aracne

Classificazione Decimale Dewey:
536 (23.) TERMOLOGIA

ROBERTO CAIMMI
GIOVANNI CARRARO

DETERMINAZIONE EMPIRICA DEL CALORE SPECIFICO DELL'ACCIAIO E DEL CALORE LATENTE DI FUSIONE DEL GHIACCIO MEDIANTE IL CALORIMETRO DELLE MESCOLANZE

aracne

©

ISBN
979–12–218–1211–4

PRIMA EDIZIONE
ROMA 22 MAGGIO 2024

Indice

7 1. Introduzione

9 2. Scopo dell'esperienza

11 3. Calore specifico e calore latente

13 4. Calorimetro delle mescolanze

4.1. Descrizione dell'apparato, 13 – 4.2. Calore specifico di un corpo solido omogeneo, 13 – 4.3. Calore latente di fusione di un corpo solido omogeneo, 15 – 4.4. Legge della termologia di Newton, 16 – 4.5. Applicazione al calorimetro delle mescolanze, 18 – 4.5.1. *Ambiente calorimetrico con perdita di calore* ($T_1 > T_0$), 20 – 4.5.2. *Ambiente calorimetrico con acquisizione di calore* ($T_1 < T_0$), 25.

31 5. Determinazione empirica della legge della termologia di Newton

5.1. Ambiente calorimetrico con perdita di calore ($T_1 > T_0$), 31 – 5.2. Ambiente calorimetrico con acquisizione di calore ($T_1 < T_0$), 35.

39 6. Determinazione empirica della massa

6.1. Calore specifico dell'acciaio, 45 – 6.2. Calore latente di fusione del ghiaccio, 49.

55 7. Computo del calore specifico dell'acciaio

71 8. Computo del calore latente di fusione del ghiaccio

85 9. Operazioni di misura

9.1. Pesata con tara, 85 – 9.2. Calore specifico dell'acciaio, 86 – 9.3. Calore latente di fusione del ghiaccio, 87.

89 10. Calcolo degli errori

10.1. Pesata con tara, 89 – 10.2. Calore specifico dell'acciaio, 92 – 10.3. Calore latente di fusione del ghiaccio, 98.

109 11. Conclusione

111 *Ringraziamenti*

113 *Bibliografia*

APPENDICE

117 A. Bilancia

A.1. Descrizione dell'apparato, 117 – A.2. Principi di funzionamento, 118 – A.3. Errore di sensibilità, 121 – A.4. La bilancia come pendolo composto, 122 – A.5. Bilancia di precisione: caratteristiche costitutive, 125 – A.6. Determinazione della posizione di equilibrio, 127 – A.7. Effettuazione della pesata, 127 – A.8. Pesata semplice, 129 – A.9. Pesata con tara, 129 – A.10. Pesata doppia, 130 – A.11. Correzioni alla pesata, 133 – A.11.1. *Effetto della spinta idrostatica dell'aria*, 133 – A.11.2. *Effetto dell'indeterminazione sui pezzi della pesiera*, 135.

141 B. Calore specifico dell'acqua distillata

143 C. Dimostrazione: $\frac{\partial Z_1}{\partial b} + \frac{\partial Z_2}{\partial b} = 0$

145 D. Calcolo degli errori con T_E statisticamente indipendente dalle rimanenti variabili

D.1. Calore specifico dell'acciaio, 145 – D.2. Calore latente di fusione del ghiaccio, 147.

149 E. Galleria fotografica

1 Introduzione

L'utilizzo del calorimetro delle mescolanze (o di Regnault), per la determinazione empirica del calore specifico o del calore latente di fusione di un corpo solido omogeneo, presso i laboratori delle Università e di altro genere, è di così lunga data da rendere superfluo qualsiasi ulteriore cenno al riguardo. Viceversa, alcuni aspetti teorici riguardanti la perdita o l'acquisizione di calore e il calcolo degli errori hanno ricevuto scarsa considerazione a causa di una maggiore complessità del problema. Tali argomenti, tuttavia, ci sembrano inevitabili ai fini di una trattazione globale, e costituiscono lo scopo della presente ricerca.

Le motivazioni esposte impongono di ridurre al minimo indispensabile le considerazioni già ampiamente sfruttate per la determinazione del calore specifico o del calore latente di fusione, e al contrario di dare ampio risalto a tutto quanto, molto meno dibattuto, concerne i limiti di validità dei risultati teorici e le relative incertezze.

Gli argomenti dei prossimi paragrafi sono, nell'ordine: scopo dell'esperienza; calore specifico; calore latente di fusione; calorimetro delle mescolanze; legge della termologia di Newton; apparato sperimentale; soluzione del problema della misura per il calore specifico dell'acciaio; soluzione del problema della misura per il calore latente di fusione del ghiaccio. Finalmente, la conclusione compendia i risultati di maggior rilievo.

La bilancia di precisione, utilizzata per la determinazione delle masse, è descritta, unitamente ai metodi di pesata, in Appendice A.

La dipendenza del calore specifico dell'acqua distillata dalla temperatura è illustrata in Appendice B.

La dimostrazione di un risultato, utilizzato nel testo, è riportata in Appendice C.

Il calcolo degli errori nell'approssimazione in cui la temperatura dell'ambiente calorimetrico recante il corpo solido, al raggiungimento dell'equilibrio termico nel caso ideale di isolamento dall'ambiente esterno, si possa considerare statisticamente indipendente dalle rimanenti variabili, è effettuato in Appendice D.

Una galleria fotografica, che ritrae gli aspetti essenziali della strumentazione, è presentata in Appendice E.

2 Scopo dell'esperienza

L'esperienza è finalizzata alla determinazione del calore specifico o del calore latente di fusione di un corpo solido omogeneo[1], nella fattispecie acciaio e ghiaccio in relazione alla prima e alla seconda alternativa, rispettivamente. Al riguardo, si procede attraverso i passaggi seguenti.

1) Calore specifico e calore latente di una transizione di fase.

2) Calorimetro delle mescolanze.

3) Determinazione empirica del calore specifico e del calore latente di fusione.

4) Legge della termologia di Newton con applicazione al calorimetro delle mescolanze.

5) Soluzione del problema della misura per il calore specifico dell'acciaio.

6) Soluzione del problema della misura per il calore latente di fusione del ghiaccio.

I punti menzionati saranno trattati nei paragrafi successivi.

[1] In generale, un sistema di particelle si dice **omogeneo** quando le proprietà fisiche e chimiche si preservano inalterate in ogni elemento di volume, purché sufficientemente grande da contenere ancora un numero elevatissimo di particelle. In caso contrario, il sistema di particelle si dice **eterogeneo**.

3 Calore specifico e calore latente

Se un corpo omogeneo scambia una certa quantità di calore, ΔQ, con l'ambiente in cui si trova, la temperatura varia nello stesso senso di una quantità, ΔT, in assenza di transizione di fase; il rapporto tra le variazioni menzionate si definisce **capacità termica** del corpo. Infine il rapporto tra la capacità termica, K, e la massa, m, si definisce **calore specifico** del corpo in relazione alle modalità con cui avviene lo scambio di calore. Risulta pertanto:

$$K = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad ; \qquad c_s = \frac{K}{m} \quad ; \tag{1a}$$

$$\Delta Q = K \Delta T = c_s m \Delta T \quad ; \tag{1b}$$

essendo c_s il calore specifico. La capacità termica può essere definita anche per un corpo eterogeneo costituito da n corpi omogenei:

$$K = \sum_{i=1}^{n} c_{s,\,i} m_i \quad ; \tag{2}$$

dove $c_{s,\,i}$, m_i, denotano rispettivamente il calore specifico e la massa del corpo omogeneo i-esimo, $1 \leq i \leq n$.

Se un corpo omogeneo scambia una certa quantità di calore, ΔQ_f, con l'ambiente in cui si trova, e la temperatura resta invariata, allora ha luogo una transizione di fase[2] e la quantità di calore necessaria per il completamento del processo risulta essere proporzionale alla massa del corpo; il rapporto tra le due grandezze fisiche si definisce **calore latente** della sostanza di cui è fatto il corpo, relativamente alle modalità con cui avviene la transizione. Risulta pertanto:

$$c_\ell = \frac{\Delta Q_f}{m} \quad ; \tag{3}$$

dove sono ammessi entrambi i segni, a differenza del calore specifico, che può essere solamente positivo.

Il calore specifico dell'acqua è uno dei più alti che si conoscano: per tale motivo, la si utilizza sia per il raffreddamento, essendo in grado di assorbire una grande quantità di calore prima di portarsi alla temperatura di ebollizione, sia per il riscaldamento, essendo in grado di cedere una grande quantità di calore prima di portarsi alla temperatura ambiente. Si assume come unità di misura del calore specifico la controparte relativa all'acqua

[2] In generale, si definisce **transizione di fase** la trasformazione di un sistema termodinamico da uno stato di aggregazione a un altro. In seguito ad una transizione di fase, i parametri fisici caratteristici del sistema possono presentare brusche variazioni.

quando passa dalla temperatura di 14.5 °C alla temperatura di 15.5 °C; e come unità di misura della quantità di calore la controparte (nelle condizioni di cui sopra) relativa a un grammo di acqua (piccola caloria, sistema CGS) oppure a un chilogrammo di acqua (grande caloria, sistema MKS).

4 Calorimetro delle mescolanze

4.1 Descrizione dell'apparato

La determinazione del calore specifico e del calore latente di fusione, per corpi solidi omogenei, si effettua utilizzando il **calorimetro delle mescolanze** (o di Regnault). Esso si compone delle seguenti parti.

1) Una serie di vasi di Dewar[3] l'uno dentro l'altro e ciascuno appoggiato su supporti isolanti, dove il più interno reca un **recipiente calorimetrico** che costituisce il calorimetro vero e proprio, mentre lo scopo dei rimanenti è quello di minimizzare lo scambio di calore con l'esterno, in modo da poter considerare il calorimetro in isolamento termico rispetto all'ambiente, almeno sul corto periodo.

2) Un liquido previamente versato nel recipiente calorimetrico, che si denomina **liquido calorimetrico**.

3) Un agitatore in forma di perno sottile, che termina in una paletta semicircolare.

4) Un termometro parzialmente immerso nel liquido calorimetrico, allo scopo di determinarne la temperatura.

5) Un coperchio per garantire l'isolamento termico del calorimetro dall'alto, dove sono praticati tre fori: uno, più grande, preposto al passaggio del corpo da depositare nel liquido calorimetrico e chiudibile mediante uno sportello girevole; due, più piccoli, finalizzati all'alloggiamento dell'agitatore e del termometro.

L'intero apparato è schematizzato in Fig. 1.

4.2 Calore specifico di un corpo solido omogeneo

Si supponga che un corpo solido omogeneo a temperatura, T_1, venga immerso nel liquido calorimetrico[4] a temperatura, T_0, e dopo un certo tempo (utiliz-

[3] Il vaso di Dewar è un recipiente dove la parete interna e la parete esterna sono separate da un'intercapedine sotto vuoto e inoltre argentate, in modo tale da minimizzare le perdite di calore e considerare il contenuto in isolamento termico rispetto all'ambiente, con buona approssimazione. La chiusura è assicurata da un tappo dotato di proprietà analoghe, che tuttavia costituisce la fonte principale dello scambio di calore con l'ambiente.

[4] Se il liquido calorimetrico presenta un elevato calore specifico, come è il caso dell'acqua, la temperatura potrebbe differire da quella dell'ambiente esterno. Nel seguito, sarà tacitamente inteso che la temperatura del liquido calorimetrico, in assenza del corpo solido, coincide con la temperatura dell'ambiente esterno.

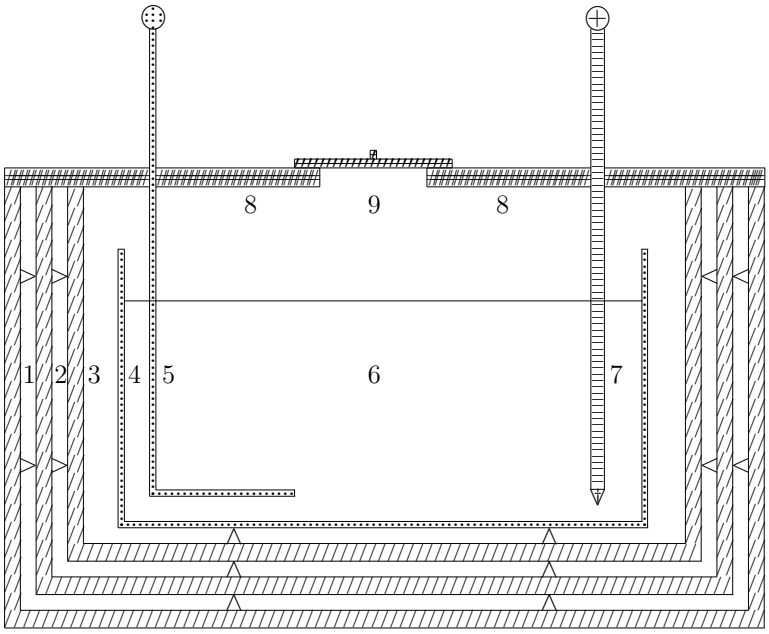

Figura 1: Calorimetro delle mescolanze (o di Regnault): rappresentazione schematica. Sono visibili i vasi di Dewar inseriti uno dentro l'altro a scatole cinesi (1, 2, 3, in numero fissato ad arbitrio), il recipiente calorimetrico (4), l'agitatore (5), il liquido calorimetrico (6), il termometro (7), il coperchio (8) recante i fori per il passaggio dell'agitatore, del termometro, e del corpo solido omogeneo azionando uno sportelletto (9). Si osservi che la maggior parte dello scambio di calore con l'ambiente esterno avviene attraverso il coperchio.

zando senza interruzione l'agitatore) si raggiunga l'equilibrio termico alla temperatura, T_{E}. In tali condizioni, considerando che l'ambiente calorimetrico[5] è isolato dall'ambiente esterno, la quantità di calore ceduta dal corpo deve necessariamente uguagliare la quantità di calore acquisita dall'ambiente calorimetrico.

Ne discende la validità della relazione:

$$K_s(T_1 - T_{\mathrm{E}}) = K_c(T_{\mathrm{E}} - T_0) \quad ; \tag{4}$$

conformemente alla (1), dove K_s e K_c denotano la capacità termica del corpo e dell'ambiente calorimetrico, rispettivamente. Utilizzando le (1), (2), si ottengono le espressioni esplicite:

$$K_s = M_s c_{s,\,s} \quad ; \tag{5}$$

$$K_c = M_r c_{s,\,r} + M_\ell c_{s,\,\ell} + K_t \quad ; \tag{6}$$

dove M_r, M_ℓ; $c_{s,\,r}$, $c_{s,\,\ell}$; denotano rispettivamente la massa e il calore specifico della componente in rame (recipiente calorimetrico con agitatore) e del liquido calorimetrico; K_t è la capacità termica del termometro; K_c è la capacità termica dell'ambiente calorimetrico, denominata **equivalente in acqua del calorimetro**, considerando che il liquido calorimetrico comunemente utilizzato è l'acqua distillata.

Sostituendo la (5) nella (4), e ricavando il calore specifico del corpo solido omogeneo, si ottiene:

$$c_{s,\,s} = \frac{K_c}{M_s}\frac{T_{\mathrm{E}} - T_0}{T_1 - T_{\mathrm{E}}} \quad ; \tag{7}$$

che è la relazione cercata.

4.3 Calore latente di fusione di un corpo solido omogeneo

Si supponga che un corpo solido omogeneo a temperatura di fusione, T_f, corrispondente alla transizione di fase solido-liquido, venga posto nel liquido calorimetrico a temperatura, $T_0 > T_f$, e dopo un certo tempo (utilizzando senza interruzione l'agitatore) la transizione di fase sia completata e si raggiunga l'equilibrio termico alla temperatura, T_{E}. In tali condizioni, considerando che l'ambiente calorimetrico è isolato dall'ambiente esterno, la quantità di

[5]Si denomina **ambiente calorimetrico** il sistema eterogeneo costituito da: recipiente calorimetrico, liquido calorimetrico, agitatore (parte interna al calorimetro), termometro (parte interna al calorimetro).

calore acquisita dal corpo, sommata alla quantità di calore latente dovuta alla transizione di fase, deve necessariamente uguagliare la quantità di calore ceduta dall'ambiente calorimetrico.

Ne discende la validità della relazione:

$$M_s c_{\ell,\,s} + M_s c_{s,\,f}(T_\mathrm{E} - T_f) = K_c(T_0 - T_\mathrm{E}) \quad ; \tag{8}$$

dove $c_{\ell,\,s}$ è il calore latente di fusione del corpo, in relazione alla transizione di fase solido-liquido, $c_{s,\,f}$ il calore specifico del corpo allo stato liquido. In definitiva, si ha:

$$c_{\ell,\,s} = \frac{K_c}{M_s}(T_0 - T_\mathrm{E}) - c_{s,\,f}(T_\mathrm{E} - T_f) \quad ; \tag{9}$$

che è la relazione cercata.

4.4 Legge della termologia di Newton

L'ambiente calorimetrico, per quanto possa considerarsi con buona approssimazione termicamente isolato sul corto periodo, è soggetto a perdita o acquisizione di calore sul lungo periodo, che tende a uniformare la temperatura a quella dell'ambiente esterno. In generale, lo scambio di calore tra un corpo solido e l'ambiente fluido in cui si trova immerso è descritto dalla **legge della termologia di Newton**:

$$\mathrm{d}Q = -hS(T - T_0)\,\mathrm{d}t \quad ; \tag{10}$$

dove $\mathrm{d}Q$ è il calore scambiato dal corpo con l'ambiente nel tempo, $\mathrm{d}t$; S la superficie del corpo a contatto con l'ambiente; T la temperatura superficiale del corpo; T_0 la temperatura ambiente; h una costante di proporzionalità, denominata **conduttività termica esterna**, che dipende dalla natura del corpo e del fluido ambiente, dalla forma del corpo, e dallo stato di moto del fluido ambiente.

Indicando con K la capacità termica del corpo, la legge della termologia di Newton si traduce nella:

$$K\,\mathrm{d}T = -hS(T - T_0)\,\mathrm{d}t \quad ; \tag{11}$$

separando le variabili e integrando, si ottiene:

$$\begin{aligned}
&\frac{\mathrm{d}T}{T - T_0} = -\frac{hS}{K}\,\mathrm{d}t = -A\,\mathrm{d}t \quad ; \qquad A = \frac{hS}{K} \quad ; \\
&\int_{T_i}^{T} \frac{\mathrm{d}T}{T - T_0} = -A\int_{t_i}^{t} \mathrm{d}t \quad ; \\
&\log(T - T_0) - \log(T_i - T_0) = -A(t - t_i) \quad ; \\
&\frac{T - T_0}{T_i - T_0} = \exp[-A(t - t_i)] \quad ;
\end{aligned}$$

e quindi in definitiva:

$$T = T_0 + (T_i - T_0)\exp[-A(t - t_i)] \quad ; \tag{12}$$

che esprime la legge della termologia di Newton integrata sul lungo periodo dove la costante, A, ha le dimensioni dell'inverso di un tempo. Nel piano cartesiano, $[\mathsf{O}(t-t_i)(T-T_0)]$, la (12) rappresenta un'esponenziale decrescente che si diparte dal punto iniziale[6], $(t, T) \equiv (t_i, T_i)$, fino a tendere all'asintoto orizzontale, $T - T_0 = 0$.

Nel caso in cui l'argomento dell'esponenziale, in valore assoluto, sia molto minore dell'unità, sviluppando in serie di Taylor con punto iniziale, t_i, e arrestando al primo ordine, si ottiene:

$$T = T_0 + (T_i - T_0)[1 - A(t - t_i)] \quad ;$$

e quindi in definitiva:

$$T - T_0 = (T_i - T_0) - (T_i - T_0)A(t - t_i) \quad ; \qquad A(t - t_i) \ll 1 \quad ; \tag{13}$$

che esprime la legge della termologia di Newton integrata sul corto periodo. Nel piano cartesiano, $[\mathsf{O}(t - t_i)(T - T_0)]$, la (13) rappresenta una retta la cui pendenza e le cui intercette sono date da:

$$a = -(T_i - T_0)A \quad ; \qquad A = \frac{hS}{K} \quad ; \tag{14a}$$

$$b = T_i - T_0 \quad ; \qquad b_t = \frac{1}{A} \quad ; \tag{14b}$$

dove la condizione di validità della (13) può riscriversi come segue:

$$-\frac{a}{b}(t - t_i) \ll 1 \quad ; \tag{15}$$

in termini della pendenza e dell'intercetta verticale della retta. In caso contrario, i termini dello sviluppo in serie di Taylor successivi al primo non si possono più trascurare, per cui la temperatura del corpo non può mai scendere al di sotto o portarsi al di sopra della temperatura ambiente in corrispondenza a perdita ($T_i > T_0$) o ad acquisizione ($T_i < T_0$) di calore, rispettivamente.

La particolarizzazione della (13) a un punto della retta arbitrario ma prefissato, $(t_c, T_c) \neq (t_i, T_i)$, porge:

$$T_c - T_0 = (T_i - T_0) - (T_i - T_0)A(t_c - t_i) \quad ; \tag{16}$$

[6]Di qui in poi il generico punto sul piano cartesiano, $[\mathsf{O}(t - t_i)(T - T_0)]$, anziché con $[(t - t_1), (T - T_0)]$ verrà indicato con (t, T) per economia di notazione.

da cui si trae:

$$A = \frac{T_i - T_c}{T_i - T_0} \frac{1}{t_c - t_i} \quad ; \tag{17}$$

e sostituendo nella (13) si ottiene:

$$T - T_0 = (T_i - T_0) - \frac{T_i - T_c}{t_c - t_i}(t - t_i) \quad ; \tag{18}$$

che esprime la legge della termologia di Newton integrata sul corto periodo, in termini di tempi e temperature soltanto.

4.5 Applicazione al calorimetro delle mescolanze

Si depositi un corpo solido omogeneo a temperatura, T_1, nel liquido calorimetrico a temperatura, T_0, dove $T_1 \neq T_0$, al tempo, t_1. Sia $t''_{\rm E}$ il tempo richiesto per il raggiungimento dell'equilibrio termico nell'ambiente calorimetrico, caratterizzato dalla temperatura, $T''_{\rm E}$. Si supponga che la legge della termologia di Newton integrata sul corto periodo sia soddisfatta a partire dall'equilibrio termico, ossia per $t \geq t''_{\rm E}$. L'intercetta verticale della retta sia definita da $(t_1, T'_{\rm E})$.

In corrispondenza, la (13) si scrive sotto la forma:

$$T - T_0 = (T''_{\rm E} - T_0) - (T''_{\rm E} - T_0)A(t - t''_{\rm E}) \quad ; \tag{19}$$

dove la particolarizzazione delle (17), (18), al caso in esame, $(t_i, T_i) \equiv (t''_{\rm E}, T''_{\rm E})$; $(t_c, T_c) \equiv (t_1, T'_{\rm E})$; porge:

$$A = \frac{T'_{\rm E} - T''_{\rm E}}{T''_{\rm E} - T_0} \frac{1}{t''_{\rm E} - t_1} \quad ; \tag{20}$$

$$T - T_0 = (T''_{\rm E} - T_0) - \frac{T'_{\rm E} - T''_{\rm E}}{t''_{\rm E} - t_1}(t - t''_{\rm E}) \quad ; \tag{21}$$

che esprime la legge della termologia di Newton integrata sul corto periodo, in termini di tempi e temperature soltanto.

Infine la particolarizzazione della (19) all'intercetta verticale della retta, $(t_1, T'_{\rm E})$, porge:

$$T'_{\rm E} - T_0 = (T''_{\rm E} - T_0) + (T''_{\rm E} - T_0)A(t''_{\rm E} - t_1) \quad ; \qquad t''_{\rm E} \geq t_1 \quad ; \tag{22}$$

dove la costante, $A = hS/K$, dipende dalle caratteristiche intrinseche dell'ambiente calorimetrico e del corpo solido omogeneo depositato nel liquido calorimetrico, ma non dal tempo richiesto per il raggiungimento dell'equilibrio termico.

Ricavando $(T''_{\mathrm{E}} - T_0)$ dalla (22) e sostituendo nella (19), si ottiene:

$$T - T_0 = (T'_{\mathrm{E}} - T_0) - (T''_{\mathrm{E}} - T_0)A(t''_{\mathrm{E}} - t_1) - (T''_{\mathrm{E}} - T_0)A(t - t''_{\mathrm{E}}) \ ;$$

e quindi in definitiva:

$$T - T_0 = (T'_{\mathrm{E}} - T_0) - (T''_{\mathrm{E}} - T_0)A(t - t_1) \ ; \tag{23}$$

che nel piano cartesiano, $[\mathsf{O}\,(t - t_1)\,T]$ rappresenta una retta:

$$T = a(t - t_1) + b \ ; \tag{24a}$$

$$a = -(T''_{\mathrm{E}} - T_0)A \ ; \qquad b = T'_{\mathrm{E}} \ ; \tag{24b}$$

dove la particolarizzazione della (24a) al punto, $(t''_{\mathrm{E}}, T''_{\mathrm{E}})$, porge:

$$T''_{\mathrm{E}} = a(t''_{\mathrm{E}} - t_1) + b \ ; \tag{25}$$

in termini della pendenza e dell'intercetta della retta in esame.

Nel caso limite in cui l'equilibrio termico sia raggiunto istantaneamente, quindi senza perdita di calore, $t''_{\mathrm{E}} \to t_1$, $T''_{\mathrm{E}} \to T_{\mathrm{E}}$, la (19) si riduce a:

$$T - T_0 = (T_{\mathrm{E}} - T_0) - (T_{\mathrm{E}} - T_0)A(t - t_1) \ ; \tag{26}$$

dove la pendenza maggiore (in valore assoluto) discende dalla disuguaglianza, $T_{\mathrm{E}} > T''_{\mathrm{E}}$.

La particolarizzazione delle (19), (26), agli stati, (t_1, T'_{E}), $(t''_{\mathrm{E}}, \widehat{T}''_{\mathrm{E}})$, rispettivamente, porge:

$$T''_{\mathrm{E}} = T'_{\mathrm{E}} - (T''_{\mathrm{E}} - T_0)A(t''_{\mathrm{E}} - t_1) \ ; \tag{27}$$

$$\widehat{T}''_{\mathrm{E}} = T_{\mathrm{E}} - (T_{\mathrm{E}} - T_0)A(t''_{\mathrm{E}} - t_1) \ ; \tag{28}$$

dove $\widehat{T}''_{\mathrm{E}} = T(t''_{\mathrm{E}})$ in relazione alla (26).

Sottraendo membro a membro la (27) dalla (28) ed eseguendo semplici passaggi, si ottiene:

$$\widehat{T}''_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}} = (T_{\mathrm{E}} - T'_{\mathrm{E}}) - (T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}})A(t''_{\mathrm{E}} - t_1) \ ; \tag{29}$$

da cui, esplicitando A conformemente alla (20), si trae:

$$\begin{aligned}
\widehat{T}''_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}} &= (T_{\mathrm{E}} - T'_{\mathrm{E}}) - (T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}})\frac{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}}{T''_{\mathrm{E}} - T_0} = \\
&= (T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}) - (T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}) - (T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}})\frac{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}}{T''_{\mathrm{E}} - T_0} = \\
&= (T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}) - (T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}})\left[1 + \frac{T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}}{T''_{\mathrm{E}} - T_0}\right] = \\
&= (T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}) - (T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}})\frac{T''_{\mathrm{E}} - T_0 + T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}}{T''_{\mathrm{E}} - T_0} \ ;
\end{aligned}$$

e quindi in definitiva:

$$\widehat{T}''_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}} = (T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}) - (T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}})\frac{T_{\mathrm{E}} - T_0}{T''_{\mathrm{E}} - T_0} \quad ; \tag{30}$$

dove l'annullamento della differenza a primo membro corrisponde all'intersezione delle rette, espresse dalle (19), (26), nel punto, $(t''_{\mathrm{E}}, T''_{\mathrm{E}})$. D'altra parte, la differenza a secondo membro è tra due termini dello stesso segno, ciascuno trascurabile rispetto alla differenza, $T''_{\mathrm{E}} - T_0$, tra la temperatura dell'ambiente calorimetrico al raggiungimento dell'equilibrio termico e la temperatura dell'ambiente esterno, considerando che l'ambiente calorimetrico minimizza la perdita o l'acquisizione di calore.

Ne discende che, con buona approssimazione, $\widehat{T}''_{\mathrm{E}} = T''_{\mathrm{E}}$ e la (30) si riduce a:

$$\frac{T_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}}{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}} = \frac{T_{\mathrm{E}} - T_0}{T''_{\mathrm{E}} - T_0} \quad ; \tag{31}$$

che permette di esplicitare T_{E}.

Procedendo nel senso anzidetto, si ottiene:

$$\begin{aligned}
&\frac{T_{\mathrm{E}} - T_0}{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}} - \frac{T''_{\mathrm{E}} - T_0}{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}} = \frac{T_{\mathrm{E}} - T_0}{T''_{\mathrm{E}} - T_0} \quad ; \\
&(T_{\mathrm{E}} - T_0)\left[\frac{1}{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}} - \frac{1}{T''_{\mathrm{E}} - T_0}\right] = \frac{T''_{\mathrm{E}} - T_0}{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}} \quad ; \\
&(T_{\mathrm{E}} - T_0)\left[1 - \frac{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}}{T''_{\mathrm{E}} - T_0}\right] = T''_{\mathrm{E}} - T_0 \quad ;
\end{aligned}$$

e quindi in definitiva:

$$T_{\mathrm{E}} = T_0 + \left[1 - \frac{T'_{\mathrm{E}} - T''_{\mathrm{E}}}{T''_{\mathrm{E}} - T_0}\right]^{-1} (T''_{\mathrm{E}} - T_0) \quad ; \tag{32}$$

che esprime la temperatura dell'ambiente calorimetrico all'equilibrio termico, in assenza di perdita o acquisizione di calore.

Di qui in poi, al fine di una maggiore chiarezza, i casi dell'ambiente calorimetrico con perdita e acquisizione di calore, in relazione all'ambiente esterno, saranno trattati separatamente.

4.5.1 Ambiente calorimetrico con perdita di calore ($T_1 > T_0$)

Si immerga un corpo solido omogeneo a temperatura, T_1, nel liquido calorimetrico a temperatura, T_0, dove $T_1 > T_0$, al tempo, t_1.