbe da solo alle stesse } p \text{ e } T$$

$$A\% = \frac{P_A}{P_{tot}} \cdot 100 \quad (3) \quad P_A = \text{pressione parziale, cioè pressione che il gas occuperebbe da solo alle stesse } p \text{ e } T$$

Se i gas si considerano perfetti, la (2) e la (3) sono identiche infatti

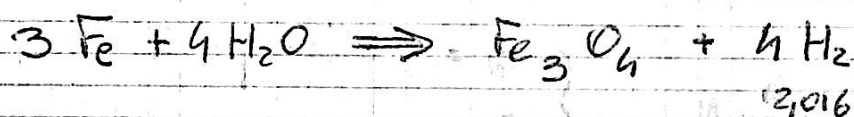
$$\begin{cases} P V_A = m_A R T \\ P \cdot V = m_t R T \end{cases} \quad \begin{cases} P_A \cdot V = m_A R T \\ P \cdot V = m_t R T \end{cases}$$

$$\frac{V_A}{V} = \frac{m_A}{m_t}$$

$$\frac{P_A}{P} = \frac{m_A}{m_t}$$

Esercizi

1.) Calcolare il peso di Fe e di vapore, necessario per produrre 100 Kg di H_2 secondo la reazione



Risoluzione $3 \cdot 55,85 : 4 \cdot 2,016 = x : 100$

$$x \approx 2'070 \text{ Kg per il Fe}$$

$$4 \cdot 18,016 : 4 \cdot 2,016 = x : 100$$

$$x \approx 893 \text{ Kg per l'H}_2O$$

NB $2'070 + 893 = 2863 + 100$

2.) Un gas, dalle seguenti composizioni volumetriche:

CO 31,80 %

CO₂ 11,00 %

H₂ 52,20 %

N₂ 4,90 %

viene fatto reagire con vapore d'acqua in modo da convertire il 91% di CO in CO₂ secondo la



Risoluzione

$$CO = 31,90 - 0,91 \cdot 31,90 = 2,871$$

$$CO_2 = 11 + 0,91 \cdot 31,90 = 40,029$$

$$N_2 = 4,90$$

$$H_2 = 52,20 + 0,91 \cdot 31,90 = 81,229$$

poiché per ogni 5
volume di CO
comparso, si forma
un volume di CO₂

Stechiometria applicata ai combustibili

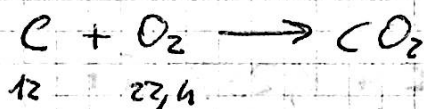
Si dice aria teorica la quantità di aria necessaria per la combustione completa di 1 Kg (1 Nm³) di combustibile, che è solido o liquido (se è gas).

Per calcolare l'aria Teorica occorre conoscere:

- 1 la composizione dell'aria che si fissa in 21% O₂ e 79% N₂
- 2 la percentuale delle varie parti combustibili del combustibile

Ad es. per un combustibile solido occorrerà conoscere le percentuali $\bar{C}$, $\bar{H}$, $\bar{S}$, $\bar{O}$ essendo $\bar{O}$ la percentuale di O₂ già presente nel combustibile

Successivamente si scrivono le equazioni di combustione completa dei costituenti - Es:



NB Si potrebbe fare il bilancio ponderale, ma poiché C è solido, CO₂ gas conviene riferirsi al volume di ossigeno necessario per bruciare 1 Kg di C.

Poiché per ogni Kg mole di C (12 Kg) occorre una Kg mole di O₂ cioè 22,4 m³ di O₂, il volume di O₂ richiesto per la completa combustione di un Kg di C è uguale al volume

$$\frac{22,4}{12} \text{ m}^3$$

Allora per bruciare il C contenuto in un Kg di combustibile occorrerà un volume di O₂ pari a

$$\frac{22,4 \cdot \bar{C}}{12 \cdot 100} \text{ m}^3$$

5 quindi la quantità d'aria necessaria per bruciare il C, contenuto in 1 kg di combustibile è m^3

$$6 \quad \frac{22,4}{12} \cdot \frac{\bar{C}}{100} \cdot \frac{100}{21} = 0,0892 \bar{C} \frac{Nm^3 (aria)}{Kg (comb.)}$$

Tale ragionamento si ripete sia per S, sia per H

$$\text{per S: } 0,033 \bar{S}$$

$$\text{per H: } 0,267 \bar{H}$$

Osservazioni nell'ipotesi in cui, ed es, tutto l' O_2 presente nel combustibile sia combinato con l' H_2 , per determinare l'aria relativa all' H_2 si scrive:

$$\frac{22,4}{4} \cdot H \cdot \frac{100}{21} = 0,267 \left(\bar{H} - \frac{\bar{O}}{8} \right) \rightarrow \% H \text{ che può bruciare}$$

|
% Tot

$$\text{Infine } A_t = 0,0892 \cdot \bar{C} + 0,267 \left(\bar{H} + \frac{\bar{O}}{8} \right) + 0,83 \bar{S} \frac{Nm^3 (aria)}{Kg (combustib.)}$$

Esercizi

1) Per alimentare una batteria di forni si usa carbone, ottenuto mescolando nel rapporto in peso 1:2 i carboni della seguente composizione

a)	C	77,6	b)	86,5
	H ₂	4,5		3,1
	O ₂	4,8		1,7
	N ₂	3,7		0,8
	S	1,2		0,6
	Ceneri	3,4		2
	Umidità	4,8		5,3

Calcolare la % di carbone di alimentazione e l'aria Teorica 7

$$\bar{C} = \frac{77,6 + 2 \cdot 86,5}{100 + 200} \cdot 100 = 83,53$$

Analogamente

H 3,52 - O₂: 2,73 - N₂: 1,76 - S: 0,8 - ceneri: 2,47 - umidità: 5,13

Allora $A_t = 90892 \cdot 83,53 + 9267 \left(3,52 - \frac{2,73}{8} \right) + 9033 \cdot 98 = 8,3 \frac{\text{Nm}^3}{\text{Kg}}$

Osservazioni

1

Per avere un valore approssimato dell'aria Teorica di un combustibile basta moltiplicare $\bar{C}$ per 10

2

In pratica non si usa l' A_t , ma aria in eccesso, in modo da favorire la combustione completa - Con faccinto, si ottiene più calore e si limita il CO

l'eccesso di aria dipende dal combustibile usato:

3

- a) gassoso $\approx 1,05 A_t$
- b) liquido $\approx 1,2 \div 1,5 A_t$
- c) solido $\approx 1,5 \div 2 A_t$

l'andamento della combustione la composizione del combustibile si possono controllare mediante l'analisi del fumo

2) I fumi reali prodotti nella combustione di un combustibile hanno la seguente composizione volumetrica

CO₂ 11,45 %

O₂ 9,16 %

N₂ 79,39 %

Calcolare

1) Il rapporto H/C del combustibile

2) l'eccesso di aria impiegato nella combustione

Moli		C	O ₂
CO ₂	11,45	11,45	11,45
O ₂	9,16	—	9,16
N ₂	79,39	—	—
			20,61

In totale abbiamo 20,61 moli di O₂
(poiché si parla di percentuale, e' la stessa cosa riferirsi alla mole o al m³)

Si può dire che c'è eccesso d'aria poiché non è presente ossido di carbonio e c'è in più ossigeno puro - l'eccesso d'aria è dato dalla formula:

$$e\% = \frac{O_{eff} - O_t}{O_t} \cdot 100$$

l'ossigeno usato è dato da quello che si ricava da CO₂ (1 Nm³

di O₂ da 1 Nm³ di CO₂) e da

quello presente libero nei fumi; è questo l'ossigeno effettivo.

$$O_{eff} = 20,61 \text{ m}^3$$

l'ossigeno teorico è dato da quello che si ricava da CO₂, cioè 11,45

Sostituendo:

$$e\% = \frac{20,61 - 11,45}{11,45} \cdot 100 = \frac{9,16}{11,45} \cdot 100 = 80$$

$$A_{eff} = 1,8 A_t$$

Questo rivela che il combustibile adoperato è solido.

Ricorda che il rapporto H/C si può determinare quando, come combustibili, si usano degli idrocarburi; nel nostro caso per il calcolo H/C è necessario o la presenza di H puro o sotto la formula H₂O

Diminuito la % di N_2 presente per 3,85 rapporto volumico tra N_2 e O presente nell'aria, si ha la percentuale di O presente:

$$\frac{79,33}{3,85} \approx 20,61$$

valore che coincide con quello dell'ossigeno presente nei fumi
Quindi il rapporto H/C non è calcolabile

3) Per alimentare una caldaia si impiega combustibile gassoso, costituito da idrocarburi. I fumi reali prodotti nella combustione hanno la seguente composizione volumetrica,

CO_2 11,13 %

O_2 3,7

N_2 85,17

Calcolare il rapporto H/C del combustibile in atomi e il rapporto volumetrico fumo/combustibile nell'ipotesi che i fumi lascino la apparecchiatura alla $T = 350^\circ K$ e a p normale e che il combustibile all'atto della combustione sia a $25^\circ C$ e a p normale

Moli		C	O_2	l'ossigeno effettivamente usato nella combustione sarà
CO_2	11,13	11,13	11,13	
O_2	3,7	—	3,7	$\frac{21}{79} = \frac{O_2}{85,17} \rightarrow O_2 = 22,16$
N_2	85,17	—	—	
				14,83

l'ossigeno che ha bruciato l' H_2 formando H_2O (manca perché i fumi sono reali) è

$$22,16 - 14,83 = 7,77$$

Calcoliamo le moli di H_2 bruciato da 7,77 moli di O_2

perché $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ Tali moli saranno $7,77 \cdot 2 = 15,54$

Gli atomi di H_2 saranno $15,54 \cdot 2 = 31,08$

Allora $H/C = \frac{31,08}{11,13} = 2,78$

Questo rapporto è tipico degli idrocarburi alifatici $C_n H_{2n+2}$

Potrei essere allora $\frac{2n+2}{n} = 2,78 \longrightarrow n = 2,56$

10

Allora la miscela di idrocarburi è tale che $n = 2,56$

Calcoliamo il volume dei fumi - Ricordiamo che oltre alle 100 moli di gas contenuto nei fumi secchi, occorre tenere presente anche le 15,54 moli di H_2O formatesi

$$\begin{cases} P_0 V_0 = n R T_0 & \frac{V}{V_0} = \frac{T}{T_0} \\ P_0 V = n R T & \end{cases}$$

$V = V_0 \frac{T}{T_0}$ ma V_0 è il volume occupato da $(100 + 15,54)$ moli, nelle condizioni normali, quindi

$$V_f = (22,4 \cdot 115,54) \frac{273 + 350}{273} = 5910 \text{ l}$$

Calcoliamo il volume del combustibile

Il n° di moli del combustibile è dato da

$$n = \frac{11,13}{2,56} = 4,42$$

Allora $V = V_0 \frac{T}{T_0}$

$$\text{Quindi } V_c = (22,4 \cdot 4,42) \frac{273 + 25}{273} = 108 \text{ l}$$

Allora il rapporto richiesto è dato da

$$\frac{V_f}{V_c} = \frac{5910}{108} = 54,7$$

Osservazione una Kg mole di una sostanza occupa nelle condizioni normali 22,4 m³ - Per questa corrispondenza tra Kg mole e volume, può essere interessante calcolare i rapporti precedenti

Potere calorifico

11

Potere calorifico di un combustibile è la quantità di calore che si ri-
lupa dalla combustione completa di 1 kg di combustibile (se sol. o liq.)
o di Nm^3 (se
e' gasoso)

$$[P.C.] = [Kcal / Kg]$$

$$[P.C.] = [Kcal / \text{Nm}^3]$$

Nelle misure, si ottiene sempre un pc superiore al reale e ciò è dovuto
alla condensazione del vapore d'acqua formatosi; detraendo le calorie for-
nite all'ambiente da tale fenomeno

$$H_i = H_d - \left[\frac{U\% + 9 \cdot H_2\%}{100} \right] \cdot 600$$

H_i = pc reale

H_d = " misurato

U% di H_2O già presente nel comb.

$9 \cdot H_2O\% = \% \text{ di } H_2O \text{ che si forma}$

(in peso la molecola di H_2O è
3 volte quella di H_2)

600 = calore di condensazione

(-----) = quantità totale di H_2O presente
dopo la combustione

Ad es. vediamo il caso di un gas

$$P.C. = \frac{A \cdot \Delta t}{V_0}$$

$$H_d = \frac{A \cdot \Delta t}{V_0}$$

A = quantità di H_2O nel calorimetro

Δt = salto di t nell'acqua

V_0 = volume di gas bruciato in condizioni
normali

ma
$$V_0 = \frac{VP}{P_0} \cdot \frac{T_0}{T}$$

inoltre
$$p = p_0 + p^{-1}$$

p_0 = pressione barometrica corretta :

$$b = -\frac{\beta - \beta_1}{1 + \beta t} \cdot t \cdot b$$

12

p = sovrappressione (dato dallo strumento)

$b = p$ locomotiva letta

β = coeff di dilatazione cubica di H_g

$\beta_1 = \dots \dots \dots$

$\dots$ di $\dots$

Δ = tensione di vapore del gas alla temperatura T (tenere conto del fatto che il gas è saturo di vapore acqueo in quanto il cont. Acq è ad acqua) $\Delta = 19,66 \text{ mm Hg}$

$$p = b_0 + 1,84 \cdot 19,66 = 739,79$$

$$V_0 = V \frac{739,79}{760} \cdot \frac{273}{285} = V \cdot 0,99$$

Usando $V = 7,3 \text{ litri di } O_2$ si trova: $\Delta t = 15,5$

Allora
$$H_2 = \frac{2000 \cdot 15,5}{7,3 \cdot 0,99}$$

Dobbiamo però detrarne il calore di condensazione dell'acqua. Dal gas si raccolgono 7 cm^3 , cioè 7 gr di H_2O , allora

$$H_1 = H_2 - 4 \cdot 600 = \frac{31000}{7,3 \cdot 0,99} - \frac{7 \cdot 600}{7,3 \cdot 0,99} = 4080 \frac{\text{Kcal}}{\text{Nm}^3}$$

Determinazione sperimentale del potere calorifico di un combustibile solido

si usa la bomba di Malher e di Fery -

Def. potere calorifico di un combustibile solido = calore sviluppato dalla combustione completa di 1 Kg di combustibile -

Perché la combustione deve essere completa si usa eseso di ossi -

Calore Teorico di combustione e' quello che si ricella bruciando in aria teorica

$$H_i = \sum_{i=1}^n \int_{t_0}^t m_i c_i dt$$

dove $i=1, 2$ n sono i costituenti dei fumi

m_i masse prodotti combustione

c_i rispettivo calore specifico

$$H_i = \sum_{i=1}^n m_i \bar{c}_i (t - t_0) \quad \bar{c}_i \text{ calore specifico medio}$$

$t_0 \quad t \text{ e } t_0$

Tuttavia non si conosce t e si deve procedere per tentativi per via grafica -

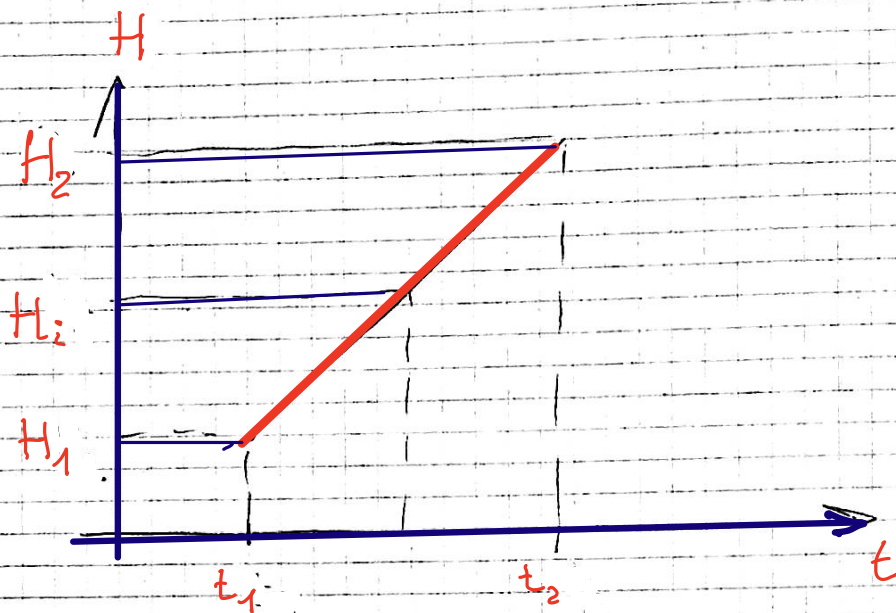
Calore sensibile quello che si deve fornire a 1 mm^3 di un composto per portarlo da t_0 a t $\frac{\text{Kcal}}{\text{mm}^3}$

Bisogna calcolare la composizione dei fumi, fissare la t' di primo tentativo, cercare sulla Tabella i calori sensibili, moltiplicandoli per le percentuali, sommando trovando H_i .

Si procede con' finche' non si trova un t tale che queste operazioni diano proprio H_i -

$$T = t_0 + \frac{H_{i-}}{\sum m_i \cdot c_i}$$

14



Si può aumentare t aumentando T_0 (preriscaldamento per mezzo dei fumi)

Es: Calcolare la Temperatura teorica di combustione di una liquefatta della seguente composizione ponderale.

C 52%

H 5,7%

N₂ 2%

O₂ 20%

1) nel caso che la combustione avvenga con aria teorica secca

2) nel caso che l'aria sia preriscaldata a 800 °C

umidità 12% w

ceneri 8,3 %

1) Si dovrebbe calcolare il potere calorifico inferiore

$$H_i = 4481,3 \quad \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$$

Si calcola l'aria Teorica e poi la composizione dei fumi ¹⁵

$$A_t = 0,0892 \cdot \bar{C} + 0,267 \left(\bar{H} - \frac{\bar{O}}{8} \right) = 0,0892 \cdot 52 + 0,267 (57 - 2,5) = 4,65 + 9,86 = 14,51 \frac{\text{mm}^3}{\text{Kg}}$$

nei fumi ci sarà CO_2 H_2O N_2

$$\text{CO}_2 = 0,0186 \bar{C} \quad (21\% \bar{C})$$

$$\text{N}_2 = 0,0706 \bar{C} + 0,212 \left(\bar{H} - \frac{\bar{O}}{8} \right) + \frac{0,02}{28} 27,4$$

$$\text{H}_2\text{O} = \left(\bar{H} + 9\bar{H} \right) \frac{12,4}{18} - \frac{1}{100} = 0,0124 (\bar{H} + 9\bar{H}) \frac{\text{mm}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{CO}_2 = 0,0186 \cdot 52 = 0,97 \frac{\text{mm}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{N}_2 = 0,0706 \cdot 52 + 0,212 \cdot 3,2 + \frac{0,02}{28} 27,4 = 4,35 \frac{\text{mm}^3}{\text{Kg}}$$

$$\text{H}_2\text{O} = 0,0124 (12 + 51,3) = 0,78 \frac{\text{mm}^3}{\text{Kg}}$$

prendiamo una Temperatura $t = 1700^\circ\text{C}$

calore sensibile $\text{N}_2 = 588 \frac{\text{Kcal}}{\text{mm}^3}$

$\text{CO}_2 = 928$ "

$\text{H}_2\text{O} = 745$ "

t	N_2	CO_2	H_2O	Σ
1700	$588 \cdot 4,35$	$928 \cdot 0,97$	$745 \cdot 0,78$	
1700	2550	900	580	4030
2000	$704 \cdot 4,35$	$1112 \cdot 0,97$	$930 \cdot 0,78$	
2000	3080	1080	725	4885

$$H_1 = 4481,9$$

$T_{teorica} \approx 1850^\circ C$

2) Preinaldamento

Calore sensibile $C = 262 \frac{\text{Kcal}}{\text{mm}^3} \quad T_0 = 800$

aria Teorica $262 \cdot 5,51 = 1520 \frac{\text{Kcal}}{\text{mm}^3}$

Calore per i fumi $1520 + 4481,9 = 6002 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}}$

Si trova un $T_{teorica} \approx 2300^\circ C$

Determinazione sperimentale del potere calorifico superiore di un combustibile solido -

Usiamo un litaurace -

1° metodo: Bomba calorimetrica di Mayer

È un cilindro di acciaio inossidabile a pareti molto spesse con un coperchio a vite con ottima tenuta, e che presenta due viti per comunicare con l'esterno -

Il materiale combustibile viene confezionato in pasticca di circa 4 gr con una spirulina di ferro all'interno -

La pasticca si fissa ai due poli: poi chiusa la bomba si introduce O_2 sino ad una pressione di 25-30 ATM -

Sia g il peso in grammi del combustibile - Si mette poi la bomba in un calorimetro ad acqua - Poi si chiude il circuito e nella spirulina di ferro circolerà una corrente che comincerà la combustione della sostanza solida e nello stesso tempo si interromperà il circuito dato che la corrente è tale da far bruciare la spirulina - Si misura l'innalzamento di temperatura del bagno di acqua e si ricava:

$$H_s = \left\{ (A+g)(T-t_0+r) - (16F + 937N + 0,735) \right\} \frac{K_{cal}}{g \cdot K_g}$$

dove

18 A = acqua calorimetrica in cm^3

a = equivalente in acqua del calorimetro in cm^3

$t - t_0$ = diff di temperatura misurata con un termometro differenziale che appross. il centesimo di $^\circ\text{C}$

F = peso in mgr della spirulina di Fe

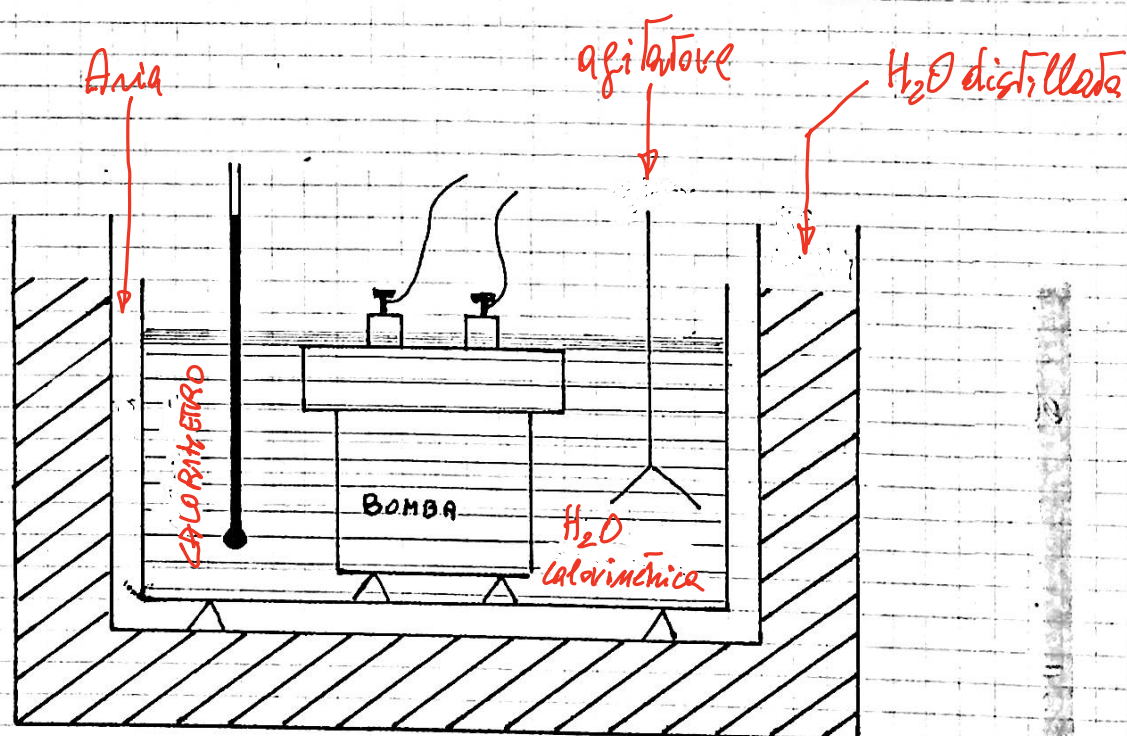
N = " " " dell'azoto contenuto nella particella

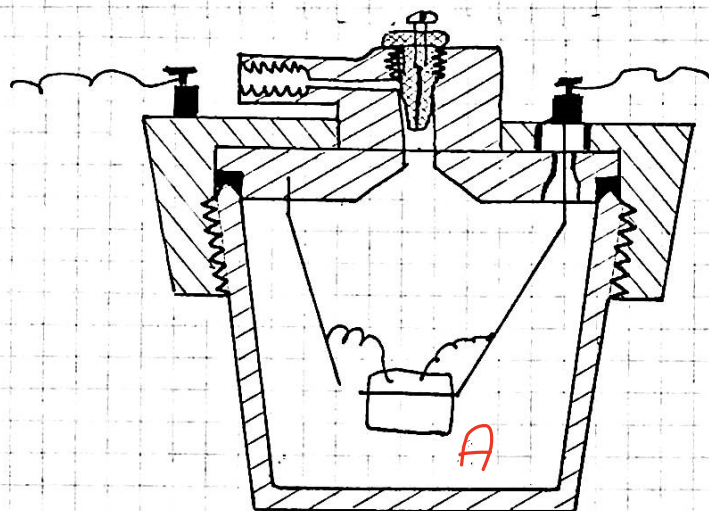
S = " " " dello zolfo " " "

g = " " grammi del carbone " " "

r = fattore di correzione che tiene conto degli scambi termici con l'aria delle intercapedini -

E' necessario introdurre le correzioni F, N, S perche' la reazione di ossidazione del ferro della spirulina con produzione di H_2SO_4 e HNO_3 e' esotermica





Bomba

2° metodo : Bomba di Ferry

È molto più rapido del metodo prima visto e si differenzia da quello nella misura della temperatura che qui è fatta con una coppia termoelettrica. Non è neppure necessario il grosso recipiente di acqua. Attorno alla bomba vi è una guaina di rame, alla quale è saldato un disco di costantana, anch'esso saldato a un terzo recipiente pure di rame. Si ha con una coppia termoelettrica il cui giunto caldo è il rame-costantana (rame della bomba) e il giunto freddo è costantana-rame. Un galvanometro misura la differenza di potenziale che sono proporzionali alla temperatura e quindi alle kcal sviluppate dentro la bomba. Non è neppure necessario che la spirale di ferro passi attraverso la pasticca, basta che vi sia appoggiata sopra.

20 Per determinare N e S come nella bomba di Mayer, così che si
corra all'uscita del carbone, si può lavare con H_2O distillata
la bomba dopo lo esperimento.

H_2SO_4 e HNO_3 delle parti fluirono nella H_2O distillata -
Mediante una soluzione titolata si determina la quantità
di tale acido - Si introduce $BaCl_2$ ottenendo $BaSO_4$
insolubile, che precipita - Si pesa e si ottiene la quantità di N .

La casa costruttrice della bomba fornisce assieme ad essa un
diagramma che dà direttamente le $Kcal$ dal numero di di-
visioni del galvanometro - Per avere il potere calorifico basta
dividere le $Kcal$ per il peso della pasticca.

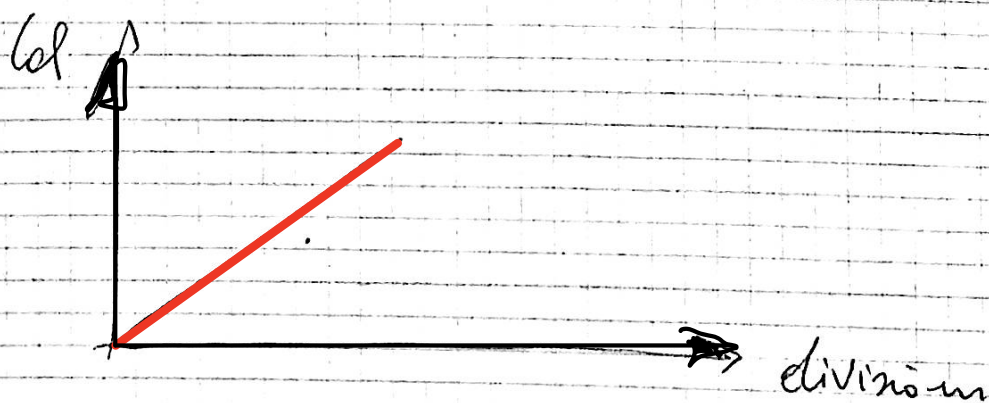
In generale l'errore che si commette non supera 1%

Nell'esperienza fatta avevamo ottenuto

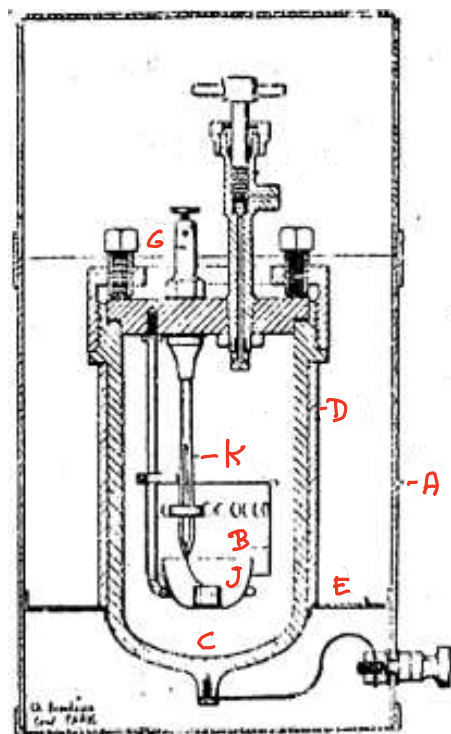
$$\text{peso pasticca} = 1,0148 \text{ gr}$$

$$\text{divisioni} = 4,225$$

$$\text{Sul grafico} \quad H_2 = \frac{7750}{1,0148} = 7640 \frac{\text{cal}}{\text{gr}}$$



La Bomba Calorimetrica di Fery della Casa BEAUDOUIN



La Bomba Calorimetrica di Fery presenta, rispetto ai numerosi tipi di calorimetri a combustione derivati da quello secondo Berthelot, due importanti particolarità:

- l'eliminazione della massa d'acqua nella quale immergere la bomba
- l'eliminazione dei termometri di precisione, sempre fragili, per la determinazione dell'innalzamento della temperatura.

Nella Bomba di Fery è il metallo stesso della Bomba che serve da massa calorimetrica. Dato il debole calore specifico del metallo e l'eliminazione dell'acqua, per combustione di un dato peso di combustibile si ottiene e si misura un innalzamento di temperatura circa venti volte maggiore. In queste condizioni è conveniente e facile misurare con precisione l'innalzamento di temperatura con un metodo termo-elettrico.

Le prove condotte in Francia al «Laboratoire National des Arts et Métiers» ed in Inghilterra al «National Physical Laboratory» hanno dimostrato:

- che gli errori sono trascurabili anche quando la pressione dell'ossigeno impiegato nella combustione varia entro ampissimi limiti che il potere calorifico rapportato all'unità di peso resta sensibilmente costante anche se il peso del campione varia tra il 60% in più e il 40% in meno del peso normale che i risultati ottenuti concordano perfettamente con quelli ricavabili dai metodi più raffinati anche per combustibili di potere calorifico assai differente
- che la Bomba di Fery risulta estremamente più solida, maneggevole, pratica da usare, veloce nella misura dei calorimetri convenzionali.

Nelle condizioni normali di lavoro (campione di circa 1 g e ossigeno alla pressione di circa 20 atm.) l'errore nella misura è inferiore dell'1%, la misura si effettua in meno di 15 minuti ed il risultato non richiede alcuna correzione.

La Bomba è costituita da un cilindro di acciaio inossidabile nel quale, attraverso la valvola *F*, si introduce ossigeno fino a 20 atm. Il cilindro è rivestito esternamente da una camicia di rame rosso *D* dello spessore di circa 4 mm; data la ottima conducibilità del rame si ottiene una grande regolarità nella misura in seguito alla rapida egualizzazione della temperatura.

J è uno scodellino nel quale si sistema il campione; detto scodellino, generalmente in quarzo, è circondato da un cilindro metallico forellato *B* che protegge le pareti interne della Bomba da spruzzi di sostanza infiammata e regolarizza la ripartizione della energia termica irradiata. *E* è un disco in costantana supportante la Bomba al centro di un involucro in rame rosso *A* che funziona anche da intercapedine protettiva e forma inoltre il giunto freddo dell'elemento termoelettrico costituito dal disco di costantana e dalla massa di acciaio della Bomba.

L'infiammazione si ottiene facendo arroventare il filamento, fissato alle pinze *K*, per mezzo della corrente di rete. Il punto di saldatura della Bomba sulla costantana, costituente il giunto caldo, diviene dunque sede di una forza termoelettrica. La saldatura della costantana sull'involucro esterno *A* non ha il tempo di riscaldarsi e si comporta come giunto freddo della coppia. Una corrente circola dunque in un millivoltmetro che, collegato alla coppia, dà il valore della f.e.m. sviluppata che viene immediatamente convertito in calorie mediante il grafico fornito con l'apparecchio.

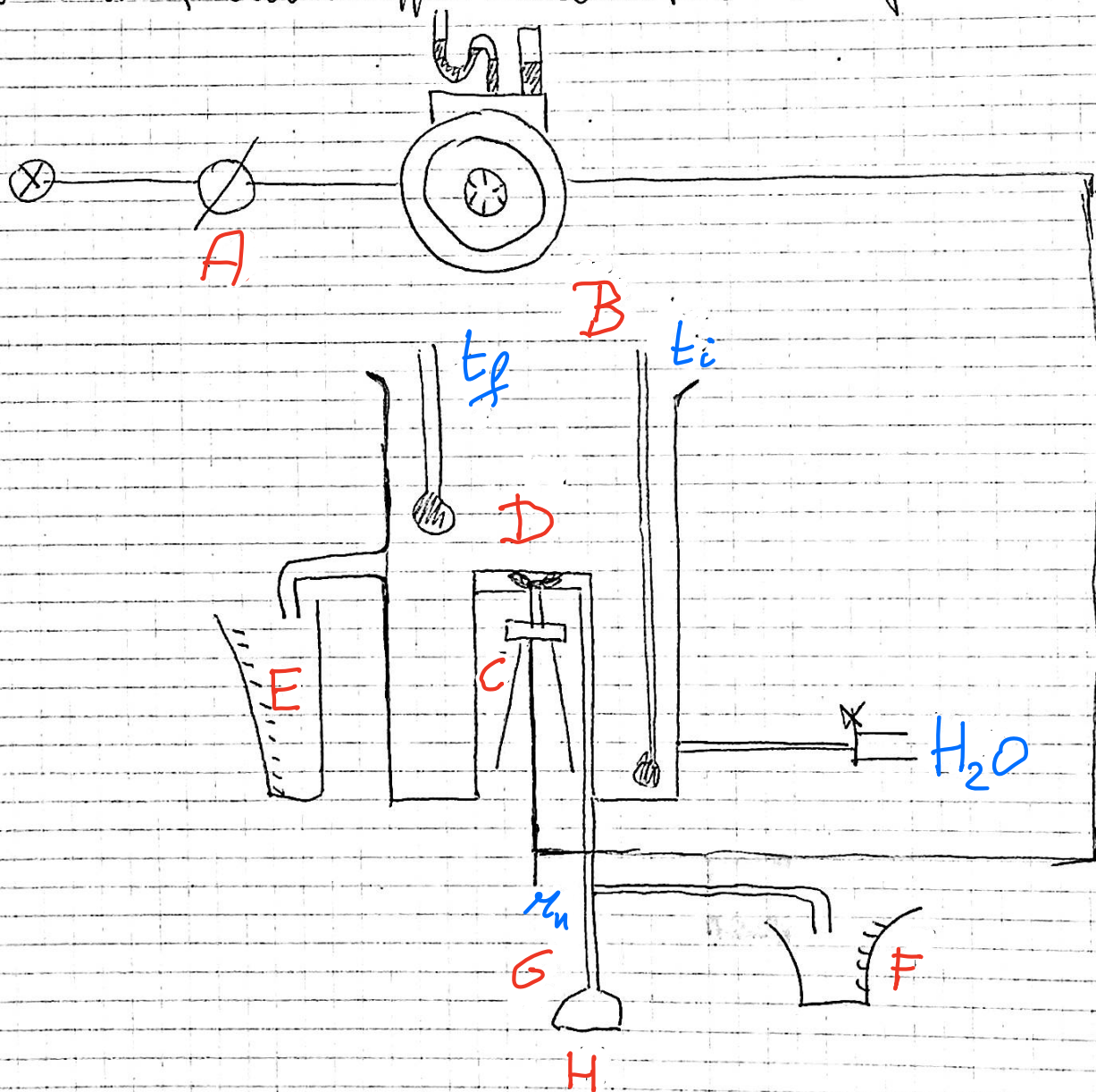
22 lezione 6)

Determinazione sperimentale potere calorifico di un gas

Si brucia un volume noto di gas ad una determinata pressione e temperatura, sotto un recipiente contenente dell'acqua.

Anche il volume di acqua è noto, come sono pure note le temperature iniziali e finali dell'acqua.

Lo schema della apparecchiatura è il seguente



A = regolatore pressione del gas

B = misuratore del volume bruciato del gas a $t^\circ C$ e p note

C = becco bunsen bruciante il gas

D = acqua circolante attorno al becco bunsen e ricevente le calorie prodotte dalla combustione del gas

23

E = misuratore del volume di acqua mentre il becco bunsen brucia un volume noto di gas

F = raccogliitore e misuratore del volume di acqua dovuto alla condensazione di acqua generata dalla combustione del gas

G = Temperatura di uscita dei fumi del gas. Essa dovrebbe essere uguale a quella di entrata del gas nel becco bunsen - Ciò si ottiene regolando H

H valvola di uscita dei fumi del gas

Abbiamo che la pressione del gas è data da

$$p = B_0 + p - 1 \quad \text{dove} \quad B_0 = \text{pressione barometrica a } 0^\circ \text{C}$$

p = sovrappressione dovuta ad A

s = pressione alla saturazione del volume di H_2O presente nel regolatore A

24 Abbiamo che

$$B_0 = b - \frac{\beta - \beta_1}{1 + \beta} t \cdot b$$

b = pressione letta sul barometro

β = coeff di dilatazione lineare delle scale in ottone

β_1 = " " " cubico del mercurio

t = Temperatura

Al Termine $G = \frac{\beta - \beta_1}{1 + \beta} t \cdot b$ e' già Tabulato

Allora leggiamo la Temperatura t e la pressione b e sulla Tabella leggiamo direttamente il valore del Termine G che ci permette di passare a B_0 .

Nella nostra particolare misura si ha

$$b = 753,9 \text{ mm Hg}$$

$$t = 20,7 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Sulla Tabella abbiamo

pressione mm Hg	Temperatura	
	20 °C	21 °C
750	2.44	2.56
760	2.47	2.60

25

occorrerà fare una doppia interpolazione:

prima interpola tra 2.44 2.47

$$\frac{2.47 - 2.44}{760 - 750} = \frac{G_1 - 2.44}{753,9 - 750} \quad G_1 = 2,4517$$

ora interpola tra 2,56 - 2,60

$$\frac{2.60 - 2.56}{760 - 750} = \frac{G_2 - 2,56}{753,9 - 750} \quad G_2 = 2,5756$$

faccio la media tra G_1 e G_2 e trovo il valore di G cercato

$$G = \frac{G_1 + G_2}{2} = 2.53$$

Ho infine $B_0 = 753,9 - 2,53 = 751,37 \text{ mm Hg}$

la sovrappressione p la leggo sul manometro posto sullo strumento

B. Nel nostro caso era $p = 42 \text{ mm H}_2\text{O} = 3,1 \text{ mm Hg}$

la pressione di saturazione Δ la leggo sulle Tabelle -

A 20°C si ha $\Delta = 17,39 \text{ mm Hg}$

26
la pressione del gas è quindi

$$p = 753,9 + 3,1 - 17,39 = 739,61 \text{ mmHg}$$

Abbiamo che nel calorimetro D la portata è costante -

la misura si svolge così:

- 1) In E raccogliamo 2000 cm^3 di H_2O
- 2) leggiamo il volume di gas che si è bruciato nel frattempo sullo strumento B
- 3) Conosciamo già la pressione e la Temperatura del gas
- 4) leggiamo la Temperatura iniziale T_i e finale T_f dell'acqua
- 5) Controlliamo che la Temperatura T_u di uscita dei fumi del gas bruciato sia la stessa di quella di entrata del gas.
- 6) Misuriamo il volume di H_2O generato dalla condensazione di molecole di acqua nei fumi del gas.
Nel nostro caso particolare abbiamo ottenuto:

$T_{\text{uscita acqua}}$

$$T_f = 23,1^\circ\text{C}$$

T_{entrata} "

$$T_i = 10,78^\circ\text{C}$$

volume gas bruciato

$$V_i = 5,5 \text{ l}$$

Si sa che il potere calorifico superiore è dato da

$$H_s = A(t_f - t_i) / V_0$$

27

$$A = 2000 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$$

V_0 = volume del gas a 0°C a 760 mm Hg

Ma noi misuriamo un volume V_1 a 20°C si ha che:

$$V_0 = \frac{V_1 P_1 T_0}{P_0 T_1} = \frac{5,5 \cdot 753,07}{760} \cdot \frac{273}{293} = 4,85 \text{ lt}$$

Inoltre avevamo raccolto un volume $V_2 = 5 \text{ cm}^3$ di H_2O di condensazione dei fumi -

Da questo valore possiamo risalire al potere calorifico inferiore H_i -

Abbiamo circa 1 cm^3 per N litro che corrisponde a 1 litro di H_2O per $N \text{ m}^3$ al quale corrispondono $600 \text{ Kcal} / N \text{ m}^3$

$$\text{da cui } H_i = 4980 - 600 = 4380 \text{ Kcal} / N \text{ m}^3$$

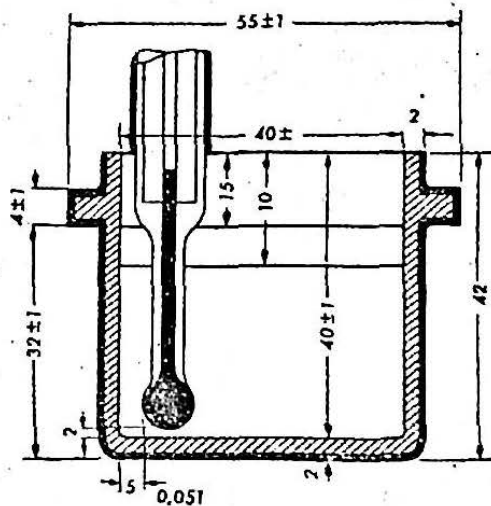
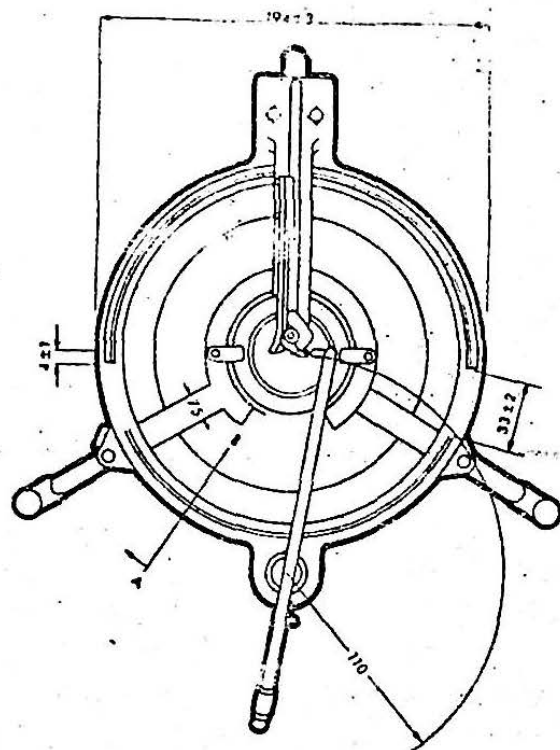
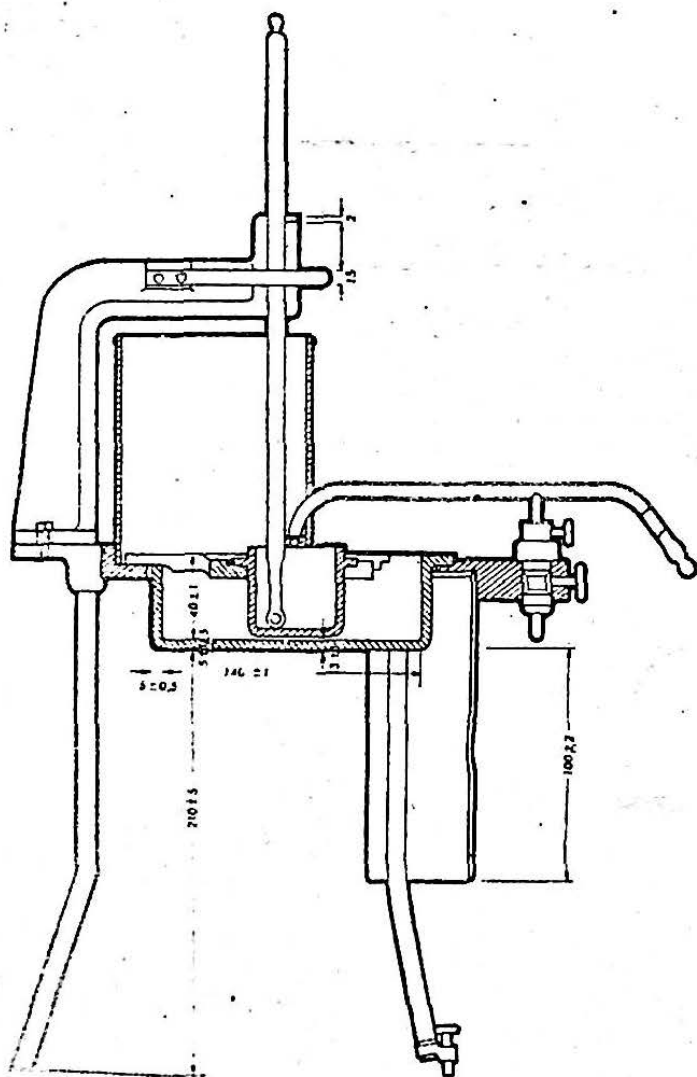
Determinazione del Po di infiammabilità degli oli minerali

Per la determinazione del Po di infiammabilità degli oli minerali ci si serve di un recipiente in cui si pone l'olio -

Tale recipiente viene riscaldato fino a quando si sviluppano vapori - la temperatura a cui si infiammano i vapori si definisce Po di infiammabilità - Per fare tale determinazione esistono due metodi -

1) Temperatura di infiammabilità in vaso aperto

Apparecchio di Marcusson



È costituito da un crogiolo con due livelli, nel crogiolo viene messo olio fino al livello superiore e si presume che si abbia una $T_{inf} < 250^\circ C$ fino a quello inferiore se si presume $T_{inf} > 250^\circ C$

29

Il crogiolo viene messo in un bagno di sabbia, sotto questo bagno si accende un becco Bunsen -

Dentro il crogiolo si inserisce un termometro -

Quando siamo vicini alla temperatura di infiammabilità si fa girare sopra l'olio una fiammella accesa fino a quando avviene l'accensione dei vapori - In quel momento si legge sul termometro la temperatura di infiammabilità cercata

2) Temperatura di infiammabilità in un vaso chiuso

Apparecchio di Pensky-Martens

È costituito da un crogiolo con livello, anche questo immerso in bagno di sabbia - Il crogiolo è chiuso da un coperchio nel quale ci sono due tubicini che portano il Gas e terminano con una fiammella -

Dall'esterno, mediante un opportuno sistema si può anche operare un mescolamento e agitazione dell'olio del crogiolo - Il coperchio è inoltre munito di due finestrelle. Quando l'olio è sufficientemente raddato con una leva si aprono le due finestrelle contemporaneamente uno dei due tubicini

di gas viene diretto sull'olio attraverso una finestrella -
Quando i vapori di olio si incendiano, una fiammella
esce anche dalla seconda finestrella -

A questo filo si misura la Temperatura -

Abbiamo svolto entrambi gli esami con l'apparecchio di
Marcuson e di ~~Pentky~~ - Mertens e abbiamo riscontrato
i seguenti valori, per uno stesso olio

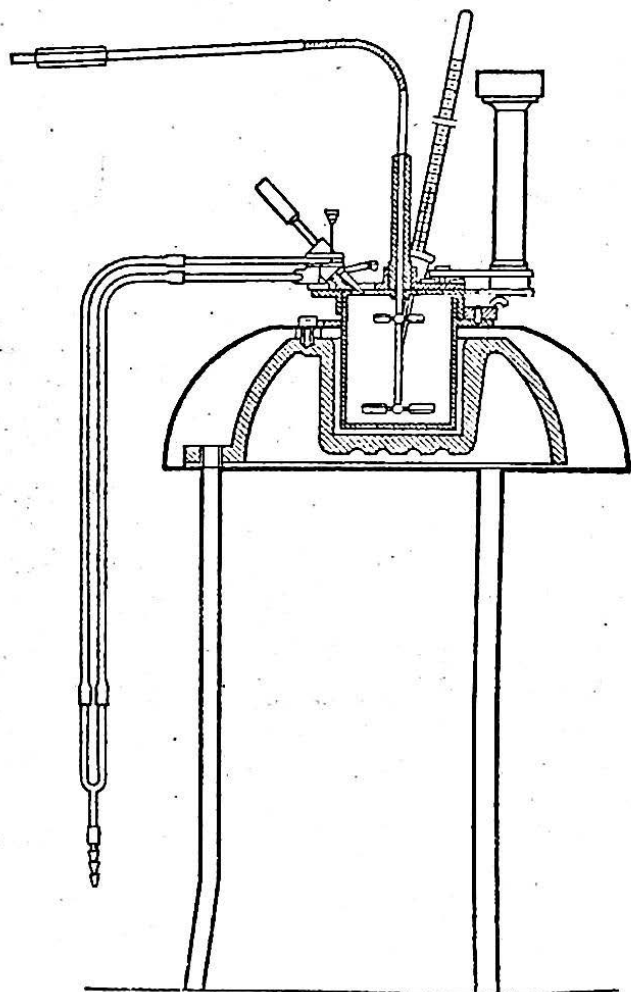
Marcuson

$$T_i = 270^{\circ}\text{C}$$

~~Pentky~~ - Mertens

$$T_i = 250^{\circ}\text{C}$$

O. M. M. 18

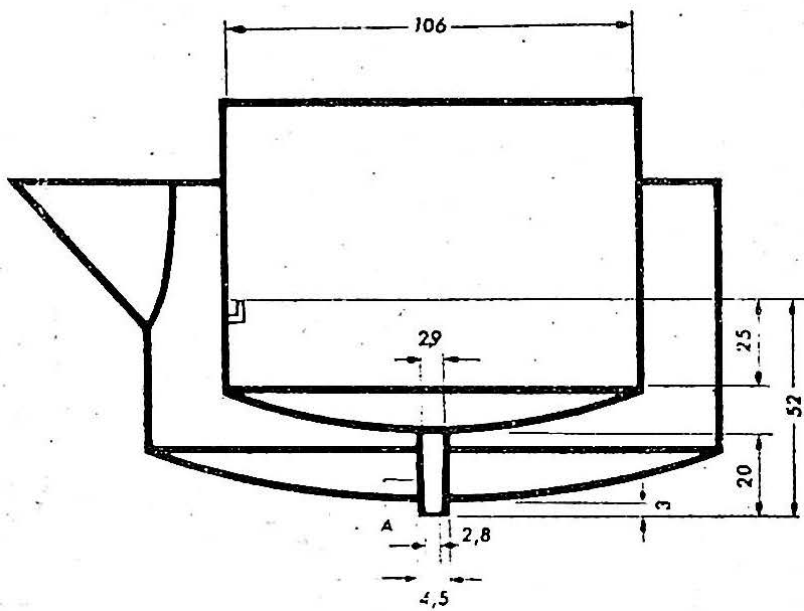


Misura di viscosità relativa in gradi Engler

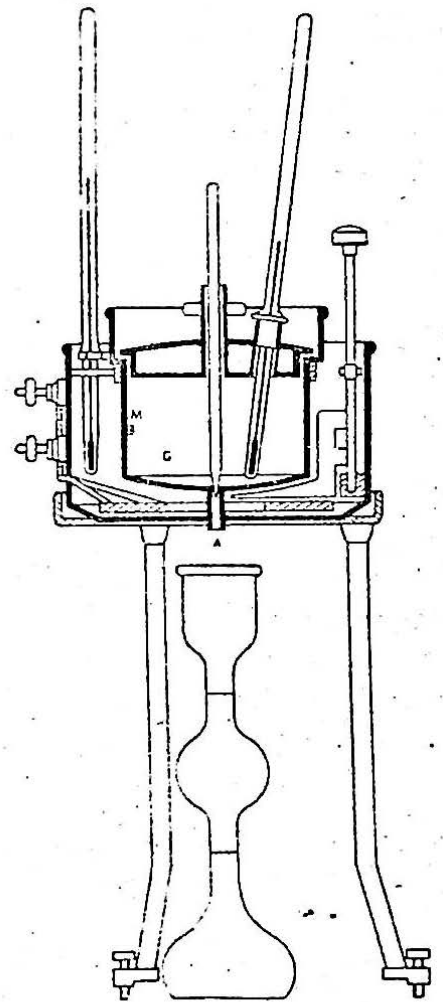
La viscosità relativa in gradi Engler è definita come il rapporto tra il tempo di scorrimento di 200 cm^3 di olio alla temperatura t e il tempo di scorrimento di 200 cm^3 di H_2O a 20°C

Il tempo di scorrimento di 200 cm^3 di H_2O a 20°C è una costante dello apparecchio.

Viscosimetro di Engler



Coppa e bagno



Viscosimetro di Engler

³²
L'apparechio è costituito da due recipienti, uno dentro l'altro, e naldato dal bagno -

Nell'intercapedine tra i due recipienti c'è un olio che ha lo scopo di mantenere costante la Temperatura dell'olio in esame che viene posto nel recipiente interno -

All'inizio dell'esperienza l'olio deve essere a livello con l'aliquota di riferimento - L'apparechio è dotato di un mescolatore e di un coperchio con due fori, uno per il passaggio di una asticciola di legno che ha lo scopo di ostruire l'orifizio di uscita e l'altro per permettere l'introduzione di un termometro -

Le norme stabiliscono inoltre per la determinazione di E_{50} il bagno esterno deve avere una $T = 50,25^{\circ}\text{C}$ e per E_{100} il bagno deve essere $T = 101^{\circ}\text{C}$

Questo per mantenere costante la Temperatura dell'olio e misura dopo aver spento le fiamme -

Poi si solleva l'asticciola di legno e si conta il tempo necessario alla uscita di 200 cm^3 di olio -

Fatta la misura nel nostro caso risulta

$$E_{50} = \frac{8' 48''}{52''} = 10,15$$

dove $52''$ è la costante dell'apparechio

Colorimetro di Stammer

33

È costituito da due tubi verticali in uno si pone l'olio di cui si vuole misurare il colore e nell'altro un filtro giallo intercambiabile con altri - Per effettuare la misura si può alzare ed abbassare un particolare dispositivo che permette di aumentare o diminuire lo spessore dell'olio che si osserva fino a quando i colori dell'olio e del filtro sono uguali -

In definitiva si esprime il colore dell'olio in unità di olio necessari per avere lo stesso colore del filtro.

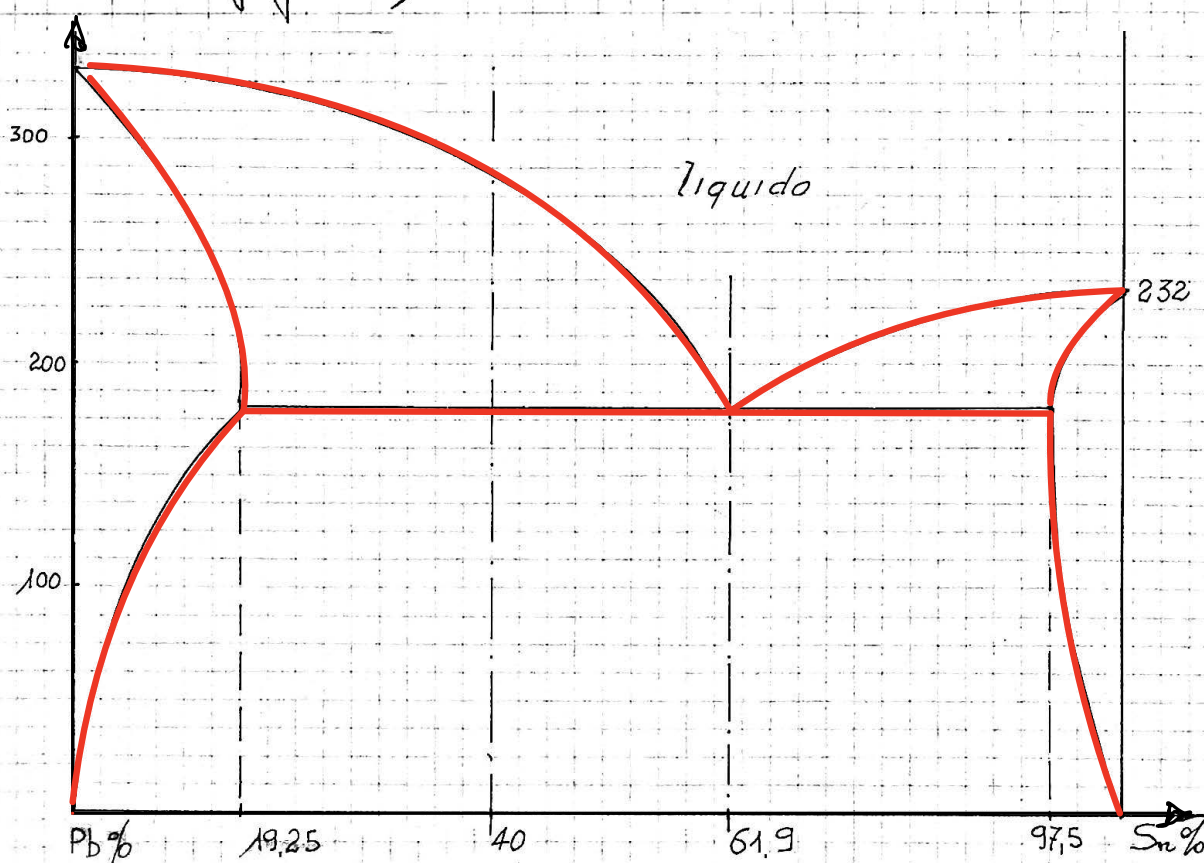
zione 3) 34

Determinazione delle curve di raffreddamento di due leghe

Sn Pb

Ripeto qualitativamente il diagramma Sn Pb

Questo diagramma di stato è stato costruito proprio con una serie di prove come la nostra, riguardante leghe di concentrazioni diverse. Ma in queste prove ci limitiamo a constatare la validità del diagramma su due concentrazioni (riportate in rosso in figura)



Per eseguire la prova si sono portate le leghe allo stato liquido. Poi si è lasciato che la lega si raffreddasse mentre si ne controllava la temperatura con una termocoppia (cromel-alumina).

Ripetendo in grafico le misure effettuate a intervalli regolari di 20 secondi si sono tracciate le linee di fig. 2 e 3.

Le misure effettuate sono qui sotto riportate -

35

On: la scala delle temperature è qui data in mV
(mV millivoltmetro) ma, note le caratteristiche dello strumento si può facilmente passare a °C

1^a) prova lega S_{n16} S_n 55%

τ (sec)	t (mV)	τ (sec)	t (mV)	τ (sec)	t (mV)
0	12,5	3'	8,3	6'	7,15
20	12	20	8,15	20	7,1
40	11,5	40	7,95	40	7,05
1'	10,95	4'	7,8	7'	7,05
20	10,35	20	7,65	20	7,05
40	9,9	40	7,5	40	6,75
2'	9,4	5'	7,35	8'	6,5
20	8,9	20	7,25	20	6,25
40	8,5	40	7,2	40	5,95

la lega ha una composizione assai prossima allo eutettico e infatti, in corrispondenza del valore 7,05 mV che corrisponde a 178 °C - si ha un arresto eutettico, con il caratteristico andamento piatto della curva di raffreddamento - Il passaggio di stato si attua tra 209 e 178 °C.

2^a prova

lega Sn Pb

Sn 10%

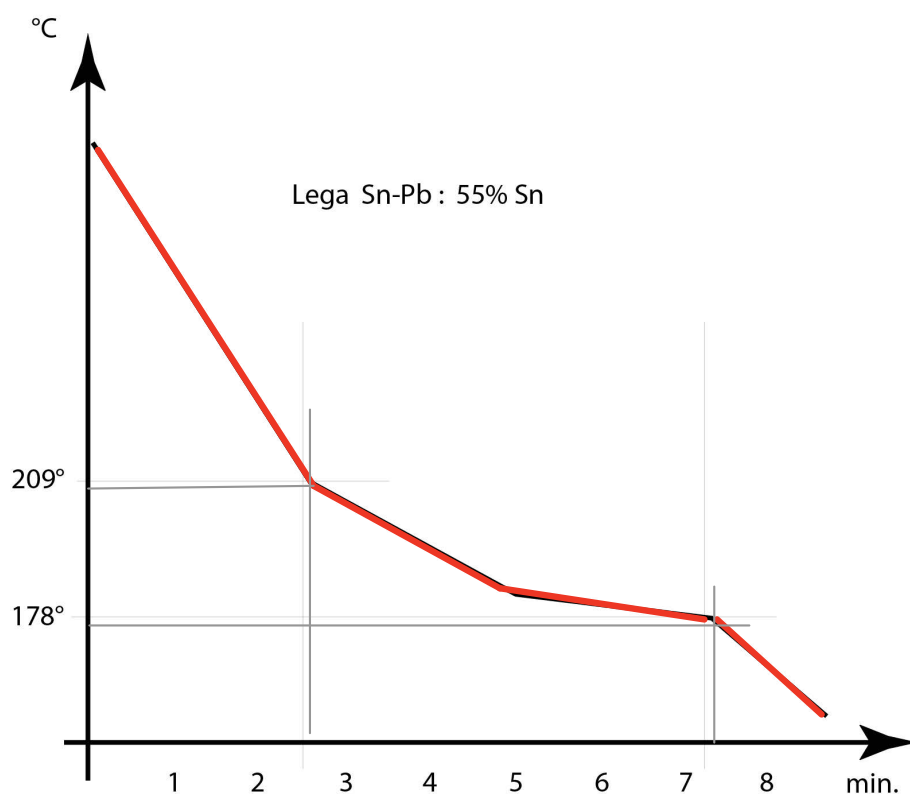
37

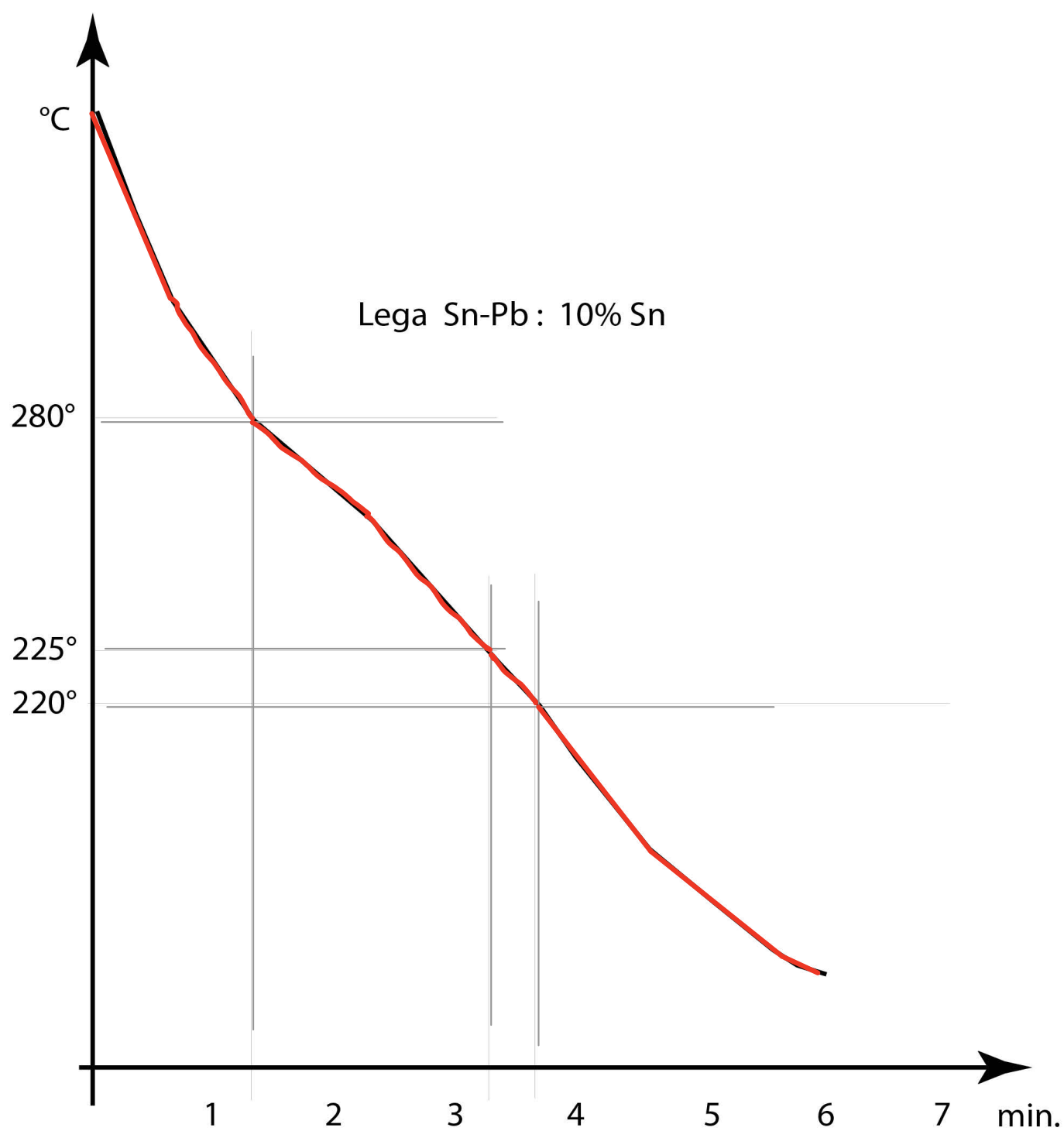
Si sono fatte le seguenti misure

τ (xi)	t (mV)	τ (sec)	t (mV)
0	14	20	9,5
20	13,2	40	8,15
40	12,5	4'	8,75
1'	11,8	20	8,4
20	11,45	40	8
40	11,15	5'	7,65
2'	10,09	20	7,35
20	10,6	40	7,1
40	10,25	6'	6,95
3'	9,9		

Si rilevano sulla curva due "spigolosità" che corrispondono ad inizio e fine fusione.

Il passaggio di stato si attua tra 280°C e 225-270 °C





Per effettuare l'esame al microscopio di un metallo bisogna accuratamente preparare un campione effettuando la seguente serie di operazioni:

- a) lavorazione a lima
- b) lavorazione con carta vetro di grana decrescente -
Si passa il campione sulla carta abrasiva secondo direzioni ortogonali.
- c) lucidatura su un panno
- d) 1^a osservazione al microscopio
- e) attacco chimico con acido diluito per evidenziare i contorni dei grani
- f) 2^a osservazione definitiva al microscopio

40

1) Cu elettrolitico: il contorno dei grani è visibile dopo l'attacco effettuato con FeCl_3 diluito

Ottomi

2) $\text{O}_t \frac{85}{15}$ fase α con ~~ness~~ formazioni dendritiche -
fanti neri - dovute a impurezze

3) $\text{O}_t \frac{70}{30}$ ottone ancora monofasico (α) con minori
formazioni dendritiche

4) $\text{O}_t \frac{63}{67}$ ottone monofasico con formazione di poca β
dovuta alla presenza di impurezze - Era oppure fin' ora

con Cu elettrolitico

85/15 - fase d con dendriti.

Ottomi

suvo =

2 = impurezza

41

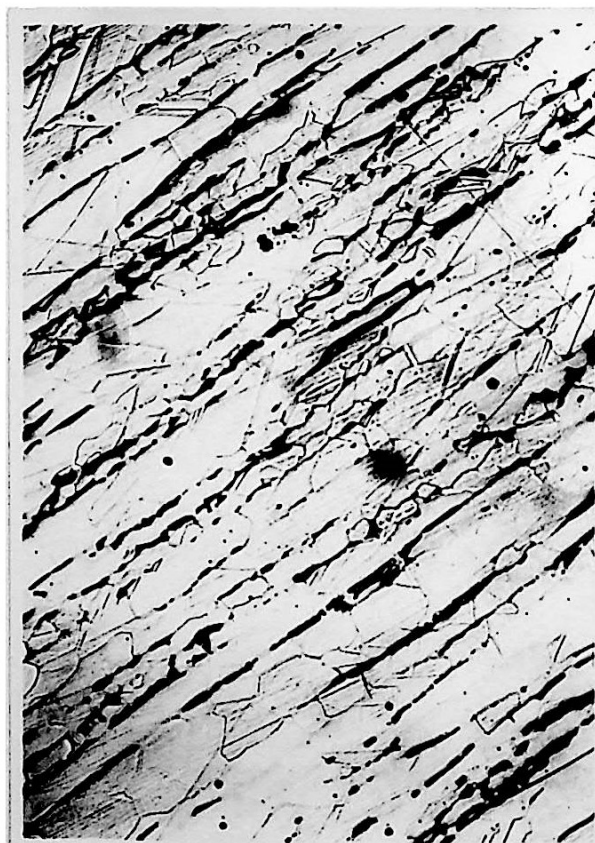
1



3



4



70/30 monofenico

63/67 monofenico
un po' di fase B

42

5) $Q_4 \frac{58}{42}$ sezione Trasversale dello steno campione 4
le macchie scure sono dovute alla fase β

6) $Q_4 \frac{58}{42}$ steno campione con un maggiore in-
grandimento

7) $Q_4 \frac{58}{42}$ sezione longitudinale con striature più
chiare (fase α) e più scure (fase β)

8) Brouzo ($S_n 8\%$) struttura monofasica

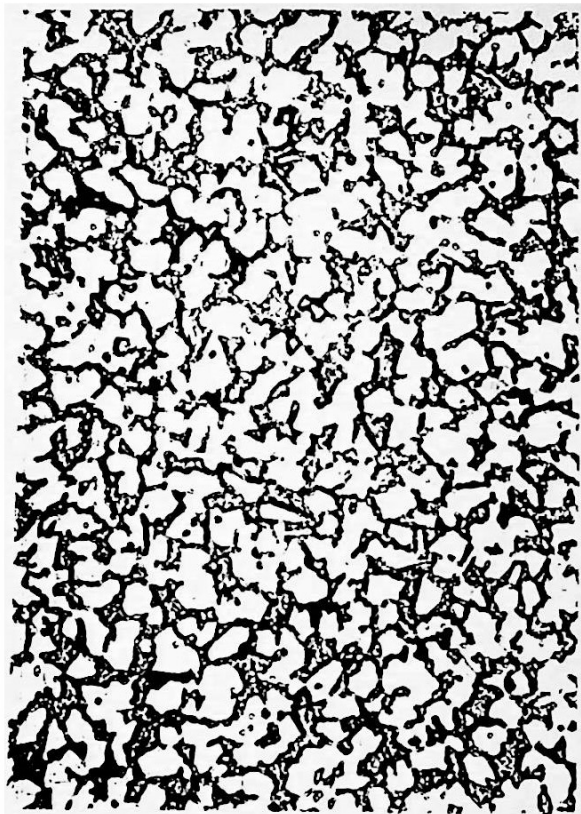
58/h2 in oscuro la
fase β

Ottomi

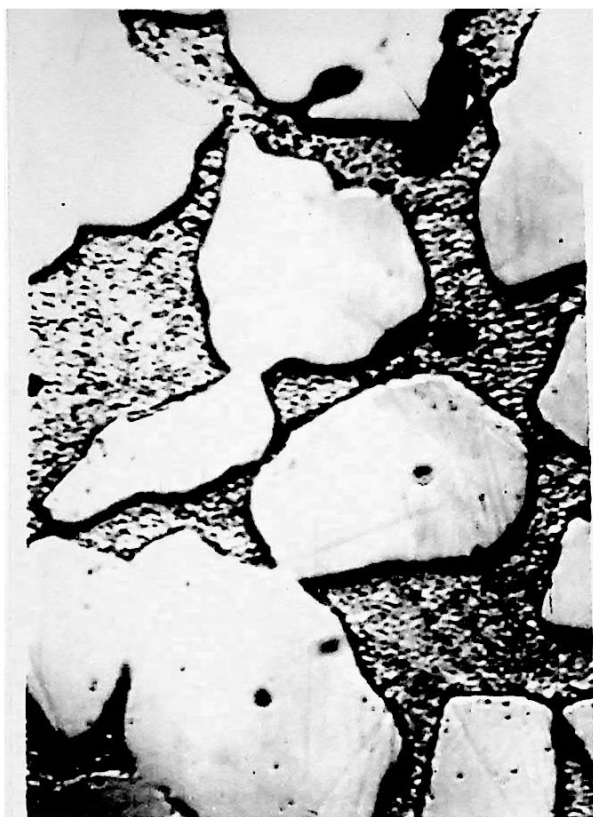
= 5, per ingrandire

43

5



6



7



8 *Bronzo*



58/h2 sezione Trasversale
chiaro = fase α , scuro = β

struttura mono-fase

44 9) Bronzo 6% Struttura dendritica dovuta a fenomeno di liofilazione, nelle parti scure si individuano l'enteticoide di fase α più fase β

Bronzi

10) Bronzo 6% stesso campione con maggiore ingrandimento

11) Bronzo 14% Nel campione si individuano la fase α e zone dell'enteticoide

12) Bronzo 14% maggiore ingrandimento con enteticoide evidenziato

(Struttura dendritica -
Trico)

9

Bronzi

= 9 più ingrandito

10

45/4



11

12



visibile la fase di dello
eutecticoide

= 11 più ingrandito

436
13) Lega Cu Al (11%) - Portata la lega a 800°C
e raffreddata lentamente -
Formazione eutectoide lamellare (fase $\alpha + \delta$)

Lega Cu-Al

14) Lega Cu Al (10%) con raffreddamento lento si
ha formazione di eutectoide (fase $\alpha + \delta$) e fase α
più dura

15) Lega Cu Al stesso campione più ingrandito

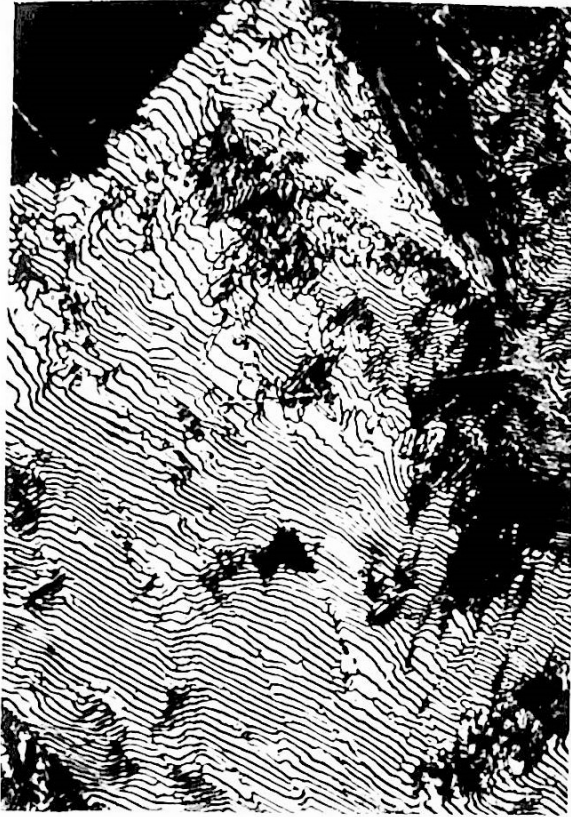
16) Lega Cu Al (10%) Temprato a 800°C - Omogenei
bili fase $\alpha + \beta$ - Per mezzo della Tempra
si è voluto formare la fase β che a Temperatura
ordinaria non è stabile

(raffreddato
lentamente) 13

Legg Cu-Al

(raffreddato lentamente
eutettico) 14

456



15

16



= 1h ma raffreddato

(temperato)

46
17) Lega CuAl (10%) Temprato da 900°C con sola
formazione di fase B

18) Bronzo al Be (Be 1,8% ; Co 0,3%)
Intercaliato per 1h a 780 °C e quindi Temprato
in olio - Si osservano piccole microboline in soluzione
solida - (fase Co-Be) più un composto in
soluzione (Cu₇ Be₆)

19) Bronzo al Be (Be 1,8%) Intercaliato per 2h a
315 °C osservabile la leggera precipitazione ai
margini dei grani

20) Bronzo al Be (Be 1,8% Co 0,3%) superintercalato
per 24 h a 350° con separazione della fase
Co Be e relativa precipitazione

Lega Cu-Al

17



Bronzi al Be

18



19



20



Bronzo a Be
(invecchiato)

Bronzo a Be
(super-invecchiato)

48
21) Lega madre (Cu 30% Al 70%)
era da le sore e pure leghe leggere si
ovvero fase α (Al puro) più eutectico lamellare
(AlCu₂)

22) Lega Si, Cu, Mg, Al usata per elevata sollecitazione
zinc - Rilevabili in soluzione solida: fase α + reticolato
eutectico completo

23) Lega Cu Al Ni Si Mg usata per lavorabilità e
colto presenta la stessa struttura del campione precedente

24) Lega Al Mg lega leggera adatta per la lavorazione
plastica superinvecchiata a 150 °C con precipitazione
di fase β sul contorno dei grani di fase

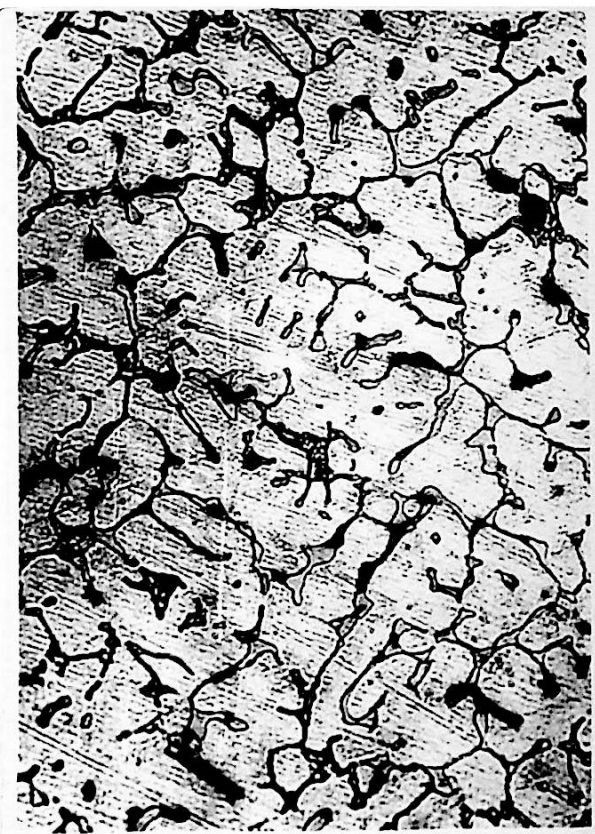
Lega madre Cu-Al
21 70%



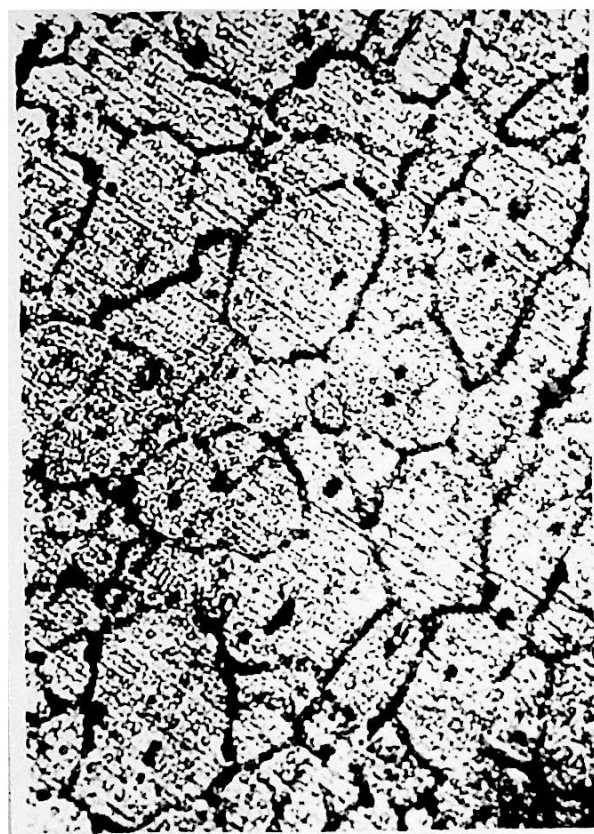
Lega Si, Cu, Mg, Al
22



23



24



Lega Cu, Al, Ni, Si, Mg

Lega Al, Mg

25) Lega leggera (Mg - Fe - Si - Mn - Cu - Ti - Be)

invecchiato per 8 h a 430°C

Temperato in H_2O - Precipitazioni al contorno dei grani

26) Lega leggera stessa composizione del precedente

Riscaldato per 4 h a 250°C con relativa

precipitazione all'interno del grano

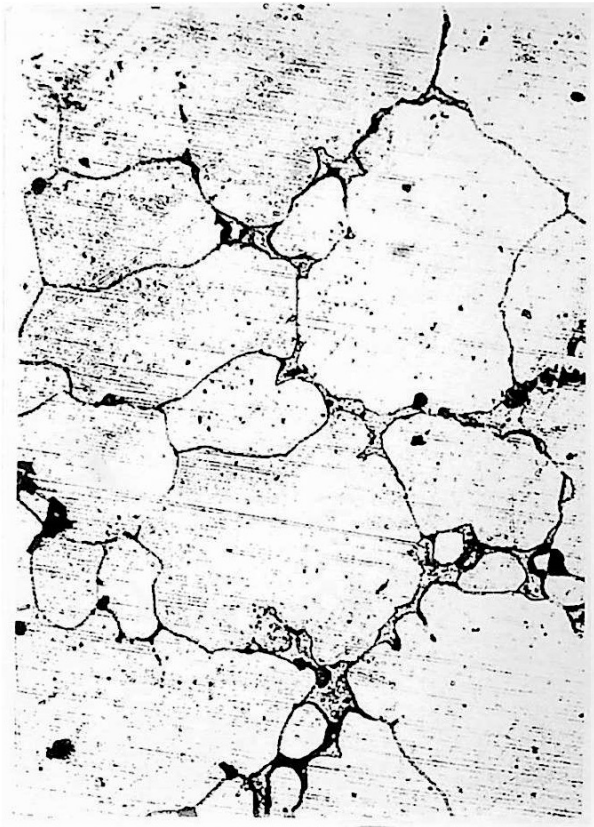
ACCIAI

27) Ferro ARMCO; la ferrite è attaccata da soluzione alcolica di HNO_3 ; l'attacco evidenzia i contorni dei grani lussureggianti

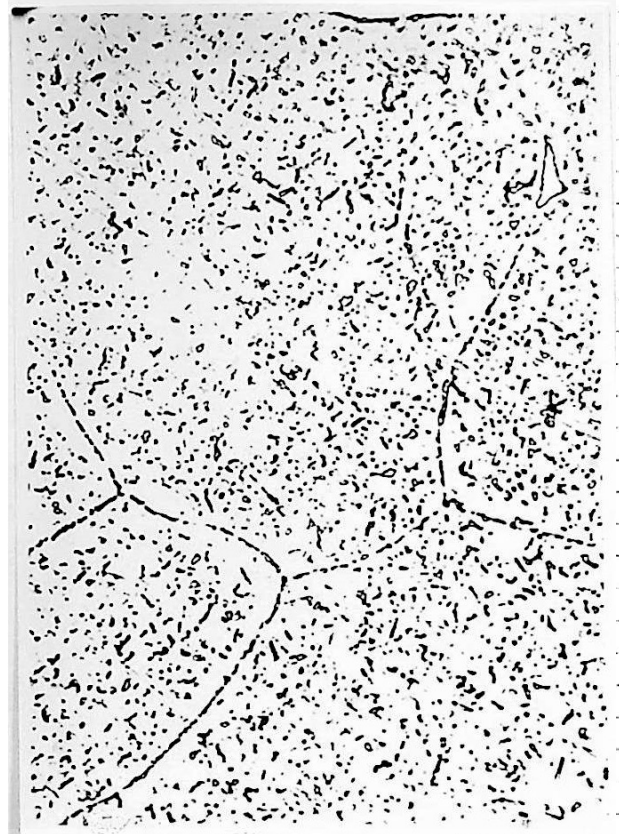
28) Acciaio inossidabile (0,06% C) ossidabile

Struttura martensitica con inclusioni

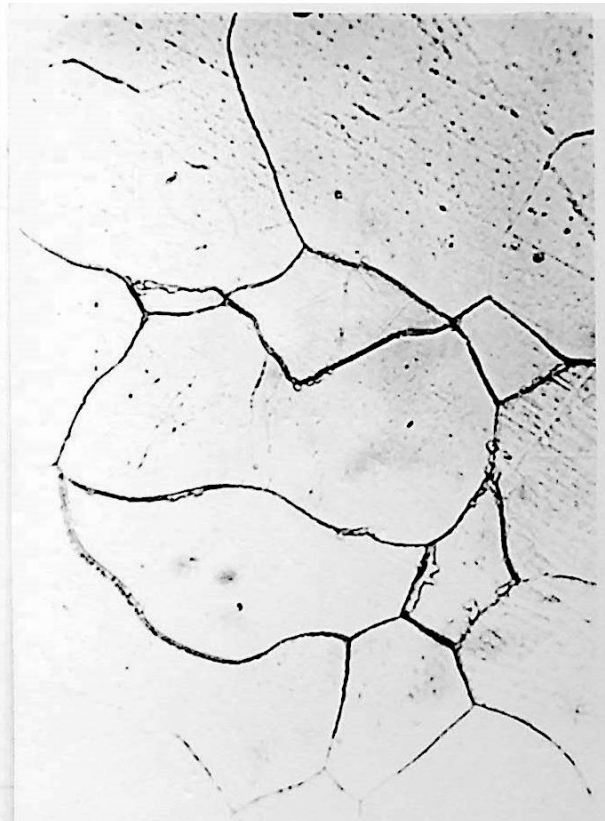
(Templata)
Legh leggera



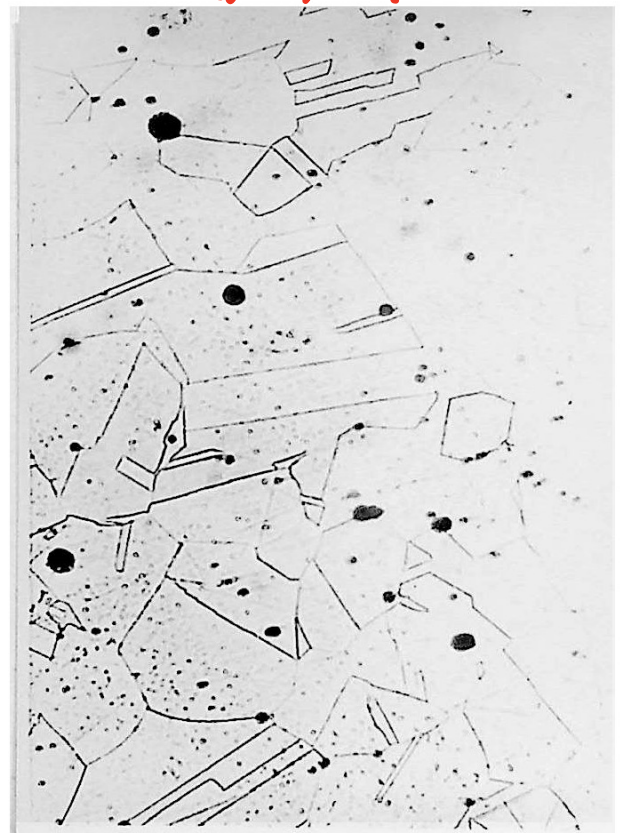
Legh leggera



Ferro ARMCO



Acciaio Inox

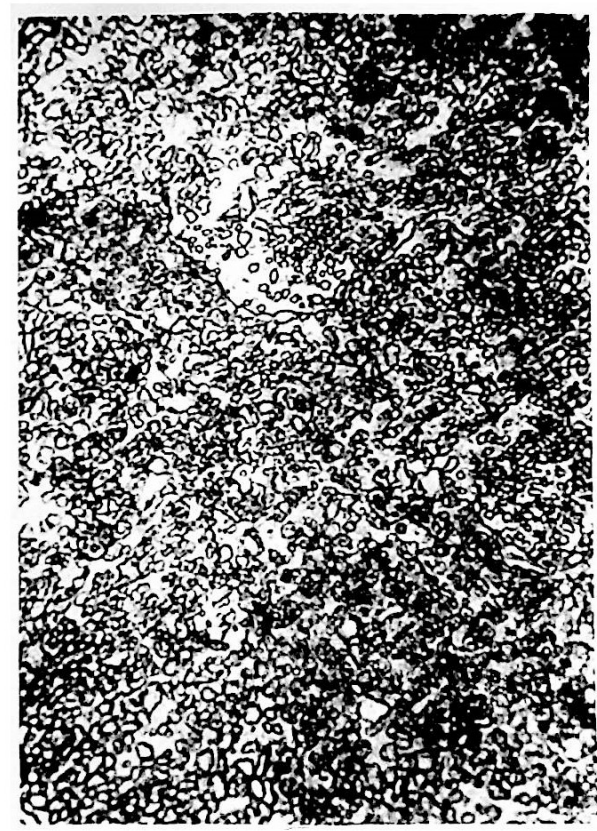


- 29) Acciaio ipereutectoide ($1,13\% C$ $0,00 Si$ $0,18 Mn$)
 si vede perlite lamellare in una matrice di cementite
 che forma un reticolo finissimo intorno alla perlite
- 30) Acciaio da bonifica ricottura di lavorabilità
 Struttura a perlite globulizzata ($0,4\% C$ $0,6\% Mn$ $0,25 Si$)
- 31) Acciaio bonificato - Identica composizione del precedente
- 32) Acciaio per cementazione allo stato ricotto si nota perlite e
 ferrite (eutectoide lamellare) Questo acciaio nell'interno
 è tenero, mentre la superficie esterna è molto più dura
 ($0,12\% C$ $0,85\% Mn$ $0,25\% Si$)

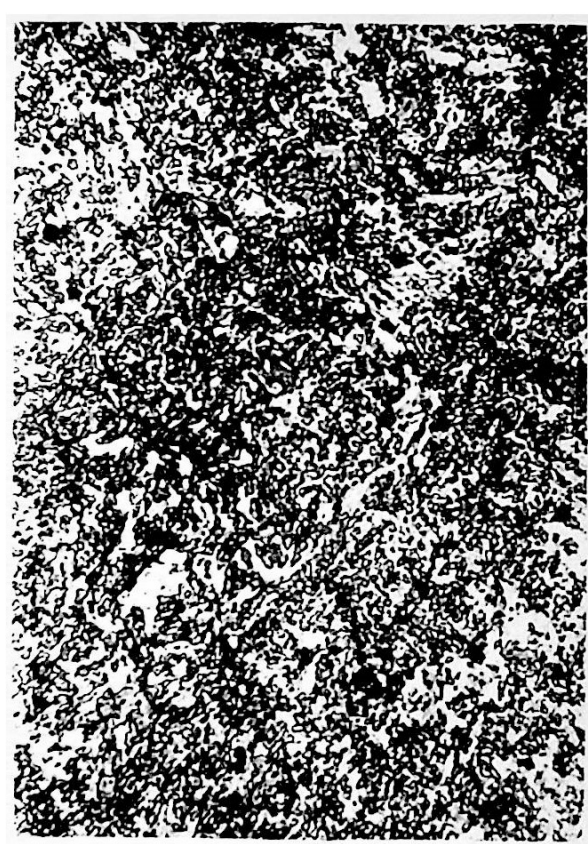
Acciaio iperentattoide
29



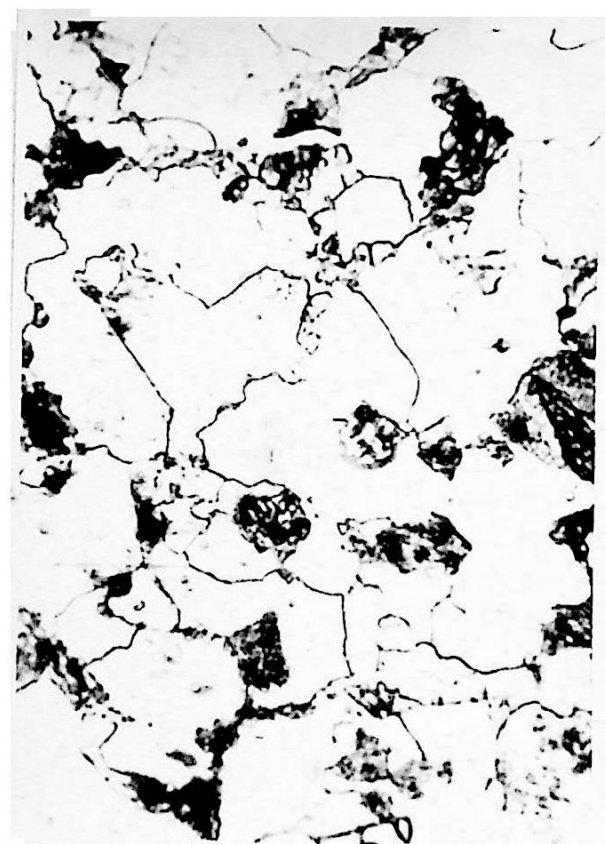
Acciaio da bonifica
30



31



32



Acciaio bonificato

Acciaio per cementazione

33) Acciaio cementato ($0,13\% \text{ C}$ $0,22\% \text{ Si}$ $0,42\% \text{ Mn}$)

Riscaldato a 300°C dopo la cementazione e raffreddato

all'aria riscaldata a 780°C e tenuto in acqua.

La foto mostra il campione nel centro dove sono visibili strutture ferritiche e martensitiche.

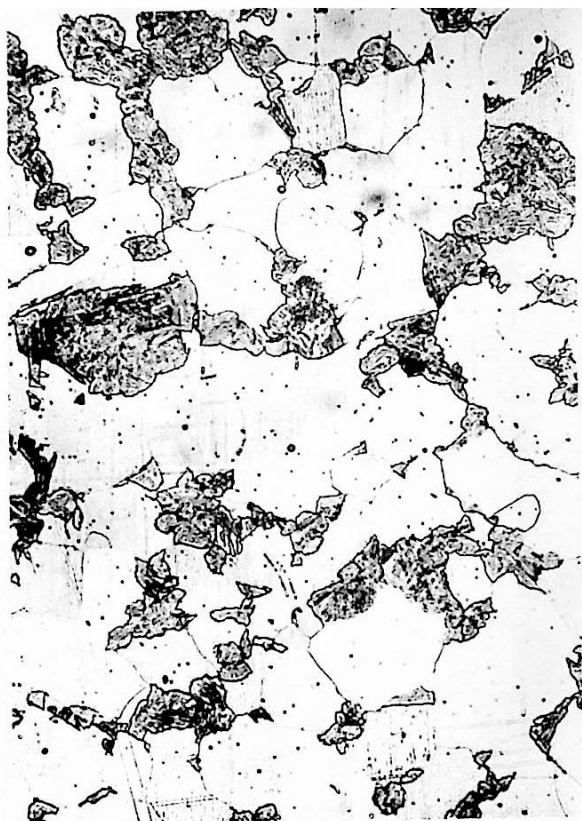
34) Lo stesso precedente fotografato sul bordo dove è visibile la sola struttura martensitica.

35) Acciaio rapido per utensili ($0,75\% \text{ C}$) Tenuto in olio a 1230°C e rinfreddato a 600°C . Si osservano i carburi degli elementi introdotti immersi nella struttura martensitica.

36) Glinz a grafite lamellare, semplicemente lucidato non attaccato.

Acciaio cementato

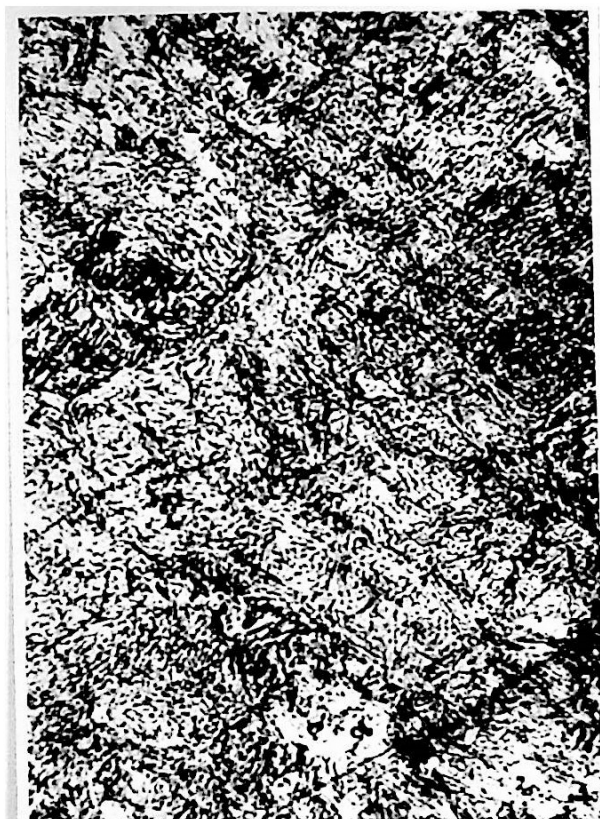
33



(sul borolo)

Acciaio cementato

34



35



36



Acciaio rapido per utensili

GHISA a grafite
lamellare (non sferoidale)

37) stesso campione 36 attaccato, visibile le lamelle di grafite in matrice perlitica

38) fluss a grafite sferoidale lucidata

39) fluss e grafite sferoidale, temperata, si notano gli sferoidi di grafite in matrice martensitica

40) fluss a grafite sferoidale, attaccata - E' meno in evidenza la matrice perlitica

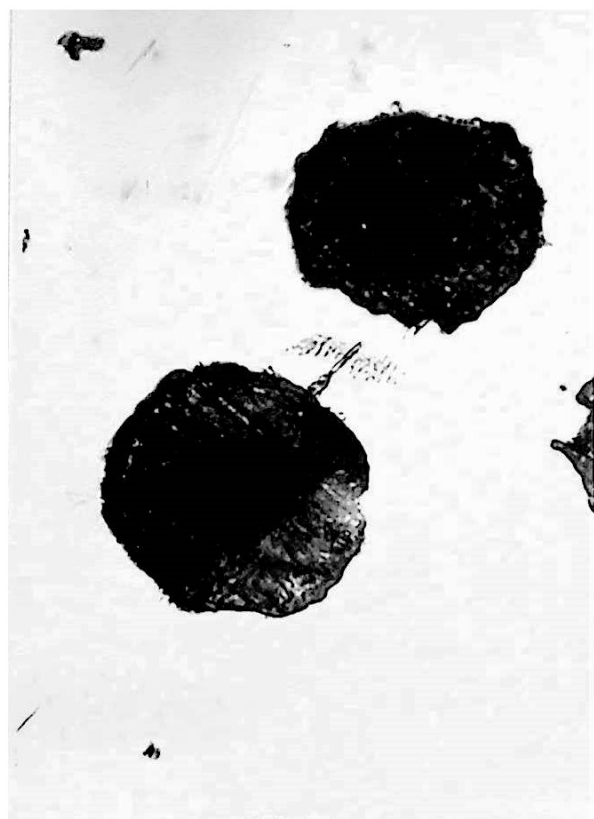
GHISA lamellare e grafite
(атласная)

37



GHISA e grafite sferi-
dale (чугунная)

38



57

39



40



GHISA e grafite sferoidale
(темная)

GHISA e grafite sferoidale
(атласная)

Ghiase e grafite sferoidale in matrice perlitica

41

