

Mesura de la calor: calibratge d'un calorímetre i mesura de la calor latent de solidificació de l'H₂O (Pràctiques 7 + 8)

Albert Puig
22 d'abril de 2004

By means of dissipating a known power at different temperatures and analyzing the response of a calorimeter to each case we have determined its sensibility as a function of the temperature, $S(T) = -73 + 1.26 \cdot T - 1.13 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ [mV/W]. Afterwards we have frozen water (liquid-solid transition) and using the calorimeter response and the above calculated sensibility we have determined the latent heat of solidification of water, which turned to be $L = -452 \pm 301$ J/g. The huge error is a consequence of the tiny water mass used combined with the inappropriate precision of the weighting machine, of the same order as the water mass.

A partir de la dissipació a diferents temperatures d'una potència coneguda i analitzant la resposta del calorímetre en cada cas hem determinat la sensibilitat del mateix com funció de la temperatura, $S(T) = -73 + 1.26 \cdot T - 1.13 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ [mV/W]. Després hem refredat aigua fins a dur a terme la transició de fase líquid-sòlid, i utilitzant la resposta del calorímetre i la sensibilitat abans calculada hem trobat el calor latent de solidificació de l'aigua, $L = -452 \pm 301$ J/g. El gran error es conseqüència de la poca massa d'aigua involucrada en l'experiment i la precisió poc adequada de la balança, de l'ordre de la massa d'aigua utilitzada.

1 Introducció

Calorímetre

El calorímetre de flux es basa en la mesura mitjançant l'efecte Seebeck de la diferència de temperatura entre un bloc de referència a temperatura coneguda i el sistema que volem mesurar. Aquesta diferència de temperatura és molt petita, i se suposa lineal, de manera que el senyal obtingut V és proporcional a la diferència de temperatures ΔT , la qual al seu torn es proporcional al flux de calor per unitat de temps \dot{q} .

La calibració consisteix en trobar la constant de proporcionalitat (*sensibilitat del calorímetre*) S entre V i \dot{q} . En els calorímetres diferencials el senyal del calorímetre ve determinat per les diferències de temperatura entre el bloc i la mostra a estudiar i entre el bloc i una mostra inerta, de manera que només s'obté senyal si es duu a terme un exotèrmic o endotèrmic a la mostra a estudiar. Així,

$$V = A(\Delta T_1 - \Delta T_2) = S\dot{q} \quad (1)$$

$$S = \frac{V}{\dot{q}} = \frac{V}{VI} \quad (2)$$

Calor latent de solidificació

Mitjançant la resposta del calorímetre durant la solidificació de l'aigua podem mesurar la calor total necessària alliberada en el canvi de fase, cosa que ens permetrà trobar la calor latent de solidificació de l'aigua (L):

$$L = \frac{Q}{M} \quad (3)$$

La calor total alliberada (Q), que a condicions de pressió constant correspon amb la variació d'entalpia de transició, pot ser trobada mitjançant la integral:

$$\Delta H = Q = \int \dot{q}(t) dt \quad (4)$$

Aquesta integral, de la qual no coneixem l'expressió analítica, pot ser trobada numèricament integrant la gràfica de \dot{q} en funció de t , que es pot construir a partir de (2), des de la línia de base fins al pic calorimètric. Aplicant el resultat a (3) es pot trobar L .

2 Detalls experimentals

Calibració del calorímetre

Per a determinar la sensibilitat del calorímetre cal dissipar una potència coneguda i mesurar la resposta del calorímetre. Per a dur a terme això fem circular una corrent elèctrica de paràmetres I i V coneguts per una resistència situada en una de les cassoletes del calorímetre, i mitjançant un programa informàtic recollim la resposta del calorímetre. L'esquema de la figura, doncs, és el mostrat en la *Fig.1*.

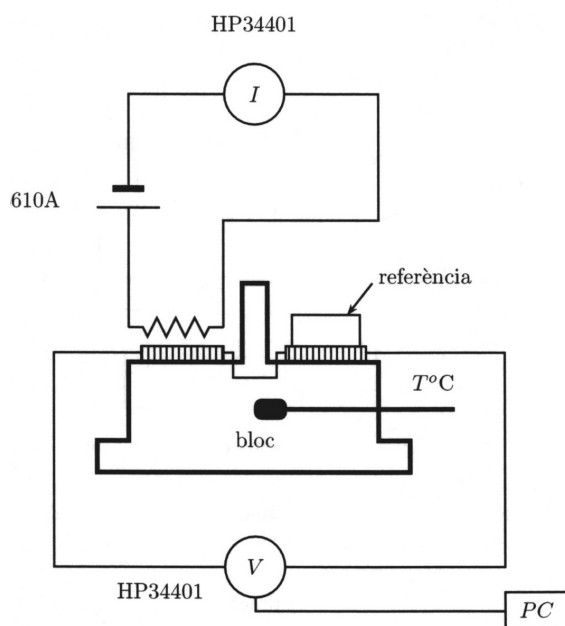


Figura 1. Esquema del muntatge experimental

El procediment operatiu a realitzar es divideix en els següents passos:

- i) Esperem a que la temperatura s'estabilitzi (T_{ambient}).
- ii) Comencem a prendre mesures de la resposta del calorímetre.
- iii) Un cop tenim ben determinada la línia de base, connectem la resistència per tal de començar a dissipar calor.
- iv) Un cop ha assolit l'estat estacionari anotem els valors de V i I i desconnectem el circuit.
- v) Esperem a recuperar la línia de base i esperem un temps a tenir-la ben definida. Aturem la mesura de dades i les emmagatzemem en un disquet.

Un cop feta la mesura a T_{ambient} , posem el calorímetre en un bany de nitrogen líquid per tal de refredar-lo, separant l'aparell del líquid mitjançant una paret lleugerament aïllant per fer més lent el refredament. Repetim els passos de ii) a v) fins a obtenir

mesures a diferents temperatures.

Determinació de la calor latent de solidificació de l' H_2O

Utilitzant el mateix calorímetre que en la primera part de la pràctica, refredem fins a solidificar-la una petita massa d'aigua i mitjançant la resposta del calorímetre determinarem la calor latent de solidificació de la substància.

En primer lloc, cal preparar el calorímetre per fer la mesura. Per a això netegem amb alcohol la cassoleta marcada amb la L i l'assequem bé fins a comprovar que està ben seca. La pesem. La omplim amb una gota d'aigua i la tornem a pesar per determinar la massa d'aigua. Col·loquem la cassoleta amb l'aigua sobre la termopila, posem la pantalla protectora, tapem el calorímetre i el col·loquem dins la caixa aïllant.

Esperem uns minuts a que la temperatura s'estabilitzi i de mentre engegarem els aparells. A continuació procedim a refredar el calorímetre posant-lo en un bany de N_2 líquid. Comencem a mesurar la resposta del calorímetre a partir dels 10°C aproximadament. Cal estar atents a la temperatura a la que es produeix el pic calorimètric, corresponent a la transició de fase, que anotem un cop es produeix. Esperem a que el senyal calorimètric torni a la línia de base, ens esperem uns minuts a que s'estabilitzi, aturem la presa de mesures i les desmemem en un disquet.

3 Resultats

Realitzem 5 cops la sèrie d'operacions 1, corresponent al calibratge del calorímetre, i obtenim 5 sèries de dades, a les quals ajustem una línia de base (*Fig.2*).

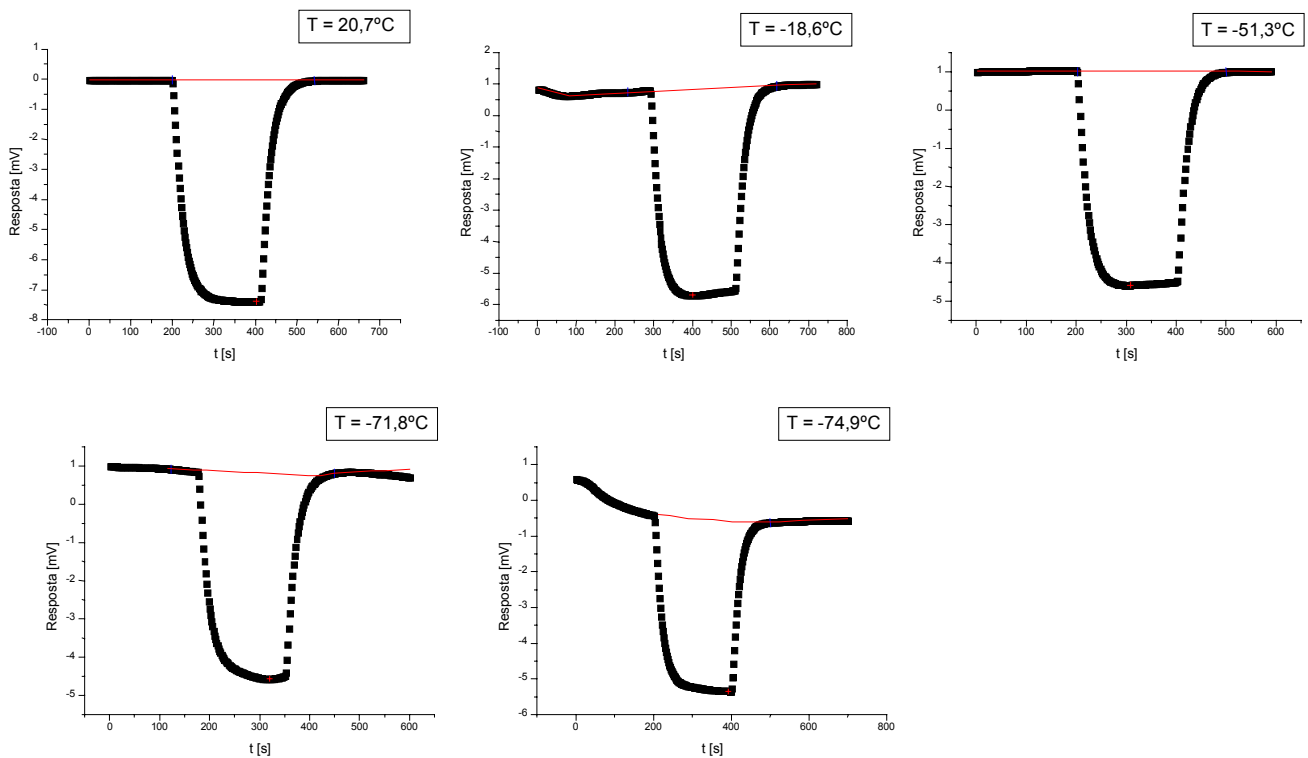


Figura 2. Gràfics corresponents a les 5 mesures de la resposta del calorímetre a diferents temperatures

Veiem, però, que en la mesura 4 no s'ha assolit l'estat estacionari de manera correcta, de manera que decidim negligirla de cara al càlcul de la sensibilitat del calorímetre. Amb les 4 mesures restants mesurem l'alçada Y des del punt on desconnectem la font d'alimentació fins a la línia de base, i amb aquests valors de Y_i calculem S_i (2), utilitzant també els respectius valors de I i V (Taula 1).

Temperatura [K]	$Y \pm 0.1$ [mV]	$I \pm 0.001$ [mA]	$V \pm 0.01$ [V]
20.7	7,4	18.437	2.00
-18.6	6,4	18.246	2.00
-51.3	5,5	18.600	2.00
-74.9	4,8	19.060	2.00

Taula 1. Resultats de les mesures seleccionades

Tenint en compte que S varia segons la temperatura T , representem 4 valors obtinguts en front de T (Fig.3) i els ajustem a una equació de segon grau.

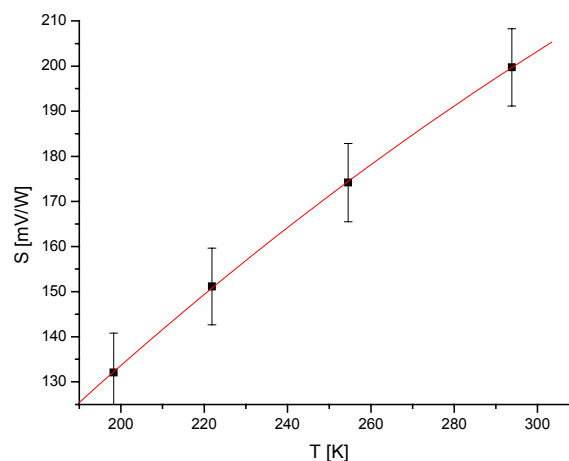


Figura 3. Sensibilitat en front de la temperatura sense el valor descartat

Veiem que les dades s'ajusten amb gran precisió a una equació quadràtica, amb un valor de $\chi^2 = 0.99992$, amb els següents coeficients ($y = a_0 + a_1T + a_2T^2$):

$$a_0 = -73 \pm 13 \text{ mV/W}$$

$$a_1 = 1.26 \pm 0.11 \text{ mV/W}\cdot\text{K}$$

$$a_2 = (-1.13 \pm 0.23) 10^{-3} \text{ mV/W}\cdot\text{K}^2$$

Per tant, $S(T) = -73 + 1.26 \cdot T - 1.13 \cdot 10^{-3} \cdot T^2$ [mV/W], cosa que conclou la calibració del calorímetre.

Pel que fa a l'aplicació pràctica de la calibració mesurant la calor latent de solidificació de l'aigua, hem mesurat la massa de la cassoleta ($m_c = 1.39 \pm 0.01\text{g}$), i la massa de la cassoleta amb aigua ($m_{c2} = 1.42 \pm 0.01\text{g}$), cosa que implica que treballem amb una massa d'aigua $M = 0.03 \pm 0.02\text{g}$.

Fem la mesura de la resposta del calorímetre al refredar l'aigua, i anotem la temperatura a la que s'observa el pic, corresponent a la transició de fase, que no correspon als 0°C sinó que es dona en el nostre cas a $T = -12.7^\circ\text{C}$, cosa que s'explicarà més tard en la discussió. Per tal de trobar ΔH , és a dir, la calor total de la transició de fase (Q), ens cal saber la variació de q respecte el temps per tal de dur a terme la integració a tot t (àrea de la corba respecte la línia de base). Per a fer això, aïllant de (2) i utilitzant els valors de S corresponents a la temperatura del pic elaborem un gràfic de \dot{q} pel temps (Fig.4), el qual integrem numèricament:

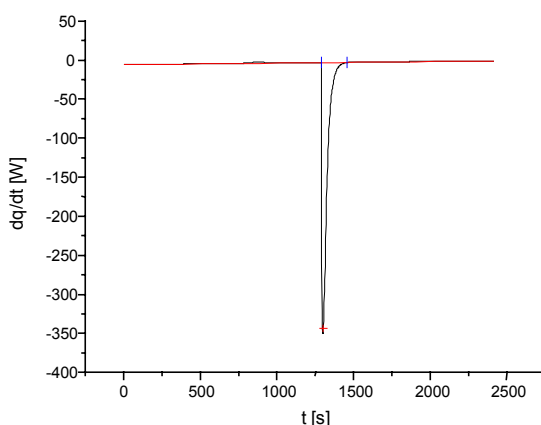


Figura 4. \dot{q} en front del temps, amb la corresponent línia de base

L'àrea entre la línia de base, en vermell, i la corba de \dot{q} és $Q = -13.56 \text{ J}$, negativa al tractar-se la solidificació d'un procés exotèrmic per part de l'aigua. Així, calculem la calor latent de solidificació de l'aigua (L), segons (3), que dona com resultat $L = -452 \pm 301 \text{ J/g}$.

Càlcul d'errors

En la part de calibració del calorímetre, els errors utilitzats en les diverses magnituds són els de precisió dels aparells (Taula 1), excepte en el cas de l'error en Y , que hem aproximat a 0.1mV a partir de l'ajust gràfic de la línia de base.

Per al càlcul de l'error en S_i hem utilitzat la fórmula general de propagació de l'error

$$\delta f = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \delta x_1\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \delta x_n\right)^2}$$

Que en el cas d' S_i es converteix en

$$\delta S = \sqrt{\left(\frac{\delta Y}{IV}\right)^2 + \left(\frac{Y\delta V}{IV^2}\right)^2 + \left(\frac{Y\delta I}{I^2V}\right)^2}$$

A destacar el cas del càlcul de l'error de la massa d'aigua utilitzada en la segona part de la pràctic. La precisió de la balança és de 0.01g , i tenint en compte que la massa d'aigua es calcula mitjançant la diferència entre les mesures de la massa de la cassoleta amb i sense aigua, la incertesa de la massa M d'aigua és:

$$\delta M = \delta m_c + \delta m_{c2}$$

Pel que fa al càlcul de la calor latent de solidificació de l' H_2O segons (3), caldria utilitzar la fórmula general de l'error aplicada al cas concret:

$$\delta L = \sqrt{\left(\frac{\delta Q}{M}\right)^2 + \left(\frac{Q\delta M}{M^2}\right)^2}$$

Ara bé, l'error en M es molt gran (veure discussió per més comentaris al respecte), i l'error en el càlcul de l'àrea (Q), tenint en compte que es tracta d'un processament numèric, és molt difícil de computar, de manera que negligim el primer terme de l'arrel i únicament tenim en compte l'error causat per l'incertesa en M, que dona un valor molt gran en proporció al valor nominal obtingut.

4 Discussió

Pel que fa a la calibració del calorímetre, tret d'un punt on no s'havia assolit correctament l'estat estacionari, hem comprovat com les 4 mesures de la sensibilitat a diferents temperatures es distribuïen en una paràbola quasi exacta. La 4a mesura, la que hem negligit, no s'apartava massa d'aquesta paràbola, i dins l'error experimental es trobava sobre la paràbola de calibració; ara bé, a l'observar atentament la gràfica de la resposta del calorímetre al llarg del temps hem observat que aquesta resposta encara no havia assolit l'estat estacionari en el moment de desconnectar els aparells, de manera que la mesura no és prou fiable com per ser inclosa dins de la calibració i ha de ser negligida en la calibració. Les altres 4 mesures, però, s'ajusten d'una manera quasi perfecta a una paràbola, cosa que ens indica que la millor manera de trobar la sensibilitat S és com a una equació quadràtica de la temperatura, $S = -73 + 1.26 \cdot T - 1.13 \cdot 10^{-3} T^2$.

Pel que fa a la segona part de la pràctica, l'aplicació d'aquesta calibració per determinar la calor latent de solidificació de l'aigua, el valor que es troba a la bibliografia, i que prendrem com a referència de cara a realitzar la comparació amb el nostre valor, és de $L = -333,5$ J/g. Veiem que es troba dins del marge d'incertesa marcat pel nostre resultat, $L = -452 \pm 301$ J/g, si bé aquest acord no resulta en absolut concloent donat l'enorme marge d'error en el valor calculat d'L.

El resultat donat té signe negatiu perquè la transició líquid-sòlid en el cas de l'aigua és exotèrmica, tal com s'observa pel fet que la línia de resposta va per sota de la línia de base. En aquest cas, doncs, s'utilitza com a criteri que la calor donada pel sistema és negativa, i en cas d'adoptar un criteri diferent caldria adequar el signe de L. També caldria canviar el signe en el cas que la transició es fes en el sentit contrari al realitzat en l'experiment, és a dir, en el pas de sòlid a líquid, ja que en aquest cas es tracta d'una transició endotèrmica i, segons el criteri de signes aquí adoptat, L tindria signe positiu.

L'error de la mesura d'L, fora dels límits acceptables per un experiment d'aquestes característiques, ve donat pel fet que la massa d'aigua és molt petita, molt propera a la precisió de l'aparell, cosa que provoca que a l'aplicar (3) s'introdueixi un error molt gran, al ser molt gran la incertesa de la mesura de la massa. A més, el fet que la massa d'aigua s'obtingui per diferència entre dues pesades fa que l'error es dobli, ja que entren en joc les incerteses d'ambdues pesades, cosa que porta a una incertesa en absolut raonable, superior al 60%.

Per tant, de cara a millorar la pràctica en aquest aspecte caldria o bé utilitzar un calorímetre que permetés l'ús d'una massa més elevada d'aigua, o bé utilitzar una balança de més precisió, que no introduís unes incerteses tan grans, i que no permeten el càlcul d'L amb la precisió desitjada per comprovar si realment s'ha realitzat correctament el procés experimental (és a dir, si el calorímetre està ben calibrat).

Un altre fet a destacar és el fet que la transició líquid-sòlid de l'aigua, detectada en forma de pic en la gràfica corresponent al refredament del sistema calorimètric, no es produeix al voltant dels 0°C, com caldria esperar (ens trobem a pressió atmosfèrica), sinó a $T = -12,7^\circ\text{C}$. Es produeix, per tant, un fenomen de subrefredament, probablement degut a la tensió superficial de la petita gota d'aigua (al deixar-la sobre la cassoleta no perd la seva forma de gota), a la lentitud del refredament del calorímetre i a possibles impureses de l'aigua, potser producte d'una mala neteja de la cassoleta.

5 Conclusió

Hem calibrat el calorímetre mitjançant 4 mesures de la resposta de l'aparell a la dissipació d'una potència coneguda a diferents temperatures, ajustant la sensibilitat del calorímetre (S) a una equació de 2n grau segons la temperatura. En la segona part de la pràctica, hem refredat, fins a solidificar-la, una certa quantitat d'aigua i, mitjançant la calibració anteriorment feta, hem trobat la calor latent de solidificació $L = -452 \pm 301$ J/g. El valor de referència es troba dins del marge d'error, però aquest és tan gran que l'acord no és una mesura significativa de la correcta calibració del calorímetre. El gran marge d'incertesa del resultat final és degut a que la quantitat d'aigua utilitzada en la pràctica és molt petita (quasi bé igual a la precisió de la balança) i al procediment de mesura de la massa d'aigua utilitzada, que dobla un error ja de per sí molt gran. Per tal d'afinar els resultats de la pràctica caldria, doncs, utilitzar una massa més gran d'aigua, cosa

que comportaria canvis en el disseny del calorímetre, o bé utilitzar una balança amb un o dos ordres de magnitud més de precisió que la utilitzada en la pràctica.

6 Referències

L. MAÑOSA, J.M. SANCHO, E.VIVES. *Introducció a la Física Experimental: Laboratori de Termodinàmica*, 1^a edició. Edicions Universitat de Barcelona, Barcelona (2002).

ROJAS, E., *Apuntes de Termodinàmica V5.0*. Barcelona, setembre del 2003.

TAYLOR, JOHN R. *An Introduction to error analysis. The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, 2nd ed. University Science Books, Sausalito (1997).