

Verificação Experimental da Lei de Newton do Arrefecimento e Estudo da Solidificação da Parafina

Nuno Duarte Parente

6 de fevereiro de 2023

Resumo

Neste trabalho verificou-se a lei do arrefecimento de Newton. Estudou-se ainda o processo de arrefecimento e mudança de estado físico da parafina, determinando a sua temperatura de fusão com erros entre 0.34% e 15.7%

1 Introdução Teórica

A matéria pode apresentar 3 estados físicos diferentes: gasoso, líquido e sólido. A natureza física dos diferentes estados é influenciada pela relação entre a energia das interações entre as partículas e a energia térmica do exterior. Por exemplo, no estado sólido, apesar de as partículas poderem vibrar, estas estão confinadas a uma posição relativa às outras partículas que se mantêm praticamente constante. No caso do estado líquido, as moléculas têm mais liberdade de movimento umas em relação às outras, mas permanecem muito próximas. Já no caso em que a água se encontra no estado gasoso, as moléculas têm muita energia, pelo que escapam às forças de ligação entre elas e se podem mover livremente.

1.1 Mudança de Fase

Primeiramente, tomemos como exemplo o processo de mudança de fase do estado sólido para o líquido. Durante este processo é preciso que haja uma absorção de energia pelo sistema. Isto deve-se à necessidade de energia para quebrar as ligações químicas responsáveis pelo estado sólido.

Temos então que, sendo L_f a variação de entalpia de fusão de um dado material e m a sua massa, a quantidade de calor, Q , que é preciso fornecer à substância para que esta se funda é dada por:

$$Q = m L_f \quad (1)$$

No entanto, sabemos ainda que o processo de fusão é reversível. Ou seja, a quantidade de calor que é necessário "remover" para que a substância solidifique é dada por $-Q$.

Desta forma, durante a mudança de fase de uma dada substância, a sua temperatura é constante. Para compreender isto, iremos falar do exemplo específico da fusão. Normalmente, ao aplicar calor a um material, faz-se com que a energia cinética das partículas aumente, aumentando também a temperatura do material. Mas sabemos que durante a fusão de um material ocorre a reorganização das partículas, sendo que as ligações responsáveis pelo estado sólido são quebradas. Assim, de uma forma simples, durante a fusão de um material, a temperatura mantém-se constante porque a energia fornecida a este é utilizada apenas para quebrar as ligações químicas.

Um outro fenómeno termodinâmico importante quando se estuda efeitos de temperatura, é a troca de calor entre corpos e/ou com o meio ambiente. Esta troca de calor é regida pela lei de Newton.

1.2 Lei do Arrefecimento de Newton

[1] Tendo um dado corpo em arrefecimento, a quantidade de calor que este liberta para o exterior, por unidade de tempo, é dada por:

$$\frac{dQ}{dt} = -\lambda(\theta - \theta_a) \quad (2)$$

Sendo θ a temperatura num certo instante t e θ_a a temperatura final do material que, no caso desta atividade, será a temperatura ambiente aquando do arrefecimento. λ é uma constante que caracteriza o arrefecimento e que é proporcional à superfície de contacto com o exterior.

Temos, por outro lado, que uma variação de calor leva a uma variação de temperatura. Mais concretamente, uma libertação de calor leva a uma redução de temperatura do sistema.

$$\frac{dQ}{dT} = -C \frac{d\theta}{dt} \quad (3)$$

Sendo C a capacidade térmica do sistema.

Igualando os segundos membros das equações 2 e 3 podemos ter:

$$\begin{aligned} -\lambda(\theta - \theta_a) &= -C \frac{d\theta}{dt} \\ \frac{\lambda}{C} dt &= \frac{1}{\theta - \theta_a} d\theta \end{aligned}$$

Podemos então integrar ambos os lados da equação (5) e temos:

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{\lambda}{C} dt &= \int_{\theta}^{\theta_i} \frac{1}{\theta - \theta_a} d\theta \\ \frac{\lambda}{C} t &= \ln \left(\frac{\theta_i - \theta_a}{\theta - \theta_a} \right) \\ \theta_i - \theta_a &= (\theta - \theta_a) e^{\frac{\lambda}{C} t} \end{aligned}$$

$$\theta(t) = \theta_a + (\theta_i - \theta_a) e^{-\frac{t}{\tau}} \quad , \quad \tau = \frac{C}{\lambda} \quad (4)$$

E assim obtemos a equação 4, que é a Lei do Arrefecimento de Newton. Note-se que θ_a é a temperatura ambiente durante o arrefecimento, θ_i é a temperatura do sistema quando se iniciou o processo de arrefecimento e temos ainda que τ é o tempo de relaxação térmica do sistema.

2 Atividade Experimental

2.1 Método Experimental

2.1.1 Montagem Experimental

Primeiro, verificou-se que a montagem experimental estava bem montada.

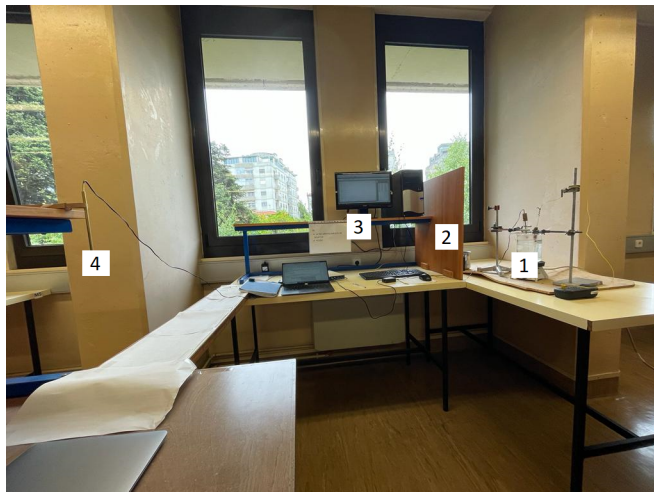


Figura 1: A montagem experimental consiste numa estação de aquecimento da água e parafina (1), placa isoladora (2), computador com o *software* *LoggerPro* e interface de ligação do computador aos sensores de temperatura (3) e sensor de temperatura ambiente (4).

De seguida, verificou-se que a estação de aquecimento estava também corretamente montada.

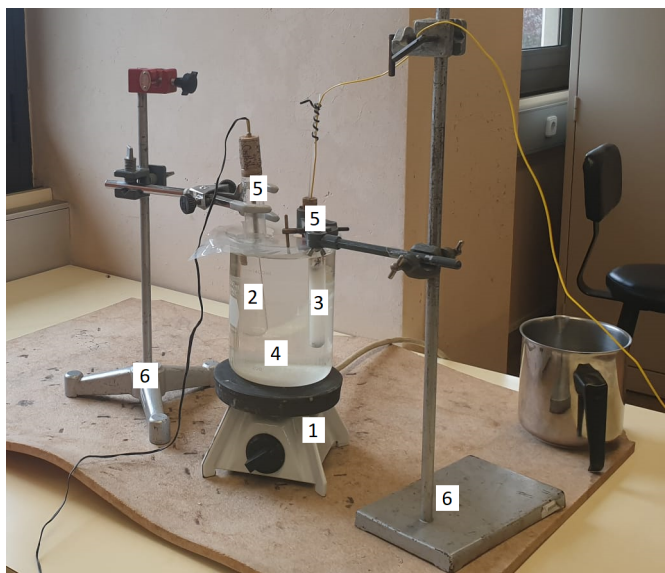


Figura 2: A estação de aquecimento consiste num disco de aquecimento elétrico (1), tubos de ensaio com água (2) e com parafina (3), ambos dentro de um gobelé com água (4). Ambos os tubos de ensaio deverão estar bem selados e com sensores de temperatura (5) no seu interior. Por fim, estes estarão suspensos por suportes (6).

Deve-se notar que ao computador estavam conectados os sensores de temperatura ambiente e da temperatura da água. O sensor de temperatura da parafina estava ligado a um medidor de temperatura portátil.

2.1.2 Execução experimental

1. Iniciamos logo a recolha de dados no *software LoggerPro*.
2. Procedemos ao aquecimento da água e da parafina, colocando o disco de aquecimento na sua potência máxima. De notar que colocamos uma mica com dois orifícios (um para cada tubo de ensaio) sobre o gobelé, de forma a reduzir a quantidade de água deste que se perde por evaporação.
3. A parafina atingiu a sua temperatura máxima em primeiro lugar. Assim, desligamos o disco de aquecimento e removemo-la da estação de aquecimento em primeiro lugar. Alguns segundos após voltar a ligar o disco, a água atingiu também a sua temperatura máxima, pelo que a removemos da estação de arrefecimento.
4. Durante o arrefecimento da parafina, registamos dados da temperatura em função do tempo, assim como ocorrências observadas.
5. No final, quando íamos guardar os dados recolhidos no *LoggerPro*, por motivos técnicos fora do nosso controlo (o computador reiniciou inesperadamente), perdemos todos os dados recolhidos do arrefecimento da água, assim como da temperatura ambiente.

2.1.3 Cuidados tomados

- Foram utilizadas luvas protetoras ao mover os suportes.
- Garantimos que os instrumentos (nomeadamente os fios elétricos) não estavam muito próximos do disco de aquecimento, de modo a não os danificar.
- Tivemos atenção para garantir que a água e a parafina em arrefecimento estavam aproximadamente à mesma distância do sensor de temperatura ambiente.

2.2 Notas/Observações

- A parafina atingiu a sua temperatura máxima de 100.7°C 32 minutos após o início do aquecimento. A água atingiu uma temperatura máxima de cerca de 100°C por volta de 33 minutos após o início do aquecimento.
- No início da atividade, a parafina estava no estado sólido, com aspeto opaco e esbranquiçado. Consoante esta substância aquecia, tornou-se transparente. Assim, tornou-se evidente a presença de alguma substância depositada no fundo do tubo de ensaio.
- Durante o arrefecimento da parafina, viu-se que por volta dos 60°C a parafina voltou a apresentar uma cor esbranquiçada e um aspeto mais opaco, sendo que este processo ocorreu do exterior para o interior do volume da substância.

2.3 Análise de Dados

Devido à perda dos dados do arrefecimento que ocorreu, por indicação do docente, realizamos a análise dos dados desta atividade recolhidos pelo grupo 7 da turma PL6.

De notar ainda que um dos objetivos para esta atividade era verificar a lei do arrefecimento de Newton para a água e para a parafina. Isso não será possível para os dados do arrefecimento da parafina recolhidos por nós (devido à falta de um valor fidedigno da temperatura ambiente). Assim, para os nossos dados irei apenas determinar a temperatura de fusão da parafina, fazendo a verificação da lei do arrefecimento para os dados do arrefecimento da parafina do grupo 7.

2.3.1 Arrefecimento da água

A partir dos dados obtidos com o *LoggerPro*, foi possível fazer uma tabela no Excel com a temperatura, em graus Celsius, em função do tempo, convertido em segundos. Deste modo se obteve a figura 3.

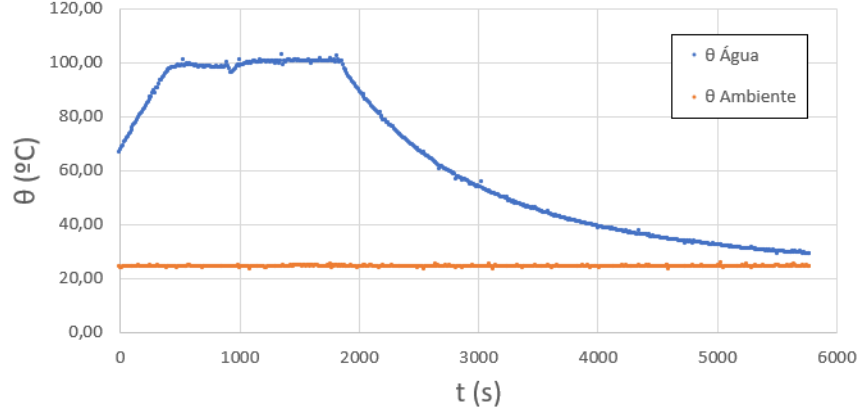


Figura 3: Relação $\theta(t)$ da água e da temperatura ambiente ao longo da aula (as barras de incerteza não são visíveis nesta escala). Fomos informados pelo grupo 7 que, no início, se esqueceram de colocar a mica sobre o gobelé, pelo que tiveram de desligar o disco de aquecimento para a colocar. Isso explica a descida de temperatura da água um pouco antes de $t = 1000s$.

Deve-se notar que, na figura 3, a incerteza do tempo, t , corresponde à menor divisão da escala no *LoggerPro* que é de $6 \cdot 10^{-8}s$ e que portanto as barras de incerteza horizontais não são visíveis no gráfico. As incertezas da temperatura, θ são também iguais à menor divisão da escala do *software*, de $1 \cdot 10^{-9}s$, sendo que as suas barras de incerteza também não são visíveis.

Podemos logo ver que o gráfico na figura 3 tem o formato esperado. Existe uma zona em que a temperatura da água foi quase constante uma vez que estava a ocorrer a evaporação da água no tubo de ensaio. Depois, temos uma zona em que a temperatura desce de forma exponencial. É para essa zona que iremos estudar a lei do arrefecimento de Newton.

Ora, a lei de Newton é representada por uma equação exponencial. No entanto, seria mais fácil determinar τ e θ_i com uma equação linear. Assim, pretendemos começar por linearizar os dados obtidos. Para isso, basta fazer:

$$\begin{aligned} \theta &= \theta_a + (\theta_i - \theta_a)e^{-\frac{t}{\tau}} \Leftrightarrow \\ \Leftrightarrow \theta - \theta_a &= (\theta_i - \theta_a)e^{-\frac{t}{\tau}} \end{aligned} \quad (5)$$

Assim, ao fazer o logaritmo de base e de ambos os lados da equação, podemos obter a fórmula que lineariza a lei do arrefecimento de Newton:

$$\ln(\theta - \theta_a)(t) = \ln(\theta_i - \theta_a) - \frac{1}{\tau}t \quad (6)$$

Desta forma, determinou-se $\ln(\theta - \theta_a)$ para todos os valores da temperatura da água determinados e obteve-se o gráfico na figura 4:

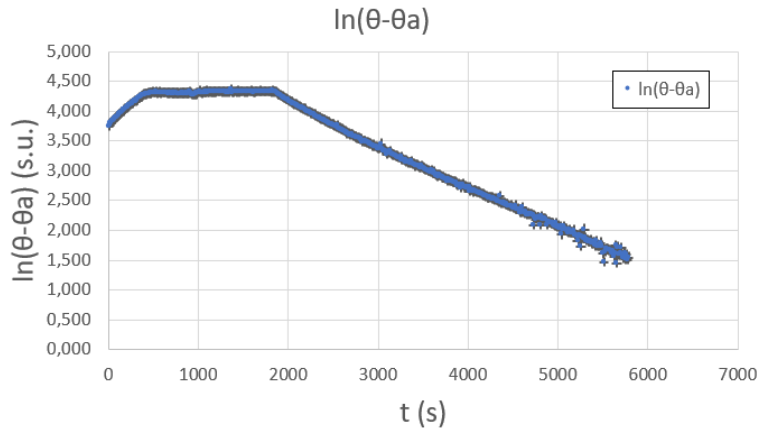


Figura 4: Gráfico da relação $\ln(\theta - \theta_a)(t)$ para a temperatura θ da água. Tal como esperado, a secção correspondente ao arrefecimento da substância ($t > 1860s$) tem agora um aspeto linear.

As incertezas do tempo foram determinadas da forma mencionada assim, sendo que as suas barras de incerteza não são visíveis. Já as incertezas de $\ln(\theta - \theta_a)$ foram obtidas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} u(\ln(\theta - \theta_a)) &= \sqrt{\left(\frac{\partial \ln(\theta - \theta_a)}{\partial \theta} u(\theta)\right)^2 + \left(\frac{\partial \ln(\theta - \theta_a)}{\partial \theta_a} u(\theta_a)\right)^2} \\ &= \sqrt{u(\theta)^2 + u(\theta_a)^2} \sqrt{\frac{1}{(\theta - \theta_a)^2}} \end{aligned} \quad (7)$$

Ora, como já foi dito, a partir de $t = 1860s$, o traçado do gráfico parece ser linear. No entanto, para tentar verificar a lei do arrefecimento, precisamos de uma zona do gráfico que seja a melhor aproximação de um traçado linear possível. Assim, após algumas tentativas, determinamos que esta aproximação ocorre para $3450 < t < 5450$ (s).

Desta forma, assim se obtém a regressão linear de $\ln(\theta - \theta_a)$ mostrada nas figuras 5, 6 e 7.

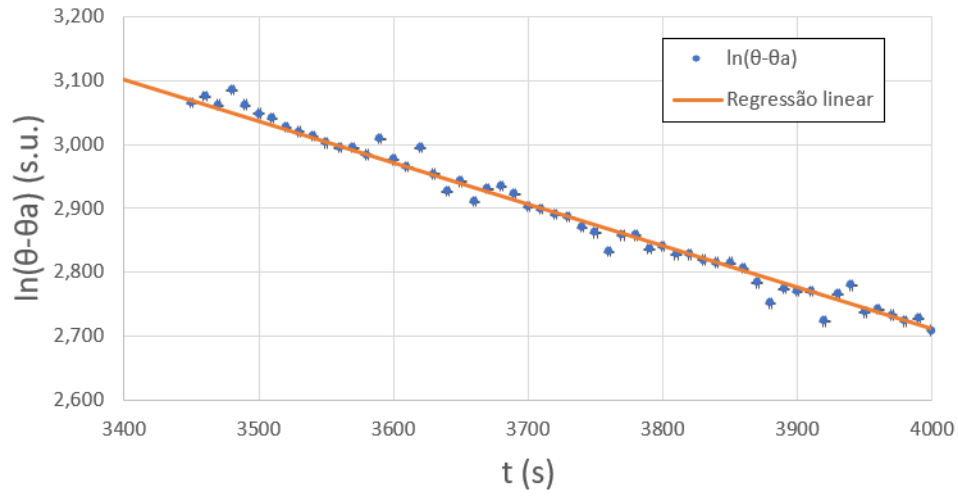


Figura 5: Linearização do gráfico da figura 3.

Parâmetros de Ajuste			
m	-6,474E-04	5,302	b
u(m)	4,391E-06	1,854E-02	u(b)
r^2	0,993	0,024	sy

Figura 6: Parâmetros de ajuste do gráfico na figura 5. Vemos que $r^2 \approx 1$ e que m e b têm incertezas muito baixas.

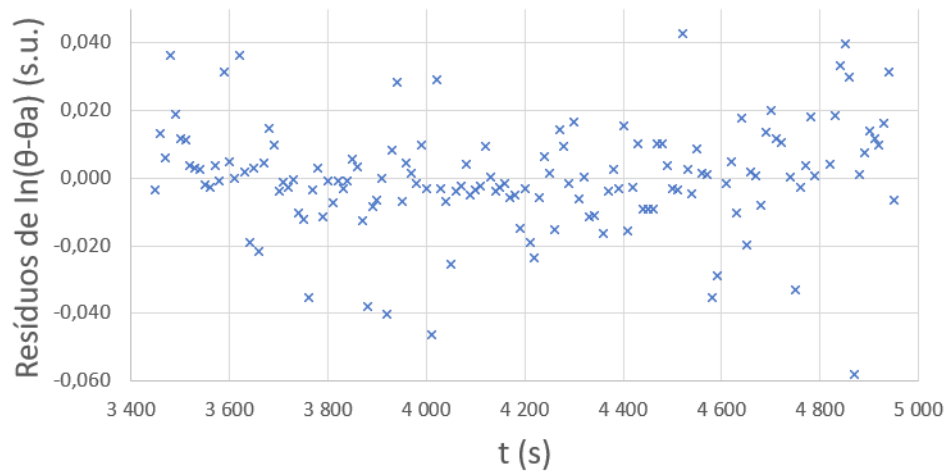


Figura 7: Resíduos da regressão linear na fig.5, que podemos ver que são aleatórios.

Assim, graças ao r^2 próximo de 1 e aos resíduos aleatórios, podemos concluir que a regressão linear feita estará correta.

Desta forma obtive a regressão linear descrita por

$$\ln(\theta - \theta_a) = -6.474 \cdot 10^{-4}t + 5.302 \quad (SI) \quad (8)$$

E já vimos que esta regressão linear pode ser representada pela equação 6. Assim, sendo m o declive da regressão linear e b a sua ordenada na origem, temos que

$$m = \frac{-1}{\tau} \leftrightarrow \tau = \frac{-1}{m} \quad (9)$$

$$b = \ln(\theta_i - \theta_a) \leftrightarrow \theta_i = e^b + \theta_a \quad (10)$$

Assim, utilizando os valores na tabela da figura 6 e as equações 9 e 10, podemos obter os valores de τ e θ_i determinados para esta parte da atividade.

$$\tau = (1544.64 \pm 10.48) \text{ s} \quad \theta_i = (224.92 \pm 3.71)^\circ\text{C}$$

Deve-se notar que o valor de θ_a usado no cálculo dos valores acima é a média dos valores de temperatura ambiente para o intervalo de tempo da regressão linear feita, que tem um valor de $(24,1856 \pm 0.0267)^\circ\text{C}$. As incertezas de τ e de θ_i foram determinadas a partir da propagação de incertezas das equações 9 e 10, tendo-se que:

$$u(\theta_a) = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad (11)$$

$$u(\tau) = u(m) \sqrt{\frac{1}{m^4}} \quad (12)$$

$$u(\theta_i) = \sqrt{u(b)^2 e^{2b} + u(\theta_a)^2} \quad (13)$$

Pode-se ainda determinar que as incertezas percentuais de τ e de θ_i são, respetivamente, de 0.678% e de 1.650%. Vemos ainda que, face ao valor de temperatura inicial da água no arrefecimento de 100.2°C , θ_i apresenta um erro percentual de 124.47%.

Por fim, podemos reverter o processo feito nas equações 5 e 6, e podemos obter os pontos da regressão exponencial para este arrefecimento. Assim, obtemos esta regressão:

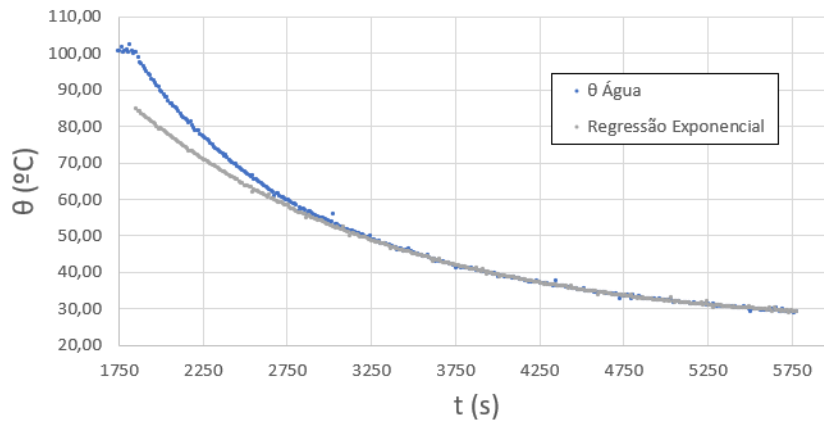


Figura 8: Tendo em conta que o intervalo usado para fazer a regressão linear foi $3450 < t < 5450$ (s), faz sentido que a curva obtida por regressão se ajuste melhor à curva obtida com o *LoggerPro* nesse intervalo.

2.3.2 Arrefecimento da Parafina

Os nossos objetivos para esta atividade são: verificar a lei do arrefecimento de Newton para a água e para a parafina, assim como determinar a temperatura de fusão da parafina. Deste modo, esta secção está dividida em duas partes: "Determinação da temperatura de fusão" (em se utilizou os dados obtidos pelo meu grupo e os dados facultados pelo grupo 7) e "Verificação da lei do arrefecimento" (em que foi apenas possível usar os dados do grupo 7, devido à falta de um valor de confiança da temperatura ambiente para os nossos dados).

Determinação da temperatura de fusão

Iremos começar pelos dados registados pelo nosso grupo na aula. Para fazer este registo e garantir que tínhamos bastantes dados disponíveis, registamos em vídeo o processo de arrefecimento para mais tarde retirar dados.

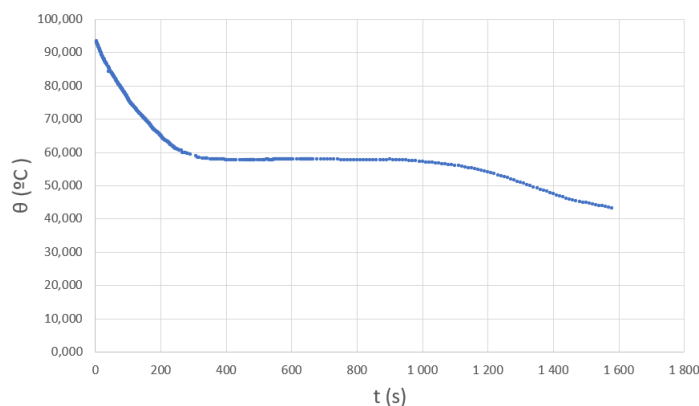


Figura 9: Relação $\theta(t)$ do arrefecimento da parafina obtido pelo nosso grupo. As barras de incerteza não são visíveis nesta escala.

Podemos ver que, tal como esperado, o gráfico tem 2 secções em que a temperatura desce e outra secção, no centro, em que esta é constante.

Assim, tal como explicado na introdução teórica, a secção de temperatura constante representa os instantes em que a parafina estava a transitar de fase, do estado sólido para o líquido.

Deste modo, para determinar um valor da temperatura de fusão da parafina fez-se a média dos valores da secção horizontal, para $356.4 < t < 840.0$ (s). Assim, utilizando ainda a equação 11 para calcular a incerteza desta média de valores, obtemos:

$$\theta_f = (57.865 \pm 0.010) \text{ } ^\circ\text{C} \quad (14)$$

Tendo como referência o programa INCHEM [2], a temperatura de fusão da parafina está entre 50°C e 57°C. Assim, o valor determinado na equação 14, apresenta um erro percentual entre 1.52% e 15.73%. Deve-se notar que a incerteza percentual deste valor é de 0.017%.

Agora farei a análise dos dados obtidos pelo grupo 7.

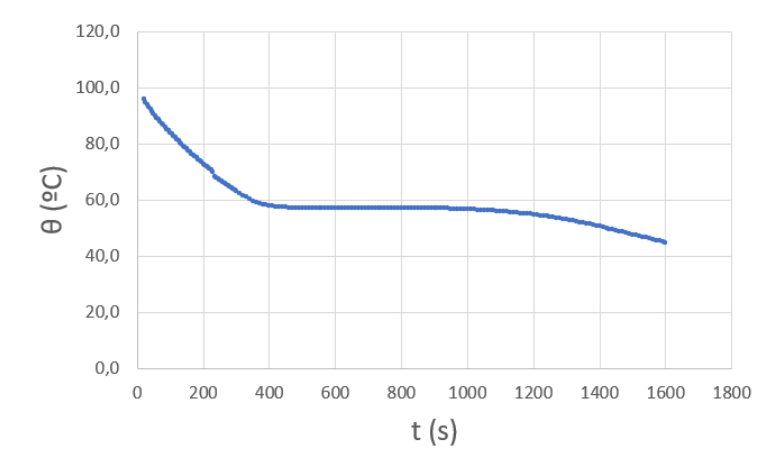


Figura 10: Relação $\theta(t)$ do arrefecimento da parafina obtido pelo grupo 7. As barras de incerteza não são visíveis nesta escala. Foi-nos dito pelo grupo 7 que a quebra no traçado do gráfico por volta de $t = 200$ s ocorreu pois o grupo teve de ajustar a posição do sensor de temperatura.

Mais uma vez, podemos ver que o gráfico tem o formato previsto.

Assim, podemos determinar um valor da temperatura de fusão da parafina através da média dos valores da temperatura na secção horizontal do gráfico, para $510 < t < 910$ (s). Novamente, a incerteza deste valor é obtida com a fórmula da incerteza na média, na equação 11. Assim, temos:

$$\theta_f = (57.2 \pm 0.010) ^\circ\text{C} \quad (15)$$

Ora, utilizando os mesmos valores de referência para a temperatura de fusão da parafina [2], determinamos que o valor na equação 15 apresentam um erro entre 0.35% e 14.4%. De realçar que a incerteza percentual do valor indicado na equação 14 é de 0.017%.

Verificação da lei do arrefecimento

Pretendemos agora repetir o processo feito anteriormente: aplicar a lei do arrefecimento de Newton para determinar τ e θ_i .

Assim, temos que recordar as equações 5 e 6. Assim, para linearizar o gráfico começamos por determinar $\ln(\theta - \theta_a)$. Deve-se notar que o valor de θ_a usado é a média dos valores de temperatura ambiente ao longo do processo de arrefecimento (cuja incerteza foi calculada com a equação 11), tendo-se que $\theta_a = (24.2041 \pm 0.0105)^\circ\text{C}$. Desta forma se obtém o gráfico da figura 11:

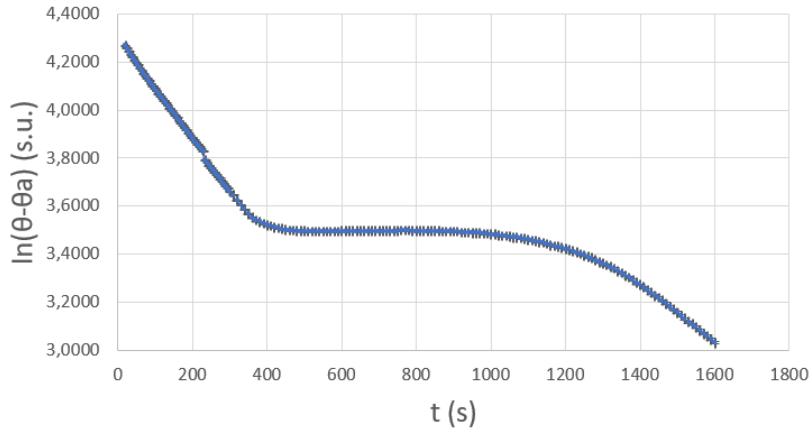


Figura 11: Relação $\ln(\theta - \theta_a)(t)$ para o arrefecimento da parafina. As incertezas de $\ln(\theta - \theta_a)$ foram calculadas utilizando a equação 7.

Logo vemos que, tal como no arrefecimento da água, o gráfico $\ln(\theta - \theta_a)(t)$ apresenta uma secção aparentemente linear, para $0 < t < 350$ s, que corresponde ao arrefecimento da parafina no estado líquido.

Ora, é nesta parte do gráfico que pretendemos seleccionar pontos para fazer uma linearização. Para realizar a regressão linear foram seleccionados os pontos entre $t = 120$ s e $t = 220$ s. Desta forma se obtém a regressão ilustrada nas figuras 12, 13 e 14.

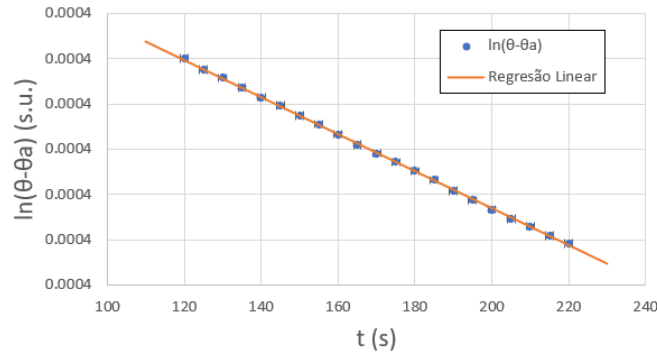


Figura 12: Linearização do gráfico da figura 10.

Parâmetros de ajuste			
m	-2,0523E-03	4,2950	b
u(m)	6,9632E-06	1,2024E-03	u(b)
r^2	0,9998	9,6610E-04	sy

Figura 13: Parâmetros de ajuste do gráfico da figura 12. Vemos que $r^2 \approx 1$ e que m e b têm incertezas bastante reduzidas.

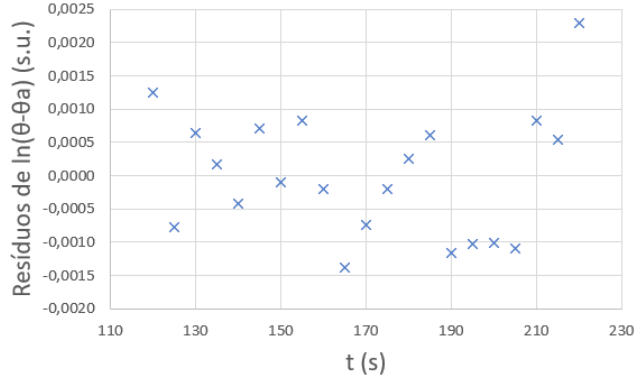


Figura 14: Resíduos do gráfico da figura 12, que não apresentam tendência.

Assim, como $r^2 \approx 1$ e como os resíduos sem tendência, podemos concluir que os pontos selecionados para esta regressão terão sido os mais adequados e obtemos a regressão linear de equação:

$$\ln(\theta - \theta_a) = -2.0523 \cdot 10^{-3}t + 4.2950 \quad (SI) \quad (16)$$

Desta forma, utilizando as equações 9 e 10, podemos determinar τ e θ_i para o arrefecimento da parafina. Podemos ainda determinar as suas incertezas utilizando as equações 11, 12 e 13. E assim temos:

$$\tau = (487.26 \pm 1.65) \text{ s} \quad \theta_i = (97.54 \pm 0.09)^\circ\text{C}$$

Temos que as incertezas percentuais de τ e de θ_i são de 0.34% e de 0.09%, respetivamente.

Tendo em conta que a temperatura inicial da parafina, no processo de arrefecimento, (para o grupo 7) foi de 100.9°C , temos que o valor de θ_i calculado apresenta um erro percentual de 3.33%.

Por fim, podemos mais uma vez reverter os passos das equações 5 e 6 e determinar a regressão exponencial em $\theta(t)$ correspondente à regressão linear feita.

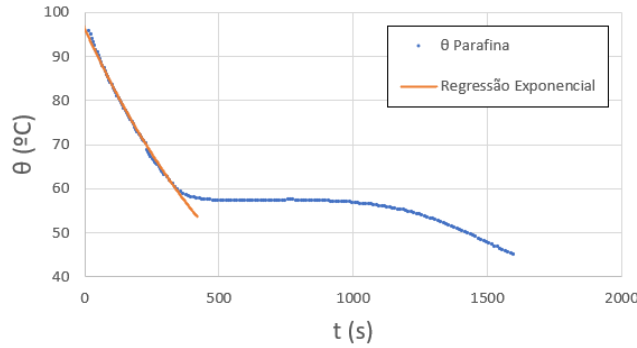


Figura 15: Regressão exponencial para $\theta(t)$ do arrefecimento da parafina. Podemos ver que a regressão se ajusta de forma satisfatória ao traçado experimental. Mais uma vez, nota-se que a regressão ajusta-se pior aos dados experimentais nos limites do intervalo de arrefecimento.

3 Conclusão

Nesta atividade experimental foi possível verificar a lei do arrefecimento de Newton, tanto para o arrefecimento da água como da parafina. Utilizando esta lei foi possível obter regressões exponenciais das curvas de arrefecimento.

Determinou-se também os valores de τ e θ_i . No entanto, deve-se notar que no caso do θ_i os erros percentuais obtidos foram bastante elevados, especialmente quando comparados com a reduzida incerteza associada à determinação deste valor.

Foi ainda possível observar o processo de arrefecimento e mudança de estado da parafina. Vimos que a substância muda de aspeto, de transparente para esbranquiçado e opaco, e que o processo de mudança de fase ocorre do exterior para o interior da substância. Ora, isto faz sentido porque o exterior será exposto em primeiro lugar ao calor vindo do exterior do tubo de ensaio.

Pudemos também determinar a temperatura de fusão da parafina, θ_f , utilizando 2 conjuntos de dados, obtidos com condições atmosféricas diferentes. Para o nosso conjunto de dados o erro percentual do valor obtido esteve entre 1.52% e 15.73%. Para o valor obtido com os dados do grupo 7 o erro está entre 0.35% e 14.4%. No entanto, devemos notar que em ambos os casos a incerteza percentual foi de 0.017%. Ou seja, mesmo um erro de 0.35% pode ser considerado como muito elevado, devido à elevada precisão do método utilizado para determinar θ_f . Ora, isto pode ser justificado pela presença de impurezas no tubo de ensaio com parafina, tal como referido na secção 2.2.

Referências

- [1] Docentes da unidade curricular FIS1005 FCUP. Trabalho 1b - verificação experimental da lei de newton do arrefecimento e estudo da solidificação da parafina. pages 5–7, 2022.
- [2] 2021 © OIT e OMS. Ipsc 1457 - paraffin wax. Consultado a 11/06/2022.