

## T3B CALOR ESPECÍFICA DE LÍQUIDS

### OBJECTIUS

Determinació de la calor específica a pressió constant de diferents líquids.

Determinació de la massa equivalent en aigua d'un calorímetre.

### MATERIAL

Calorímetre (vas Dewar), font d'alimentació de corrent altern, resistència calefactora, agitador elèctric, bany termostàtic, voltímetre, amperímetre, cronòmetre, termòmetre sonda, balança, llanterna, aigua destil·lada, líquids problema (etanol i metanol).

### FONAMENT TEÒRIC

L'enunciat de Carathéodory del Primer Principi de la Termodinàmica estableix que *“el treball termodinàmic total és el mateix per a tots els processos adiabàtics que uneixen dos estats d'equilibri 1 i 2 d'un sistema tancat”*. Aquest enunciat condueix a l'existència d'una funció d'estat  $U$ , l'energia interna, de la forma,

$$\Delta U \equiv U(2) - U(1) = W_{\text{ad}}(1 \rightarrow 2) \quad (1)$$

en què  $\Delta U$  és la variació de l'energia interna del sistema, i  $W_{\text{ad}}$ , el treball realitzat en un procés adiabàtic,  $1 \rightarrow 2$ , és a dir, que no intercanvia calor amb l'entorn.

Si s'uneixen els dos mateixos estats d'equilibri 1 i 2 mitjançant un procés  $\Pi$  no adiabàtic, es troba que el treball efectuat,  $W(1 \rightarrow 2; \Pi)$ , no coincideix amb el canvi d'energia interna. A l'energia,  $Q(1 \rightarrow 2; \Pi)$ , que és transferida en el procés per mitjans diferents del treball se la denomina calor, i es verifica que:

$$Q(1 \rightarrow 2; \Pi) \equiv W_{\text{ad}}(1 \rightarrow 2) - W(1 \rightarrow 2; \Pi) = \Delta U - W(1 \rightarrow 2; \Pi) \quad (2)$$

Aquesta equació també es pot escriure en forma diferencial de la forma:

$$dU = dQ + dW \quad (3)$$

en la qual  $dQ$  i  $dW$  denoten, respectivament, transferències de calor i de treball en un procés infinitesimal. Hem de notar que  $Q$  i  $W$  no són funcions d'estat. El conveni de signes que hem seguit és el següent: quan la transferència de calor és cap al sistema es pren  $Q > 0$ , i es parla de calor absorbida pel sistema; si la transferència de calor té lloc des del sistema  $Q < 0$ , i es parla de calor cedida pel sistema; si el treball és realitzat sobre el sistema  $W > 0$  i si el treball

és realitzat pel sistema  $W < 0$ . Un sistema que absorbeix o cedeix calor pot o no canviar la seua temperatura. La calorimetria estudia la relació entre la calor transferida per un sistema i el seu canvi de temperatura.

La capacitat calorífica al llarg d'un procés  $\Pi$  és un coeficient termodinàmic que indica la variació de la temperatura d'un sistema quan absorbeix o cedeix calor, i es defineix de la forma:

$$C_{\Pi} \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{Q_{\text{rev}}}{\Delta T} \right)_{\Pi} \quad (4)$$

en què  $Q_{\text{rev}}$  és la calor en un procés reversible. Per a calcular la calor transferida en un procés finit cal efectuar la integral  $\int C_{\Pi} dT$ , cosa que requereix el coneixement de la dependència de la capacitat calorífica amb la temperatura.

Si suposem que  $C_{\Pi}$  no depèn de la temperatura  $T$ , tindrem:

$$Q(1 \rightarrow 2; \Pi) = C_{\Pi}(T_2 - T_1) = n\bar{c}_{\Pi}(T_2 - T_1) = mc_{\Pi}(T_2 - T_1) \quad (5)$$

en què  $T_1$  i  $T_2$  són les temperatures dels estats inicial i final del procés. En l'equació (5) també es pot interpretar  $C_{\Pi}$  com la capacitat calorífica mitjana en l'interval de temperatura  $(T_1, T_2)$  al llarg del procés  $\Pi$ . Noteu que hem definit la *calor específica* del procés  $\Pi$ ,  $c_{\Pi} = C_{\Pi}/m$  com la capacitat calorífica per unitat de massa; també és usual definir la capacitat calorífica molar o calor molar com  $c_{\Pi} = C_{\Pi}/n$  en què  $n$  és el nombre de moles.

En el cas d'un sistema hidroestàtic, les capacitats calorífiques de més interès experimental són  $C_V$  i  $C_P$ , que corresponen, respectivament, a processos a volum constant i a pressió constant. Totes dues magnituds són positives, cosa que indica que si a un sistema hidrodinàmic mantingut a volum o a pressió constants se li comunica calor, la seua temperatura sempre augmenta.

Per a la majoria dels líquids,  $c_P$  augmenta quan augmenta la temperatura, excepte per a l'aigua i el mercuri. Per a l'aigua i el mercuri,  $c_P$  inicialment disminueix quan augmenta la temperatura i després augmenta, per a presentar un valor mínim de  $c_P$  a 35°C per a l'aigua i a 300°C per al mercuri. La calor específica dels líquids és més elevada que el  $c_P$  del seu sòlid corresponent. A diferència dels sòlids (model de Debye) i gasos (model del gas ideal), no existeix cap model que explique el comportament de la calor específica dels líquids.

Per a la majoria dels líquids  $c_P$  és pràcticament independent de la pressió, mentre que  $c_V$  augmenta lleugerament en augmentar la pressió. Mentre que per a alguns líquids (aigua, mercuri)  $c_P$  és pràcticament independent de la temperatura, per a uns altres (benzè, glicerina) aquesta dependència no és negligible.

## METODOLOGIA

El mètode per al mesurament de la calor específica d'un líquid que utilitzarem en aquesta pràctica és el mètode elèctric. Consisteix a subministrar una certa quantitat de calor a un líquid contingut en un calorímetre adiabàtic mitjançant una resistència elèctrica que hi ha estat submergida al líquid.

Un calorímetre és un recipient aïllat tèrmicament, en el nostre cas un vas Dewar, a fi de reduir al màxim les pèrdues de calor, proveït d'un termòmetre i un agitador.

L'energia calorífica dissipada per la resistència elèctrica serà funció de la tensió  $\mathcal{V}$  entre els seus borns, de la intensitat  $I$  que circule per ella i del temps  $t$  que estiga en funcionament. La calor dissipada per la resistència elèctrica s'invertirà a escalfar el líquid i el calorímetre amb els seus accessoris. El balanç energètic corresponent a aquest procés es descriu de la forma:

$$\mathcal{V}It = (mc + kc_a)(T_1 - T_0) = (mc + kc_a)\Delta T \quad (6)$$

en què  $m$  és la massa del líquid en el calorímetre,  $c$  la calor específica del líquid problema,  $k$  la massa equivalent en aigua del calorímetre,  $c_a$  la calor específica de l'aigua,  $T_0$  la temperatura inicial ( $t = 0$ ) i  $T_1$  la temperatura en l'instant  $t$ . L'expressió (6) ens proporciona una relació senzilla entre la calor específica  $c$  de un líquid i magnituds fàcilment mesurables en el laboratori.



Figura 1.- Muntatge experimental

Iniciem l'experiment calculant la massa equivalent en aigua del calorímetre  $k$ .

En primer lloc determinarem la massa equivalent en aigua del calorímetre  $k$ . Per a fer-ho introduïrem en el calorímetre una certa massa  $m$  d'aigua destil·lada, corresponent a un volum aproximadament de  $500 \text{ cm}^3$ , la qual cosa es determina per pesada en una balança digital.

Abans de muntar el circuit elèctric s'ha de realitzar un esquema d'aquest, on la font d'alimentació (de corrent altern) ha de connectar-se en sèrie amb la resistència que volem calfar. Quan s'ha entés perfectament l'esquema del circuit, es munta el circuit elèctric on la font d'alimentació i la resistència estan en sèrie, i es col·loca l'amperímetre en sèrie i el voltímetre en paral·lel amb la resistència calefactora. La informació que se us ha proporcionat sobre la utilització d'un multímetre (Apèndix I) us serà d'utilitat. Heu de tindre en compte que la font d'alimentació del circuit és de corrent altern, per tant les mesures del voltatge i de la intensitat realitzades amb el multímetre han de ser seleccionades per a corrent altern.

**IMPORTANT: La resistència calefactora ha d'estar totalment submergida en el líquid.**

Per a assegurar-nos completament que la resistència calefactora està submergida en el líquid s'utilitzarà la llanterna.

Es fixa un valor del voltatge i de la intensitat de corrent, de manera que el puguem mesurar fàcilment amb el voltímetre i l'amperímetre (per exemple, fixem la diferència de potencial a  $\mathcal{V} = 200 \text{ V}$  i mesurem la corresponent intensitat de corrent  $I$ ). Es connecta la resistència i es posa en marxa l'agitador (que ha d'estar en funcionament durant tot l'experiment perquè la temperatura del líquid siga el més uniforme possible), una vegada que el líquid arriba a una temperatura  $T_0 \approx 25^\circ\text{C}$ , es comença a comptar el temps. I es prenen mesures de temperatura  $T$  i temps  $t$  a intervals regulars fins que la temperatura arriba al valor aproximat de  $50^\circ\text{C}$ . En aquest cas, el balanç energètic serà:

$$\mathcal{V}It = (m + k)c_a\Delta T \quad (7)$$

La representació de  $\mathcal{V}It$  en funció de  $\Delta T$  donarà lloc a una línia recta, i a partir del valor del seu pendent podrem determinar la massa equivalent en aigua del calorímetre  $k$ .

En la realització d'aquest experiment, la resistència calefactora del calorímetre sempre ha d'estar submergida en el líquid, i cal agitar contínuament el líquid de l'interior del calorímetre per a uniformitzar-ne la temperatura.

A continuació es repeteix el procés descrit anteriorment per a obtenir la calor específica  $c$  amb els líquids problema. Se substitueix l'aigua per cadascun dels líquids problema (s'utilitza un volum de  $500 \text{ cm}^3$ ), es connecta la resistència calefactora, es posa en marxa l'agitador i es comencen a prendre lectures de la temperatura en funció del temps. A

partir de l'equació (6) es pot obtenir el valor de la calor específica del líquid a través d'una adequada representació gràfica.

## RESULTATS

Realitzeu una taula de resultats de la temperatura en funció del temps per a l'aigua i els líquids problema.

Determineu la massa equivalent en aigua del calorímetre  $k$  a partir d'una representació gràfica. Calculeu el seu error absolut i relatiu.

Calculeu gràficament la calor específica  $c$  dels líquids problema amb el seu corresponent error absolut i relatiu.

A partir dels valors de la calor específica que heu obtingut experimentalment i fent ús de les taules de calor específica a pressió constant dels líquids, intenteu determinar a quin líquid correspon.

Esmenteu possibles fonts d'error (accidental i sistemàtic) en la realització d'aquest experiment.

## QÜESTIONS

1. Què enteneu per calor específica d'una substància?
2. Les capacitats calorífiques són magnituds extensives o intensives? Justifiqueu la resposta.
3. Relacioneu  $C_V$  i  $C_P$  amb l'energia interna, l'entropia i l'entalpia d'un sistema.
4. Expliqueu el significat físic de l'equivalent en aigua del calorímetre.
5. Busqueu la calor específica de diversos líquids i confeccioneu una taula. Quines implicacions de caràcter pràctic té que un líquid tinga una calor específica alta, com per exemple l'aigua?
6. Mentre se subministra energia elèctrica al calorímetre hi ha pèrdues de calor? A quins mecanismes poden ser degudes? Com es podrien evitar les pèrdues d'energia del calorímetre cap a l'exterior?