

T3A CALOR ESPECÍFICA DE SÒLIDS

OBJECTIUS

Determinació de la calor específica de diferents sòlids.

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

MATERIAL

Calorímetre (vas Dewar), bany termostàtic, agitador elèctric, vasos de precipitat, balança digital, termòmetres analògics i digital, aigua destil·lada, sòlids problema (alumini, llautó i plom).

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 ΔU és la variació de l'energia interna del sistema, i W_{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 Π no adiabàtic, trobem 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 la denominem *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 Π 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_{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_{Π} 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_{Π} com la capacitat calorífica mitjana en l'interval de temperatura (T_1, T_2) al llarg del procés Π . Noteu que hem definit la *calor específica* del procés Π , $c_{\Pi} = C_{\Pi}/m$ com la capacitat calorífica per unitat de massa; també és usual definir la capacitat calorífica molar o calor molar com a $\bar{c}_{\Pi} = C_{\Pi}/n$, 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. Les 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.

El 1819, els científics Pierre Louis Dulong i Alexis Thérèse Petit van establir experimentalment que, a temperatura ambient, la calor molar a volum constant dels sòlids, tant metàl·lics com no metàl·lics, és aproximadament $3\nu R$, en què R és la constant dels gasos i ν el nombre d'àtoms per molècula ($\nu = 1$ per a sòlids metàl·lics, $\nu = 2$ per a sòlids diatòmics com el ClNa, $\nu = 3$ per al quars SiO_2). Per tant, la calor específica a volum constant per als sòlids, que es coneix com a llei de Dulong-Petit, es pot expressar de la forma:

$$C_V \approx \frac{3\nu R}{M} \quad (6)$$

en què M és la massa molar del sòlid.

D'altra banda, el 1912 el físic holandès Petrus Josephus Wilhelmus Debye va proposar un model teòric per a explicar el comportament de la calor específica dels sòlids cristal·lins. Segons aquest model, els àtoms que componen un sòlid vibren al voltant dels punts de la xarxa del cristall i es comporten com a oscil·ladors quàntics amb unes freqüències que van des de 0 fins a un valor màxim f_D , coneguda com a freqüència de Debye, la qual és característica de cada sòlid. Aquest model condueix al fet que, a altes temperatures, la calor específica dels cristalls no metàl·lics verifiqui

la llei de Dulong-Petit, eq. (6), mentre que, per a temperatures molt baixes, la calor específica depèn de la temperatura, de la forma següent:

$$c_V = AT^3 \quad (7)$$

que es coneix com a llei T^3 de Debye, en què A és una constant característica del sòlid.

En el cas de sòlids metàl·lics hi ha també una important contribució a la calor específica deguda als electrons de conducció, i a baixes temperatures l'eq.(7) es modifica de la manera:

$$c_V = BT + AT^3 \quad (8)$$

en què A i B són constants característiques del metall.

METODOLOGIA

El mètode que utilitzarem per a obtenir la calor específica d'un sòlid és l'anomenat *mètode de les mescles*, que consisteix a mesurar el canvi de temperatura que es produeix en una massa d'aigua, a l'interior d'un calorímetre adiabàtic, quan se submergeix un sòlid a una temperatura coneguda.



Figura 1.- Muntatge experimental

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.

A partir del primer principi de la termodinàmica, el balanç energètic corresponent a introduir el sòlid, que es troba a una temperatura T_s , en el calorímetre, la temperatura inicial del qual és T_0 , si es verifica que $T_s > T_0$, serà:

$$m_s c_s (T_s - T_f) = (m_a + k) c_a (T_f - T_0) \quad (9)$$

en què m_s és la massa del sòlid, c_s la calor específica del sòlid, T_f la temperatura d'equilibri entre el sòlid, el calorímetre, els seus accessoris i l'aigua, m_a la massa de l'aigua del calorímetre, c_a la calor específica de l'aigua i k la massa equivalent en aigua del calorímetre. Aquesta expressió denota que quan diversos cossos a diferent temperatura es troben en un recinte adiabàtic es produeixen intercanvis calorífics entre ells i s'arriba a una temperatura d'equilibri després de cert temps. Quan s'ha arribat a l'equilibri s'ha de complir que la suma de les quantitats de calor intercanviades és zero.

L'expressió (9) ens proporciona una relació entre la calor específica del sòlid i magnituds fàcilment mesurables en el laboratori com les masses de l'aigua i del sòlid, els seus increments de temperatura i la massa equivalent en aigua del calorímetre.

En primer lloc determinarem la massa equivalent en aigua del calorímetre k . S'introdueix una massa m_2 d'aigua destil·lada coneguda en el calorímetre a temperatura T_2 , i seguidament s'introdueix una altra massa d'aigua m_1 coneguda a la temperatura T_1 , en què $T_1 > T_2$. Prendrem aproximadament $m_1 \approx m_2 \approx 200$ g, $T_1 \approx 60^\circ\text{C}$ i T_2 la temperatura ambient del laboratori. La massa d'aigua m_1 s'introdueix en el bany termostàtic fins que arribem a la temperatura desitjada. A continuació s'introdueix la massa m_1 en el calorímetre i es comença a agitar la mescla contínuament; s'ha de mesurar el més ràpidament possible la temperatura de la mescla a intervals de temps molt xicotets. Representeu la temperatura en funció del temps per a determinar la temperatura d'equilibri T_f ; tingueu en compte que inevitablement hi ha pèrdues calorífiques, ja que el calorímetre no és un sistema adiabàtic ideal. S'ha de verificar que:

$$m_1 c_a |T_1 - T_f| = (m_2 + k) c_a |T_2 - T_f| \quad (10)$$

I a partir d'aquesta expressió podem obtenir la massa equivalent en aigua del calorímetre k .

A continuació, amb el calorímetre sec i buit, s'hi introdueix una massa $m_a \approx 200$ g d'aigua destil·lada a temperatura ambient T_0 , i es connecta l'agitador elèctric. S'introdueix el sòlid problema, de massa m_s , en el bany termostàtic d'aigua durant un temps prou llarg (diversos minuts) perquè la temperatura del sòlid estiga en equilibri amb la temperatura del bany, T_s . Seguidament s'introdueix ràpidament el sòlid en el calorímetre, es penja d'un ganxo sense

que toque el fons de calorímetre i de tal manera que quede completament submergit en l'aigua, i s'anota la temperatura final d'equilibri T_f . A partir de l'eq. (9) i coneixent la calor específica de l'aigua podem calcular la calor específica del sòlid problema.

RESULTATS

Determineu la massa equivalent en aigua del calorímetre k . Encara que per a minimitzar l'error en el càlcul de k seria convenient repetir diverses vegades l'experiment, només el farem una vegada en vista del temps limitat de què disposem en la pràctica.

Calculeu la calor específica c_s dels sòlids problema. Realitzeu diversos mesuraments de c_s per a cada sòlid. Calculeu els errors absoluts i relatius de k i c_s . Esmenteu possibles fonts d'error en la realització d'aquesta experiència.

Amb l'ajuda d'una taula de calors específiques de sòlids i coneixent els valors de la calor específica que heu obtingut experimentalment, esbrineu de quins sòlids es tracta.

Compareu els valors obtinguts per a la calor específica dels sòlids amb el resultat que s'obtindria aplicant la llei de Dulong i Petit.

QÜESTIONS

1. Què enteneu per calor específica d'un sòlid? Per què no hem especificat si la calor específica és a pressió o volum constants?
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 la massa equivalent en aigua del calorímetre.
5. Suggeriu un mètode que minimitze la pèrdua de calor del metall quan es trasllada des del bany de vapor al calorímetre.
6. Definiu què és la caloria. Relacioneu aquesta unitat amb la unitat corresponent en el sistema internacional.
7. Realitzeu una taula amb la calor específica de diversos sòlids. Comenteu el comportament de l'alumini i el plom en relació amb la seua calor específica.