

Tècniques Experimentals I

PRÀCTIQUES DE TERMODINÀMICA (T)

T1A Llei de Boyle-Mariotte: Determinació del coeficient de compressibilitat isoterm d'un gas	38
T1B Lleis de Gay-Lussac: Determinació dels coeficients de dilatació tèrmica i piezotèrmic d'un gas	43
T2A Dilatació tèrmica de sòlids	48
T2B Dilatació tèrmica de líquids	54
T3A Calor específica de sòlids	59
T3B Calor específica de líquids	64
T4 Determinació de l'entalpia de vaporització de l'aigua	69
T5 Pràctiques il·lustratives de demostració de termodinàmica	77
Apèndix I: Descripció d'un multímetre	80
Apèndix II: Codificació per colors de les resistències	82

T1A LLEI DE BOYLE-MARIOTTE:

DETERMINACIÓ DE COEFICIENTS TERMOMECAÑICS D'UN GAS

OBJECTIUS

Verificar experimentalment la llei de Boyle-Mariotte per a l'aire.

Determinar experimentalment el coeficient de compressibilitat isoterm de l'aire.

MATERIAL

Dispositiu per a comprovació de la llei de Boyle-Mariotte, termòmetre, baròmetre.

FONAMENT TEÒRIC

El principi zero de la termodinàmica indica que els paràmetres externs d'un sistema no són suficients per a especificar l'estat termodinàmic del sistema i cal introduir un nou paràmetre intern al qual denominem *temperatura*.

Un sistema termodinàmic simple, com un gas confinat que té solament dos graus de llibertat, està determinat per les variables pressió, volum i temperatura (P , V , T). L'equació tèrmica d'estat del sistema, que proporciona tota la informació sobre les propietats tèrmiques, es pot expressar genèricament de la forma:

$$V = f(P, T) \quad (1)$$

També hi ha altres equacions que relacionen dues variables del sistema mentre que la tercera roman constant, i que subministren una informació parcial del comportament del sistema. Entre aquest tipus d'equacions per al gas ideal destaquen les lleis de Boyle-Mariotte i de Gay-Lussac.

Quan en un sistema termodinàmic s'altera alguna de les variables que serveixen per a especificar el seu estat, aquesta variació afecta les altres variables d'estat. Si tenim un procés en el qual hi ha petits canvis en la pressió, ΔP , i en la temperatura, ΔT , donarà lloc a canvis en el volum, ΔV , i es verificarà que:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

De manera anàloga es poden escriure equacions similars per a P i T , considerant, respectivament, (V, T) i (V, P) com a variables independents. Hem de destacar que les derivades parcials de l'equació (2) tenen un important significat físic, ja que ens permeten definir les velocitats de canvi d'unes variables respecte de les altres, que s'expressen mitjançant els anomenats coeficients termomecànics del sistema.

Per a sistemes hidroestàtics es defineixen de la manera següent:

- Coeficient de dilatació tèrmica, o de dilatació isobàrica, α , és la raó entre l'increment unitari del volum en funció de la temperatura, a pressió constant,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

- Coeficient de compressibilitat isoterm, κ_T , és la raó, canviada de signe, de l'increment unitari del volum i l'increment de la pressió, quan roman constant la temperatura,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4)$$

Noteu que introduïm el signe negatiu en l'equació (4) per a obtenir valors positius del coeficient de compressibilitat, ja que $\frac{\partial V}{\partial P}$ és negatiu.

- Coeficient piezotèrmic, β , és el quocient entre l'increment unitari de la pressió i l'increment de la temperatura, en què el volum es manté constant,

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

Aquests tres coeficients termomecànics estan relacionats de la forma:

$$\alpha = \beta \kappa_T P \quad (6)$$

La deducció de l'equació tèrmica d'estat es pot realitzar teòricament mitjançant una descripció microscòpica del sistema, utilitzant mètodes de la Teoria Cinètica o de la Mecànica Estadística, o bé de manera empírica a partir de la mesura de les propietats tèrmiques d'un sistema, és a dir, dels coeficients termomecànics.

L'establiment de l'equació empírica dels gasos ideals es basa en els experiments realitzats per Robert Boyle i Edmé Mariotte en el segle XVII, per Jaques Charles en el segle XVIII i per Louis-Josep Gay-Lussac a principis del segle XIX.

Robert Boyle (1627-1691) va posar de manifest per primera vegada la llei de compressibilitat dels gasos, i expressa que:

“Per a una temperatura i massa de gas fixos, el producte de la pressió pel volum roman constant”

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = K_1 \quad (T = \text{constant}) \quad (7)$$

en què K_1 és una constant. Aquesta llei va ser descoberta de manera independent per Edmé Mariotte (1620-1684), i per aquesta raó actualment la coneixem com a llei de Boyle-Mariotte, i ens indica que per a un gas considerat ideal,

a temperatura constant, la pressió varia de manera inversament proporcional al volum. La llei de Boyle-Mariotte també es pot expressar de la forma:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{K_1}{P^2} = -\frac{V}{P} \quad (8)$$

Encara que la llei de Boyle-Mariotte és rigorosament certa només per a gasos ideals, és prou precisa per a qualsevol aplicació pràctica a pressió atmosfèrica i temperatures pròximes a l'ambient.

METODOLOGIA

El dispositiu experimental per a la comprovació de la llei de Boyle-Mariotte consta de dos recipients de vidre connectats entre si mitjançant un tub flexible en forma de U ple de mercuri (Hg) i que poden lliscar cadascun per un carril graduat (en mm) (vegeu figura 1).

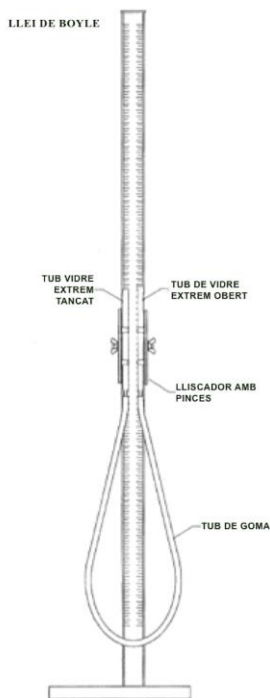


Figura 1. Dispositiu experimental de la llei de Boyle-Mariotte

El recipient de l'esquerra és un depòsit cilíndric tancat que conté el gas, aire en aquest cas, amb una massa que roman constant. El recipient de la dreta consisteix en un tub obert amb mercuri, de tal forma que quan es desplaça cap amunt o cap avall permet canviar la pressió i el volum del gas a temperatura ambient.

Per a calcular el volum del gas del depòsit de l'esquerra sabem que el diàmetre interior del depòsit és aproximadament 7,5 mm segons el fabricant (en qualsevol cas heu de mesurar aquest valor, ja que pot variar d'un dispositiu a un altre) i mesurant l'altura h del depòsit tancat des del nivell del Hg fins a la part superior del tub tancat es pot obtenir el volum de l'aire.

Si es desplaça el depòsit de la dreta cap amunt, el nivell del Hg en el recipient de l'esquerra augmenta, de tal manera que hi haurà un desnivell H entre les superfícies lliures del Hg de tots dos recipients. La pressió de l'aire tancat en el depòsit de l'esquerra serà la pressió atmosfèrica més o menys la pressió deguda a la diferència d'altures dels nivells de Hg que hi ha entre els recipients de les dues branques del dispositiu. La pressió atmosfèrica en el laboratori es mesurarà amb un baròmetre.

Per a mesurar la pressió atmosfèrica amb el baròmetre del laboratori, en primer lloc s'ha de comprovar que la punta de la part inferior del baròmetre toca lleugerament el mercuri; a continuació s'ha d'enrasar el menisc superior del mercuri amb el caragol superior metàl·lic, la pressió (en decímetres de Hg) es llegirà en l'escala de la dreta corresponent al valor del zero de la part superior del caragol. A aquesta pressió se li ha de restar la correcció corresponent a la temperatura (vegeu taula situada en la paret del laboratori al costat del baròmetre).

Per a construir una isoterma, a temperatura ambient constant, i verificar la llei de Boyle, es va canviant la pressió del gas (movent cap amunt o cap avall la branca dreta de Hg) i es van mesurant els volums del gas (aire) tancat en el cilindre de la branca esquerra del dispositiu. S'efectuaran diversos mesuraments (P, V) per a, posteriorment, realitzar una representació gràfica.

Tingueu en compte que heu d'obtenir el coeficient de compressibilitat isoterma a través de la derivada de l'eq. (4), i per això és convenient que realitzeu mesuraments per a dos valors pròxims de la pressió en diverses zones de la isoterma.

Recordeu que heu de llevar el tap del tub obert quan feu els mesuraments, i mantindre-ho tancat en acabar.

RESULTATS

Feu un esquema del dispositiu experimental que esteu utilitzant, i assenyaieu clarament els mesuraments que realitzareu i la seua relació amb la llei de Boyle-Mariotte.

Construïu una taula amb els valors del volum i de la pressió del gas a la temperatura ambient. Utilitzeu unitats del sistema internacional.

Realitzeu l'adequada representació gràfica que permeti comprovar experimentalment si es verifica la llei de Boyle-Mariotte per a l'aire.

Representeu gràficament PV en funció de P , V en funció de $1/P$ i P en funció de V , i analitzeu el significat físic de les diferents gràfiques.

Calculeu gràficament el coeficient de compressibilitat isoterma κ_T , a partir de l'eq. (4). Per a determinar el pendent de la gràfica P - V en un punt determinat, trieu dos punts sobre la isoterma prou pròxims, i considereu la derivada com el quocient de $\Delta V / \Delta P$. Calculeu el valor de κ_T per a tres punts diferents de la gràfica P - V . Compareu el vostre resultat amb el que s'obté de l'equació (8) per a un gas ideal.

Suposant que l'aire de l'interior del depòsit es comporta com un gas ideal, calculeu el nombre de moles n de l'aire que hi ha en el depòsit del dispositiu basant-vos en l'equació d'estat dels gasos ideals.

La llei de Boyle-Mariotte es pot expressar segons l'expressió (7). Trieu dues parelles de valors de pressions i volums de l'aire del depòsit i comproveu experimentalment si es verifica aquesta llei.

Comproveu si es verifica l'equació (6) per a l'aire a partir de les dades experimentals que heu obtingut per a κ_T , α i β . Utilitzeu els valors experimentals d' α i β obtinguts pels vostres companys en la pràctica de la verificació de les lleis de Gay-Lussac.

QÜESTIONS

1. Definiu què s'entén per fluid ideal en el context de la teoria cinètica dels gasos.
2. Expliqueu, a la vista dels vostres resultats experimentals, si l'aire del depòsit té o no el comportament d'un gas ideal.
3. Indiqueu les possibles fonts d'error en la realització d'aquest experiment.
4. Comenteu per a quin rang de pressions i temperatures, els gasos reals es comporten com un gas ideal i verifiquen la llei de Boyle-Mariotte.
5. Comenteu el significat que κ_T siga una funció d'estat. Segons els resultats obtinguts, depèn κ_T de la pressió i del volum?

T1B LLEIS DE CHARLES I GAY-LUSSAC:

DETERMINACIÓ DELS COEFICIENTS TERMOMECAÑICS D'UN GAS

OBJECTIUS

Comprovar les lleis de Charles i de Gay-Lussac dels gasos ideals.

Determinar experimentalment el coeficient de dilatació isobàric i el coeficient piezotèrmic de l'aire.

MATERIAL

Dispositiu per a comprovar les lleis de Charles i de Gay-Lussac, termòmetre, baròmetre, microones.

FONAMENT TEÒRIC

El principi zero de la termodinàmica indica que els paràmetres externs d'un sistema no són suficients per a especificar l'estat termodinàmic del sistema i que cal introduir un paràmetre intern al qual denominem *temperatura*.

Un sistema termodinàmic simple, com un gas confinat que té solament dos graus de llibertat, està determinat per les variables pressió, volum i temperatura (P , V , T). L'equació tèrmica d'estat del sistema, que proporciona tota la informació sobre les propietats tèrmiques, es pot expressar genèricament de la forma:

$$V = f(P, T) \quad (1)$$

També existeixen altres equacions que relacionen dues variables del sistema mentre que la tercera roman constant, i que subministren una informació parcial del comportament del sistema. Entre aquest tipus d'equacions per al gas ideal destaquen les lleis de Boyle-Mariotte, de Charles i de Gay-Lussac.

Quan en un sistema termodinàmic s'altera alguna de les variables que serveixen per a especificar-ne l'estat, aquesta variació afecta les altres variables d'estat. Si tenim un procés en què hi ha canvis en la pressió, ΔP , i en la temperatura, ΔT , donarà lloc a canvis en el volum, ΔV , i es verificarà que:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

De manera anàloga es poden escriure equacions similars per a P i T , considerant, respectivament, (V, T) i (V, P) com a variables independents. Hem de remarcar que les derivades parcials de l'equació (2) tenen un significat físic important, ja que ens permeten definir les velocitats de canvi d'unes variables respecte de les altres, que s'expressen

mitjançant els anomenats coeficients termomecànics del sistema. Per a sistemes hidroestàtics es defineixen de la forma:

- Coeficient de dilatació tèrmica, o de dilatació isobàrica, α , és la raó entre l'increment unitari del volum en funció de la temperatura, a pressió constant,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (3)$$

- Coeficient de compressibilitat isoterm, κ_T , és la raó, canviada de signe, de l'increment unitari del volum i l'increment de la pressió, quan roman constant la temperatura,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

Hem introduït el signe negatiu en l'equació (4) per a obtenir valors positius del coeficient de compressibilitat, ja que $\partial V / \partial P$ és negatiu.

- Coeficient piezotèrmic, β , és el quocient entre l'increment unitari de la pressió i l'increment de la temperatura, mentre que el volum es manté constant,

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

Aquests tres coeficients termomecànics estan relacionats de la forma:

$$\alpha = \beta \kappa_T P \quad (6)$$

La deducció de l'equació tèrmica d'estat es pot realitzar teòricament mitjançant una descripció microscòpica del sistema, utilitzant mètodes de la Teoria Cinètica o de la Mecànica Estadística, o bé de manera empírica a partir del mesurament dels coeficients tèrmics.

L'establiment de l'equació empírica dels gasos ideals es basa en els experiments realitzats per Robert Boyle i Edmé Mariotte en el segle XVII, per Jaques Charles en el segle XVIII i per Louis-Josep Gay-Lussac a principis del segle XIX.

Jaques Charles (1746-1823) va demostrar experimentalment al 1788 la llei d'expansió dels gasos, que diu:

“Mantenint constant la pressió, el volum d'una massa determinada d'un gas varia proporcionalment amb la seua temperatura”,

$$V = K_2 T \quad (P = \text{constant}) \quad (7)$$

Aquesta llei va ser publicada primer per Gay-Lussac a 1802, encara que feia referència a un treball no publicat de Jaques Charles, i a vegades se'l coneix com a primera llei de Gay-Lussac.

Per altre costat, Louis-Josep Gay-Lussac (1778-1850) va relacionar la pressió i la temperatura com a magnituds directament proporcional al 1802, amb el següent enunciat:

“Mantenint el volum constant, la pressió d’una quantitat donada d’un gas varia proporcionalment amb la temperatura”,

$$P = K_3 T \quad (V = \text{constant}) \quad (8)$$

aquesta equació es coneixen com la segona lleis de Gay-Lussac.

METODOLOGIA

El dispositiu per a la comprovació dels gasos ideals consta de dos recipients de vidre connectats entre si mitjançant un tub flexible en forma de U ple de mercuri (Hg). Cada recipient està unit a una regla graduada (en mm) i pot desplaçar-se al llarg d’aquesta. El recipient de l’esquerra consisteix en un tub connectat a una bola de vidre, que és on es troba el gas, aire en el nostre cas. La bola de vidre està submergida en un got, al qual se li pot afegir aigua calenta i variar la temperatura del gas. El recipient de la dreta consisteix en un depòsit obert de Hg que en desplaçar-se cap amunt o cap avall permet canviar la pressió i el volum del gas.

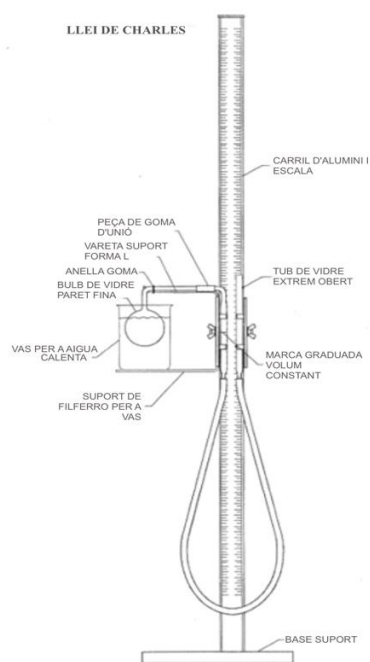


Figura 1. Dispositiu experimental per a comprovar les lleis de Charles i de Gay-Lussac

Hem de tenir en compte que amb aquest dispositiu no es pot obtenir directament la pressió del gas, sinó solament diferències de pressió. Per a obtenir la pressió del gas cal conèixer la pressió atmosfèrica, ja que la pressió del gas serà la pressió atmosfèrica més o menys la pressió deguda a la diferència d'altures H entre el nivell de Hg de les dues branques del dispositiu. La pressió atmosfèrica es mesura amb un baròmetre que es troba en el laboratori. Per a realitzar aquest mesurament, en primer lloc s'ha de comprovar que la punta de la part inferior del baròmetre toca lleugerament el mercuri; a continuació s'ha d'enrasar el menisc superior del mercuri amb el caragol superior metàl·lic, la pressió (en decímetres de Hg) es llegirà en l'escala de la dreta que coincideix amb el valor del zero del caragol. A aquesta pressió se li ha de restar la correcció corresponent a la temperatura (vegeu taula situada en la paret al costat del baròmetre).

D'altra banda, l'altura del mercuri en la branca esquerra del dispositiu ens informarà sobre les variacions de volum del gas. Per a calcular el volum del gas heu de mesurar el diàmetre mitjà de la bola de vidre (encara que el fabricant ha indicat un valor de 50 mm pot variar d'un dispositiu a un altre), estimar el diàmetre dels tubets fins de vidre en forma de T, i el diàmetre interior del depòsit de la branca esquerra (que coincideix amb el tub de la dreta) i que segons el fabricant té un diàmetre interior de 7,5 mm (measureu també aquesta magnitud, ja que pot variar).

Per a comprovar la llei de Charles, eq. (7), es construeix una corba isòbara, és a dir, s'obté experimentalment la relació entre el volum del gas amb la temperatura a pressió constant. Per a fer-ho es fixa una certa pressió del gas, que és originada per una diferència d'altures H (fixa, que nosaltres decidim) entre els dos nivells de Hg dels recipients, i es mesura el nivell inicial del volum del gas i la temperatura que té. A continuació s'escalfa l'aigua en el microones, s'introdueix en el recipient que envolta la bola de vidre i es deixa refredar. És convenient mesurar el volum inicial del gas a la temperatura més alta. A mesura que disminueix la temperatura s'ha de mesurar el volum de gas que es necessita per a mantenir la pressió constant. Això es fa pujant o baixant la branca de Hg de la dreta fins que la diferència d'altures entre les dues branques arribi al valor de la pressió elegit inicialment. El rang de temperatures serà aproximadament entre 60°C i 30°C.

Per a comprovar experimentalment la segona llei de Gay-Lussac, eq. (8), construïm una isocora, que consisteix a determinar parelles de valors pressió i temperatura mantenint el volum del gas constant. Per a fer aquests mesuraments tirem l'aigua calenta al got on està submergida la bola de cristall, i a mesura que es va refredant el gas, mesurem la diferència de pressió que es necessita per a mantenir el volum constant. Això s'aconsegueix pujant o baixant la branca de Hg de la dreta de manera que el nivell del Hg de la branca esquerra, que indica el volum del gas, es mantinga sempre a la mateixa altura.

Recomanem fer en primer lloc els mesuraments corresponents a la segona llei de Gay-Lussac a través de la isocora (volum constant), i en segon lloc, els mesuraments corresponents a la llei de Charles mitjançant mesuraments corresponents a la isòbara (pressió constant).

Tingueu en compte que heu d'obtenir els coeficients termomecànics a través de la derivada de les eq.(3) i (4), raó per la qual és convenient que realitzeu mesuraments per a dos valors pròxims en diverses zones de la isòbara i de la isocora.

Recordeu que heu de llevar el tap del tub obert quan feu els mesuraments, i mantindre-ho tancat en acabar.

RESULTATS

Feu un esquema del dispositiu experimental que esteu utilitzant, i assenyaieu clarament els mesuraments que realitzareu i la relació que tenen amb la llei de Charles i de la segona llei de Gay-Lussac.

Construïu una taula de dades amb els valors de la isòbara, volum i temperatura a pressió constant. Utilitzeu unitats del sistema internacional.

Comproveu gràficament que es verifica la llei de Charles. A partir del pendent d'aquesta recta, calculeu el coeficient de dilatació tèrmica, α , per a diverses temperatures. Per a determinar el pendent de la gràfica $V-T$ en un punt determinat, trieu dos punts sobre la isòbara prou pròxims, i considereu la derivada com el quocient de $\Delta V/\Delta T$. Compareu el vostre resultat d' α amb el que s'obté per a un gas ideal.

Realitzeu una taula amb els valors de la isocora, pressió i temperatura per a volum del gas constant.

Comproveu gràficament que es verifica la segona llei de Gay-Lussac. Calculeu, a partir de la representació gràfica, el coeficient piezotèrmic, β , per a diverses temperatures. Compareu el resultat de β amb el qual s'obtindria per a un gas ideal.

Calculeu els errors absoluts i relatius de les diferents magnituds.

A partir de la corba isòbara i la isocora, calculeu el nombre de moles del gas tancat en el depòsit utilitzant la llei de Clapeyron; són compatibles els dos valors? Quin considereu que és més exacte i per què?

QÜESTIONS

1. Escriviu la llei de Charles i la segona llei de Gay-Lussac en forma de derivades parcials, i juntament amb la llei de Boyle-Mariotte, dedueix l'equació de Clapeyron, que és l'equació d'estat dels gasos ideals.
2. Segons els resultats obtinguts es pot concloure que α i β depenen de la pressió i del volum?
3. Són necessàries determinacions dels coeficients termomecànics del gas a diferents temperatures? S'aparta el aire del comportament del gas ideal? Justifiqueu la resposta.
4. Deduïu la relació entre els coeficients termomecànics, eq. (6).

T2A DILATACIÓ TÈRMICA DE SÒLIDS

OBJECTIUS

Estudiar com varien les dimensions d'un sòlid quan canvia la seua temperatura.

Determinar el coeficient de dilatació lineal de diversos metalls.

MATERIAL

Tubs buits de diferents materials (alumini, llautó i coure), dilatòmetre, generador de vapor, termòmetre, manyoples.

FONAMENT TEÒRIC

En general, el volum dels cossos augmenta quan eleven la seua temperatura, si es manté constant la pressió exercida sobre ells. A escala microscòpica, la dilatació tèrmica dels sòlids suggereix un augment en la separació mitjana entre els seus àtoms i molècules constituents.

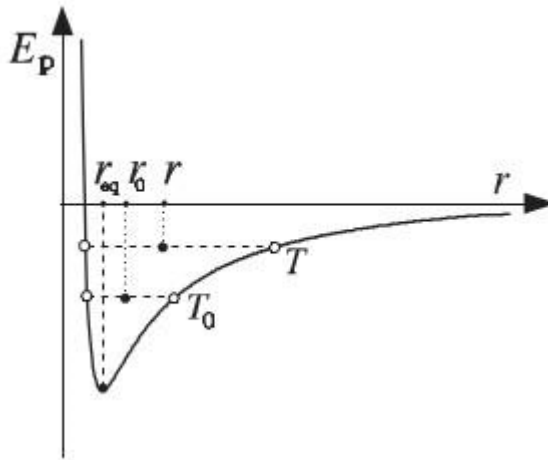


Figura 1. Energia potencial associada a dos àtoms adjacents en un sòlid

L'energia potencial, E_p , associada a dos àtoms contigus, expressada en funció de la seua separació r , es representa gràficament per una corba asimètrica (Figura 1) en la qual els segments horitzontals, corresponents a diferents temperatures del sòlid, indiquen els possibles valors de la separació interatòmica. Per a una energia de vibració donada, per exemple T_0 , la separació entre els àtoms canviarà periòdicament entre uns valors mínim i màxim de la distància i, en virtut de l'asimetria de la corba de l'energia potencial, la separació mitjana entre els àtoms (r_0) serà

més gran que la corresponent a l'equilibri (r_{eq}). Si la temperatura del cos augmenta (T), tindrà una energia de vibració més gran, i la separació mitjana entre els àtoms (r) serà encara més gran, cosa que implica la dilatació del sòlid a escala macroscòpica. Si la corba $E_p(r)$ representada en la figura 1 fóra simètrica, la separació mitjana entre els àtoms seria igual a la corresponent a l'equilibri independentment de l'amplitud de les vibracions dels àtoms, és a dir, de la seua temperatura, i no hi hauria dilatació.

Un aspecte interessant de l'estudi de la dilatació tèrmica és la connexió amb les propietats atòmiques i moleculars dels sòlids, ja que la dilatació tèrmica és una conseqüència de l'asimetria de la corba d'energia potencial característica de l'estat sòlid.

En un sistema termodinàmic governat per les variables pressió, volum i temperatura (P, V, T), es defineix el coeficient de dilatació tèrmica isobàrica, α , com la raó entre l'increment unitari del volum i l'increment de la temperatura, mantenint la pressió constant:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

Aquest coeficient α expressa la velocitat de canvi del volum d'un cos respecte de la temperatura.

A partir de l'equació (1) es pot obtenir el volum d'un sòlid en funció de la temperatura en què es troba, quan la pressió que s'hi exerceix es manté constant, i és donat per:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow V = V_0 e^{\alpha (T - T_0)} \quad (2)$$

en què V_0 és el volum del cos a la temperatura T_0 , i V el volum a la temperatura T .

En moltes situacions pràctiques podem simplificar l'equació (2) si es verifica que: (i) el procés és isobàric, (ii) el coeficient de dilatació és molt xicotet i es manté pràcticament constant i (iii) que la variació de volum siga prou xicoteta. En aquest cas tindrem:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Rightarrow V = V_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad (3)$$

En aquesta pràctica analitzarem com varia la longitud d'un tub buit en funció de la temperatura. En aquest cas es defineix el coeficient de dilatació lineal, α_L , de la forma:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

Amb les mateixes condicions enunciades anteriorment, es pot simplificar el càlcul de α_L , i obtindrem:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \Rightarrow L = L_0 (1 + \alpha_L \Delta T) \Rightarrow \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha_L \Delta T \quad (5)$$

en què L_0 és la longitud inicial del tub a la temperatura T_0 , L la longitud a la temperatura T , $\Delta L = L - L_0$ i $\Delta T = T - T_0$. α_L s'interpreta com l'augment unitari de longitud que experimenta una vareta quan la seua temperatura augmenta 1 K. En general, α_L depèn de la temperatura, encara que en un interval no molt gran de temperatures es pot considerar constant. L'expressió (5) permet obtenir experimentalment el valor del coeficient de dilatació lineal solament mesurant la longitud de la barra a una determinada temperatura i els seus increments de longitud en funció de la variació de la temperatura.

METODOLOGIA

El dispositiu experimental consisteix en un tub buit, de longitud inicial L_0 a la temperatura ambient T_0 , a través del qual circula vapor d'aigua procedent d'un generador de vapor.

ATENCIÓ: El generador de vapor NO s'ha d'obrir. En cas necessari contactar amb un professor o tècnic de laboratori.

El tub es manté subjecte per un dels extrems, mentre que l'extrem oposat es pot desplaçar lliurement i es connecta a un dilatòmetre de rellotge. El dilatòmetre consisteix en una barra fixa per un dels extrems i recolzada sobre un suport. Quan escalfem la vareta, augmenta la seua longitud, cosa que produeix un gir del topall al voltant del seu eix en el sentit de les agulles del rellotge; una agulla, solidària amb el topall, es desplaça sobre una escala, calibrada prèviament, i permet mesurar les variacions de longitud de la barra. Si per contra la temperatura del tub disminueix, el dilatòmetre girarà en sentit oposat a les agulles del rellotge.



Figura 2. Dispositiu experimental

Es coneix que 1 divisió del dilatòmetre equival a una distància de 0.01 mm. S'ha de tindre en compte que la longitud inicial del tub L_0 correspon a la temperatura a la qual posem a zero el dilatòmetre i comencem a realitzar les mesures.

L'experiment consisteix a escalfar el tub fins a la temperatura del vapor de l'aigua, i a mesura que es refreda el tub s'aniran registrant valors de la temperatura i de la longitud de la barra.

PRECAUCIÓ: NO toqueu el tub amb les mans, ja que pot estar calent. Useu les manyoples.

Per a la correcta realització de l'experiment cal tenir en compte el següent:

Comprovar que el tub està instal·lat correctament entre els connectors girant-lo durant uns segons per a provar que està ben connectat.

Comprovar que el generador de vapor té aigua fins a la meitat del cassó. No tapar ni doblegar el tub d'eixida del vapor o les mànegues de connexió.

Connectar una mànega del generador de vapor al tub i l'altra mànega del tub pròxim al dilatòmetre al desaigüe.

Connectar a la xarxa elèctrica la placa calefactora del generador de vapor i posar el nivell d'escalfament en 4. Deixar que passe, durant uns minuts, vapor d'aigua a través del tub fins que s'estabilitze la seua temperatura i es dilate al màxim.

Apagar la placa calefactora i desconnectar les dues mànegues que estan connectades al tub.

Introduir un termòmetre a l'interior del tub per l'extrem oposat al dilatòmetre. Posar l'indicador del dilatòmetre a zero i registrar la temperatura.

A mesura que es refreda el tub, a partir aproximadament de 70 °C, anoteu els valors de les parelles temperatura i marques del dilatòmetre. Es procedirà d'aquesta manera fins que la temperatura baixi fins a uns 30 °C.

Realitzeu aquest experiment per a les tres barres subministrades.

RESULTATS

Representeu gràficament ΔL en funció ΔT i comprova si hi ha una relació lineal entre totes dues magnituds. Utilitzeu un programa gràfic per a realitzar les representacions gràfiques.

A partir de l'equació (5), realitzeu la gràfica adequada per a obtenir el coeficient de dilatació lineal. Calculeu els seus errors, tant absolut com relatiu.

Realitzeu l'experiment per a tres tubs de diferent material.

Comproveu i discutiu com concorden els vostres resultats experimentals del coeficient de dilatació lineal amb els valors tabulats en la literatura per a cada material del tub.

QÜESTIONS

1. Expliqueu les possibles causes de l'error experimental del coeficient de dilatació lineal que heu obtingut.
2. Per què els mesuraments experimentals s'han realitzat durant el procés de refredament del tub i no durant l'escalfament?
3. Què creieu que passa amb el diàmetre interior del tub quan augmenta la temperatura: augmenta o disminueix de grandària?
4. Calculeu, a partir del coeficient de dilatació de l'acer, quant es dilatarà un pont d'acer de 40 m de longitud que està exposat a variacions de temperatura de 40 °C?
5. Enumereu dispositius i instruments que facen ús de la dilatació lineal de sòlids.
6. L'aproximació que α siga aproximadament constant, és igual de vàlida en tots els casos analitzats en aquest experiment?

T2B DILATACIÓ TÈRMICA DE LÍQUIDS

OBJECTIUS

Determinar el coeficient de dilatació cúbica d'un líquid.

MATERIAL

Matràs aforat graduat de 100 ml, calefactor elèctric, agitador magnètic, mosca magnètica, vas de precipitat, milipipeta, termòmetre-termoparell Delta HD 2328.0, lupa, aigua destil·lada, guants, pinces, líquids problema.

FONAMENT TEÒRIC

En general, el volum dels cossos augmenta quan s'eleva la seua temperatura si roman constant la pressió exercida sobre ells. A nivell microscòpic, la dilatació tèrmica dels sòlids/líquids suggereix un augment en la separació mitjana entre els seus àtoms i molècules constituents.

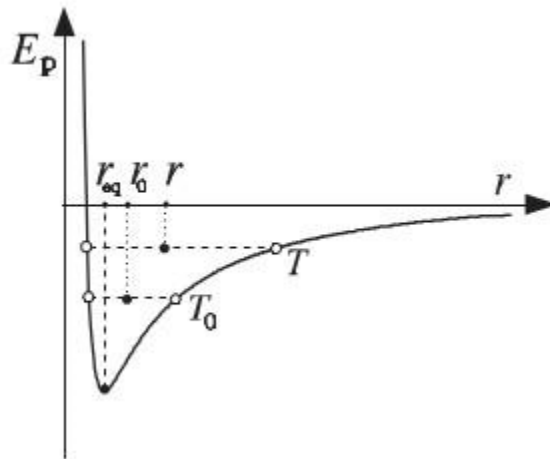


Figura 1. Energia potencial associada a dos àtoms adjacents en un sòlid/líquid

L'energia potencial, E_p , associada a dos àtoms contigus, expressada en funció de la seua separació r , està representada gràficament per una corba asimètrica (Figura 1) en la qual els segments horitzontals, corresponents a diferents temperatures del sòlid/líquid, indiquen els possibles valors de la separació interatòmica. Per a una energia de vibració donada, per exemple T_0 , la separació entre els àtoms canviarà periòdicament entre uns valors mínim i màxim de la distància i, en virtut de l'asimetria de la corba de l'energia potencial, la separació mitjana entre els àtoms (r_0) serà major que la corresponent a l'equilibri (r_{eq}). Si la temperatura del cos augmenta (T), tindrà una energia de

vibració major, i la separació mitjana entre els àtoms (r) serà encara més gran, cosa que implica la dilatació del sòlid/líquid a escala macroscòpica. Si la corba $E_p(r)$ representada en la figura 1 fóra simètrica, la separació mitjana entre els àtoms seria igual a la corresponent a l'equilibri independentment de l'amplitud de les vibracions dels àtoms, és a dir, de la seua temperatura, i no hi hauria dilatació.

Igual que els sòlids, els líquids augmenten de volum en augmentar la temperatura. No obstant això, com que la força d'interacció entre les molècules dels líquids és més petita que les que hi ha en un sòlid, el coeficient de dilatació volumètrica per als líquids és unes deu vegades més gran que el dels sòlids. Hem de notar que els líquids presenten una dilatació molt irregular, per la qual cosa, a diferència dels sòlids, no és possible considerar constant el coeficient de dilatació, excepte per a petits intervals de temperatura. D'altra banda, a l'hora d'estudiar la dilatació dels líquids cal avaluar la influència de l'augment de volum que experimenta el recipient que els conté.

El coeficient de dilatació cúbica dels líquids mesura el canvi relatiu de volum quan canvia la temperatura i la pressió es manté constant. En un sistema termodinàmic governat per les variables pressió, volum i temperatura (P, V, T), el coeficient de dilatació cúbica α és un dels coeficients termomecànics dels sistemes hidroestàtics (vegeu el guió de pràctiques de la dilatació de sòlids), i es defineix:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

Aquest coeficient α és una funció d'estat, és a dir, només depèn de la temperatura T i de la pressió, P , $\alpha = \alpha(T, P)$, i expressa la velocitat de canvi del volum d'un cos respecte de la temperatura.

Si es considera un procés a pressió constant, podem integrar l'eq.(1), i obtenir volum V en funció de la temperatura T ,

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow V = V_0 \exp[\bar{\alpha}(T - T_0)] \quad (2)$$

en què V_0 és el volum del cos a la temperatura T_0 , V el volum a la temperatura T i $\bar{\alpha}$ el coeficient de dilatació cúbica mitjà, a la pressió P , en l'interval de temperatures (T_0, T) .

En moltes situacions pràctiques, podem simplificar l'equació (2) si es verifica que: (i) el coeficient de dilatació és xicotet i roman pràcticament constant en l'interval de temperatures que estem considerant i (ii) que la variació de volum siga prou xicoteta ($|V - V_0| \ll V_0$).

L'eq. (2) també es pot escriure de la forma:

$$\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = \bar{\alpha}(T - T_0) \quad (3)$$

i si fem ús de l'aproximació $\ln(V/V_0) = \frac{V}{V_0} - 1$, obtenim que:

$$\Delta V = V - V_0 \approx \bar{\alpha}V_0(T - T_0) = \bar{\alpha}V_0\Delta T \quad (4)$$

Expressió que permet obtenir experimentalment el valor mitjà del coeficient de dilatació cúbica sense més que mesurar el volum d'un líquid a una determinada temperatura i les seues variacions de volum en funció de la variació de la temperatura.

METODOLOGIA

El dispositiu experimental (figura 2) està constituït per un matràs graduat de 100 ml en què s'introdueix el líquid problema del qual volem conèixer el coeficient de dilatació cúbica.



Figura 2. Material i muntatge de la pràctica

Aquest matràs s'enrasa amb el líquid problema fins a la primera marca que té al coll, que correspon amb un volum inicial de 100 cm^3 (o a qualsevol altra marca del matràs). En qualsevol cas, s'ha de conèixer el volum inicial del líquid en el matràs i la seua temperatura. Per a un correcte enrasat, la marca del matràs ha de quedar tangent a la part

inferior del menisc (pots ajudar-te abocant el líquid gota a gota amb la milipipeta i utilitzar la lupa). El matràs s'escalfa introduint-lo en un vas de precipitats ple d'aigua destil·lada, que al seu torn s'escalfa mitjançant un calefactor elèctric (posició HEATER 40 %). S'ha d'abocar prou quantitat d'aigua en el vas de precipitat perquè la major part del matràs que conté el líquid problema estiga submergit en l'aigua (incloent-hi la part del matràs per on pujarà el líquid en dilatar-se) i que així tinga una temperatura estable.

Per a garantir la uniformitat de la temperatura en el conjunt, l'aigua s'ha d'agitar constantment amb l'agitador magnètic en la posició MOTOR 300 RPM i utilitzar la mosca magnètica. La temperatura del líquid en el matràs es mesura utilitzant una sonda termoparell (DELTA OHM) molt fina a fi de no falsejar les mesures de volum del líquid.

Per a obtenir resultats més fiables, abans de començar a realitzar les mesures, s'ha de deixar transcórrer un cert temps per a aconseguir l'equilibri tèrmic dels diferents líquids.

Aquesta pràctica es realitzarà per a dos líquids problema: etanol i aigua destil·lada. En el cas d'etanol, s'efectuaran mesuraments des de la temperatura ambient fins a 45 °C. Quan el líquid problema siga aigua destil·lada, els mesuraments es faran fins a 60 °C.

Recordeu que per a poder aplicar l'equació (4) heu de conèixer el volum del líquid a la temperatura inicial.

RESULTATS

A partir de l'equació (4), realitzeu la gràfica adequada per a obtenir el coeficient de dilatació cúbic mitjà de l'alcohol i de l'aigua destil·lada. Estimeu els seus errors absolut i relatiu.

Comproveu i discutiu com concorden els vostres resultats experimentals del coeficient de dilatació cúbic mitjà amb els valors tabulats per a aquests dos líquids.

QÜESTIONS

1. En aquest experiment s'ha negligit la dilatació del matràs de vidre que conté el líquid problema. Expliqueu com cal modificar l'eq. (4) per a tenir en compte la dilatació del matràs. A partir de les dades tabulades del coeficient de dilatació cúbica mitjà del vidre, calculeu els nous coeficients de dilatació cúbica mitjans per a l'etanol i l'aigua destil·lada.
2. En l'equació (4) s'ha considerat que el coeficient de dilatació cúbica no depèn de la temperatura. Raoneu si aquesta aproximació és vàlida per a l'etanol i per a l'aigua destil·lada.

3. Calculeu per a l'aigua destil·lada el valor del coeficient de dilatació cúbica a la temperatura ambient i a 60°C i compara'l amb el valor mitjà obtingut en la pràctica.
4. Expliqueu la causa del diferent comportament del coeficient de dilatació cúbica dels dos líquids problema.
5. Per què creieu que els termòmetres basats en la dilatació d'un líquid es construeixen amb alcohol en comptes de construir-se amb aigua?
6. Comenteu raonadament l'efecte biològic que té la dilatació anòmala de l'aigua.

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 mescles.

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.

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 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, 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 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 $c_{\Pi} = C_{\Pi}/n$ 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 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 entès 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°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 ΔT 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 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?

T4 DETERMINACIÓ DE L'ENTALPIA DE VAPORITZACIÓ DE L'AIGUA

OBJECTIU

Verificar l'equació de Clausius-Clapeyron de la variació de la pressió del vapor de l'aigua amb la temperatura.

Determinació de l'entalpia de vaporització de l'aigua.

Obtenció de la temperatura d'ebullició de l'aigua a la pressió atmosfèrica.

MATERIAL

Vas de precipitat d'1 litre, tub d'assaig amb divisions de 0.1 ml, calefactor elèctric, agitador magnètic, termòmetre tipus termoparell, aigua destil·lada, aigua destil·lada bullida, gel, xeringa.

FONAMENT TEÒRIC

Quan una substància canvia el seu estat d'agregació, per exemple de líquid a vapor o de sòlid a líquid, diem que experimenta una transició de fases. La calor que és alliberada o absorbida durant aquesta transició, a temperatura i pressió constants, s'anomena entalpia de la transformació i està associat amb l'energia requerida perquè la substància faci el canvi de fase des d'un estat a un altre. Hem de destacar que els canvis de fase són processos on no augmenta la temperatura, ja que la calor subministrada s'inverteix totalment en el canvi de fase. En general, el concepte de transició de fases és més ampli que el simple canvi d'estat d'agregació, i inclou altres tipus de transformacions de la matèria, com per exemple entre diferents estats cristal·lins, de paramagnètic a ferromagnètic, o quan un metall passa de conducció òhmica a superconductor.

L'entalpia d'una transformació, ΔH , és la quantitat d'energia requerida per una substància per a canviar de fase. Si es produeix un canvi de sòlid a líquid parlarem d'entalpia de fusió i si el canvi es produeix d'estat líquid a gasós correspondrà a l'entalpia de vaporització, com és el cas que analitzarem en el laboratori per a l'aigua.

L'objectiu d'aquesta pràctica consisteix a determinar l'entalpia *molar* de vaporització de l'aigua, $\Delta \bar{H}_{\text{liquide} \rightarrow \text{vapor}}$, en un experiment on conviuen la fase líquida i de vapor. Per a agilitar la nomenclatura designarem l'entalpia *molar* de vaporització per $\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_{\text{liquid} \rightarrow \text{vapor}}$, la qual podem expressar com la diferència d'entalpia molar entre l'estat gasós i l'estat líquid, $\Delta \bar{H}_v = \bar{H}_{\text{vapor}} - \bar{H}_{\text{liquid}}$, i és la quantitat d'energia necessària per a evaporar un mol d'un determinat líquid. Hem de recalcar que en aquest procés de vaporització, l'energia en forma de calor s'inverteix en el canvi de fase i no en un augment de la temperatura. El científic escocès Joseph Black (1728-1799) va introduir

per primera vegada aquest concepte i el va anomenar calor latent, ja que en llatí “*latent*” vol dir amagat, i en aquella època no s’entenia molt bé el procés de canvi de fase en què no té lloc un canvi de temperatura malgrat afegir calor al sistema.

Un diagrama de fases és un gràfic que proporciona informació sobre les condicions de pressió i temperatura per a les quals una substància pot existir en qualsevol dels seus estats possibles, com es pot observar en la Fig.1 per a un element típic d’un sol component. Les línies contínues representen línies d’equilibri entre dues fases. Com en aquest experiment analitzarem la dependència de la pressió amb la temperatura en un sistema on hi ha líquid i vapor, ens fixarem en la línia blava que correspon a l’equilibri líquid –vapor; la temperatura d’aquesta línia d’equilibri s’anomena temperatura d’ebullició, T_e , de la substància a la pressió de treball. Els diagrames de fases permeten predir els canvis del punt de fusió, del punt d’ebullició i del punt de sublimació d’una substància que es produeixen a causa de variacions de la pressió externa.

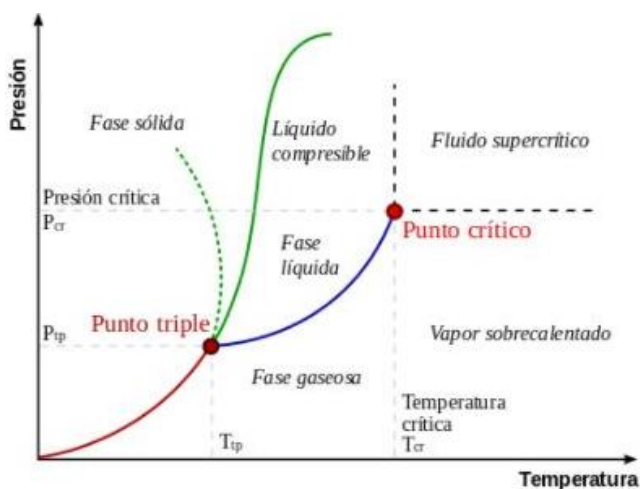


Fig.1. Model de diagrama de fases típic d’una substància d’un sol component en funció de la temperatura i la pressió. La línia roja mostra la línia d’equilibri de la interfase sòlid-gas. La línia verda mostra la forma habitual de l’equilibri en la interfase sòlid-líquid, mentre que la línia verda discontinua mostra el comportament anòmal per a l’aigua. La línia blava mostra la línia d’equilibri de la interfase líquid-gas

El propòsit d’aquest experiment és obtenir l’entalpia molar de vaporització $\Delta \bar{H}_v$ de l’aigua pura associada a la transició líquid-vapor basant-nos en l’equació de Clausius-Clapeyron. Suposant un comportament de gas ideal per al vapor d’aigua, i realitzant mesures de temperatura i volum en un sistema aïllat, podrem determinar la corba de pressió de vapor de l’aigua en funció de la temperatura, la qual cosa ens permetrà determinar l’entalpia de vaporització.

Si tenim un sistema tancat en el qual coexisteixen dues fases en equilibri, a les quals anomenarem α i β (aigua líquida i vapor d'aigua en el nostre experiment), es verifica que el potencial químic, μ , és el mateix en les dues fases del sistema, i només depèn de la pressió P i de la temperatura T :

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P) \quad (1)$$

L'equació de Clapeyron ens permet calcular el pendent de la línia d'equilibri de vaporització del diagrama de fases, dP/dT , per a valors de la pressió i la temperatura que es troben allunyats del punt triple i del punt crític (vegeu la Fig.1). Per a deduir aquesta equació, suposarem que fem un canvi infinitesimal de la pressió i la temperatura sobre la línia d'equilibri del diagrama de fases, la qual cosa produirà un canvi infinitesimal en l'energia lliure de Gibbs molar, \bar{G} , i si tenim en compte que en el nostre sistema només es pot produir treball mecànic a causa d'un canvi de volum, trobarem que:

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (2)$$

on \bar{V} és el volum molar i \bar{S} l'entropia molar del sistema.

Després d'un canvi infinitesimal dP i dT les dues fases segueixen en equilibri, i es verifica:

$$d\mu_{\alpha}(T, P) = d\mu_{\beta}(T, P) \quad (3)$$

i com el potencial químic coincideix amb l'energia lliure de Gibbs molar, \bar{G} , quan les dues fases coexisteixen, podem reemplaçar l'eq.(2) en l'eq.(3) i obtenim que:

$$\bar{V}_{\alpha}dP - \bar{S}_{\alpha}dT = \bar{V}_{\beta}dP - \bar{S}_{\beta}dT \quad (4)$$

si reagrupem els termes, tindrem:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha}}{\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha}} = \frac{\Delta\bar{S}_{\alpha\beta}}{\Delta\bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

on $\Delta\bar{S}_{\alpha\beta}$ i $\Delta\bar{V}_{\alpha\beta}$ són, respectivament, el canvi d'entropia molar i de volum molar en passar de la fase α a la fase β . Si tenim present la relació que hi ha entre l'entropia molar de canvi de fase i l'entalpia molar, $\Delta\bar{S} = \Delta\bar{H}/T$, podrem enunciar l'equació de Clapeyron de la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta\bar{H}_{\alpha\beta}}{T\Delta\bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (6)$$

En aquest experiment estem interessats a analitzar el procés de vaporització (v) d'un líquid, i l'equació de Clapeyron determina la variació pressió de vapor, P_v , del líquid amb la temperatura,

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{T \Delta \bar{V}_v} \quad (7)$$

és a dir, que relaciona el pendent de la línia d'equilibri de vaporització en un diagrama de fases amb l'entalpia de vaporització.

Si considerem que es tracta d'un procés de vaporització a baixes pressions, és lícit suposar que la fase vapor en la mescla es comporta com un gas ideal i que el volum molar del líquid és menyspreable comparat amb el volum molar del vapor:

$$\Delta \bar{V}_v \cong \bar{V}_v = \frac{RT}{P_v} \quad (8)$$

on R és la constant dels gasos ideals. Si apliquem aquestes dues aproximacions a l'eq.(7) de Clapeyron, obtenim l'equació de Clausius-Clapeyron per a la variació de la pressió del vapor amb la temperatura:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{P_v \Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (9)$$

Si suposem que l'entalpia de vaporització $\Delta \bar{H}_v$ és constant en l'interval de temperatures en les quals fem l'experiment, és possible obtenir una solució analítica de l'equació anterior, de la forma:

$$\ln P_v = - \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT} + C \quad (10)$$

on C és una constant d'integració.

Per a obtenir la constant C considerem que a la pressió atmosfèrica del laboratori P_0 la temperatura d'ebullició de l'aigua és T_{eb}^0 (que és la temperatura a la qual les fases líquida i gasosa coexisteixen a una certa pressió), i el resultat de l'equació de Clausius-Clapeyron serà de la forma:

$$\ln \frac{P_v}{P_0} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

D'aquesta forma obtenim un mètode simple per a determinar l'entalpia molar de vaporització, ja que la pressió de vapor de l'aigua es pot obtenir a través de mesures de temperatura i volum en un sistema aïllat, com veurem en la metodologia, suposant un comportament de gas ideal per al vapor.

A través d'una representació gràfica adequada de les variables de l'equació (11) és possible obtenir l'entalpia de vaporització i la temperatura d'ebullició a la pressió del laboratori.

METODOLOGIA

L'experiment que farem en el laboratori consisteix en un recinte tancat (tub d'assaig invertit) on hi ha un gas (aire) en contacte amb un líquid (aigua destil·lada bullida en el nostre cas) a una determinada temperatura T . En la figura 2 es mostra el dispositiu experimental que s'utilitzarà, juntament amb una ampliació del tub d'assaig graduat. La fase gasosa, que es troba a l'interior del tub d'assaig, consisteix en una quantitat fixa d'aire i una quantitat variable de vapor d'aigua, que varia amb la temperatura del sistema.

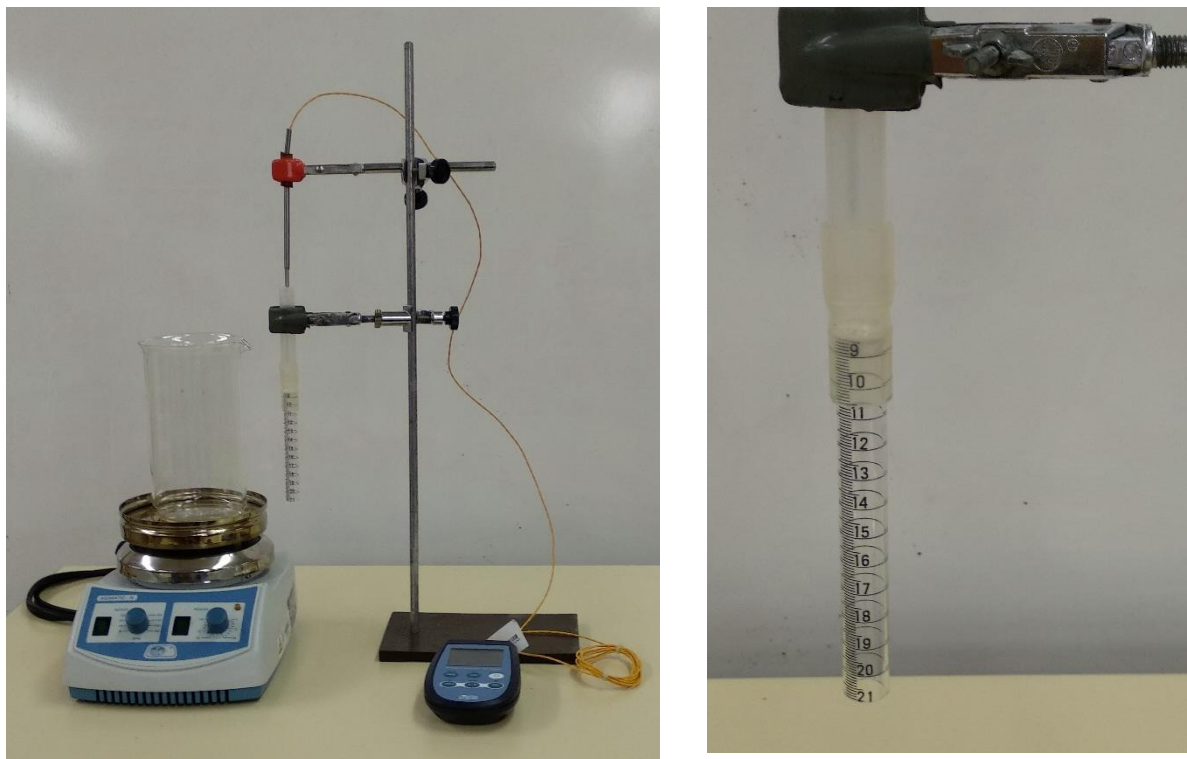


Fig.2. Dispositiu experimental que utilitzarem en la pràctica. Detall del tub d'assaig graduat, que s'introduirà dins del matràs, que tanca una quantitat fixa d'aire, i que permet mesurar el volum de gas en funció de la temperatura

Seguidament descriurem com mesurar el volum de la fase gasosa en funció de la temperatura, que ens permetrà obtenir la pressió de vapor de l'aigua, i després d'aplicar l'equació de Clausius-Clapeyron obtenir l'entalpia de vaporització.

En primer lloc s'ompli el got de precipitat amb aigua destil·lada i es col·loca sobre el calefactor apagat. A continuació, si introdueix aigua destil·lada bullida en el tub d'assaig fins aproximadament 2/3 del volum total, es tapa amb un dit l'extrem obert i s'inverteix, i es col·loca en aquesta posició dins del vas de precipitat, anant amb compte que el

tub d'assaig quede completament submergit dins de l'aigua. S'ha d'utilitzar aigua destil·lada bullida prèviament per a omplir el tub d'assaig amb la finalitat d'evitar les bombolles d'aire. D'aquesta manera en l'interior del tub d'assaig es forma una càmera amb una mescla gasosa d'aire i vapor d'aigua. Aïllem el vas de precipitat de l'exterior, per a garantir l'equilibri tèrmic, i el tapem amb una planxa de poliuretà, a través de la qual es fa passar un termoparell que permet mesurar la temperatura de l'aigua i de la mescla gasosa de l'interior del tub d'assaig. El termoparell s'ha de situar de manera que l'extrem lliure es trobe pròxim al tub d'assaig i cap a la meitat d'aquest.

S'encén el calefactor, al 40-50% de la seua potència màxima, fins que l'aigua arribe a una temperatura aproximada de 65°C. L'agitador ha d'estar activat a 200 rev/minut per a mantenir una distribució de temperatures homogènia en tot el sistema.

Precaució: Desconnectar el calefactor quan s'arribe a 65°C, ja que una temperatura major pot trencar el tub de vidre.

En aconseguir la temperatura de 65°C, es deté el calefactor, encara que l'agitador ha de romandre actuant en tot moment. Llavors l'aigua es refredarà per convecció tèrmica. Seguidament es faran mesures del volum V de la cambra gasosa de l'interior del tub d'assaig en funció de la temperatura T per a totes les divisions possibles de l'escala del tub, en un rang entre 65°C i 50°C. La mesura del volum del gas del tub d'assaig es fa per visualització directa del menisc de l'aigua a l'interior del tub d'assaig.

La pressió total P_{mescla} del sistema gasós de l'interior del tub d'assaig es considera aproximadament constant i igual a la pressió atmosfèrica, P_0 , en l'interval de temperatures utilitzat en aquest experiment, menyspreant el pes de la columna d'aigua del tub.

La pressió atmosfèrica es mesura amb un baròmetre de mercuri que està situat en el laboratori gran. Per a fer aquesta mesura en primer lloc s'ha de comprovar que la punta de la part inferior del baròmetre toca lleugerament el mercuri, a continuació, s'ha d'enrasar el menisc superior del mercuri amb el caragol superior metàl·lic, la pressió (en decímetres de Hg) es llegirà en l'escala de la dreta corresponent al valor del zero de la part superior del caragol. A aquesta pressió, s'hi ha de restar la correcció corresponent a la temperatura (vegeu la taula situada en la paret justament al costat del baròmetre).

El nostre sistema d'estudi, la mescla gasosa de l'interior del tub d'assaig consistent en un mescla d'aire i vapor d'aigua, verifica la llei de Dalton de les pressions parcials, que s'enuncia de la forma: "La pressió total d'una mescla, P_{mescla} , de gasos ideals inerts és la suma de les pressions parcials que cadascun dels gasos exerciria si estiguera sol, i ocupa tot el volum de la mescla a la mateixa temperatura". D'aquesta forma podrem escriure que:

$$P_{mescla} = P_{aire} + P_v \cong P_0 \quad (12)$$

i la pressió del vapor d'aigua, P_v , vindrà donada en funció de la pressió de l'aire, P_{aire} ,

$$P_v = P_0 - P_{aire} \quad (13)$$

Si suposem que l'aire es comporta com un gas ideal, per a una temperatura determinada T i volum V , trobem que:

$$P_{aire} = \frac{n_{aire}RT}{V} \quad (14)$$

sent n_{aire} nombre de mols d'aire. Per a calcular el nombre de mols d'aire tancat en el tub d'assaig, tenim en compte d'una banda que aquesta magnitud és constant, i que a $T_0 = 0^\circ\text{C}$ suposem que no hi ha vapor d'aigua, $P_v = 0$, i tota la mescla gasosa del tub d'assaig és aire, i ocupa un volum V_0 , és a dir,

$$n_{aire} = \frac{P_{aire}V_0}{RT_0} = \frac{P_0V_0}{RT_0} \quad (15)$$

com la quantitat d'aire en el tub d'assaig és constant, a partir de les eqs. (13)-(15) podem obtenir la pressió de vapor de l'aigua:

$$P_v = P_0 \left(1 - \frac{V_0 T}{T_0 V} \right) \quad (16)$$

en funció del volum V del tub d'assaig i de la temperatura T . Arribats a aquest punt, l'única cosa que ens falta per mesurar és el volum V_0 de l'aire a $T_0 = 0^\circ\text{C}$. Per a això, incorporem gel al vas de precipitat per a abaixar la temperatura de la mescla. S'ha d'anar amb compte de llevar aigua del vas amb la xeringa perquè no desborde en afegir el gel. D'altra banda és complicat abaixar la temperatura del tub fins a 0°C a causa de l'intercanvi calorífic amb l'exterior. Per això, s'ha de mesurar el volum del tub d'assaig per a temperatures menors de 10°C , abaixar aquesta temperatura el màxim possible, i avaluar els resultats obtinguts.

RESULTATS

A partir de les dades experimentals que has obtingut del volum i la temperatura de la mescla gasosa en el tub d'assaig, calcula la pressió de vapor de l'aigua en funció de la temperatura. Calcula l'error corresponent a través de la propagació d'errors.

Avalua l'error que s'ha comès en suposar que la pressió de vapor de l'aigua és nul·la a 0°C .

Representa gràficament la solució de l'equació de Clausius-Clapeyron de manera que et permeti obtenir gràficament l'entalpia de vaporització de l'aigua i la temperatura d'ebullició a la pressió atmosfèrica del laboratori. Calcula els errors absolut i relatiu.

Compara els resultats gràfics amb l'equació semiempírica d'Antoine que descriu la relació entre la pressió de vapor i la temperatura. Per a l'aigua pura en el rang de temperatura utilitzat en l'experiment, l'equació d'Antoine té la forma:

$$\ln P_v = 16.573 - \frac{3988.842}{T-39.47} \quad (17)$$

estant expressat la pressió en kPa i la temperatura en graus Kelvin.

Troba l'entalpia de vaporització i la temperatura d'ebullició de l'aigua a la pressió atmosfèrica a través de l'adequada representació gràfica de l'equació d'Antoine.

Compara l'entalpia de vaporització i la temperatura d'ebullició a pressió atmosfèrica obtinguda a través de les teues dades experimentals, a través de l'equació d'Antoine i de les dades reportades en la literatura.

QÜESTIONS

- 1.- Explica el significat físic del potencial químic d'una substància i de l'energia de Gibbs.
- 2.- Comenta les implicacions del comportament anòmal de l'aigua en el diagrama de fases.
- 3.- Exposar les característiques principals de l'equació de Clausius-Clapeyron.
- 4.- Indica les fonts possibles d'error que s'han comès en fer aquest experiment i d'on ve la contribució major a l'error total.
- 5.- Fes una taula de l'entalpia de vaporització de diferents substàncies.

T5 EXPERIÈNCIES DE DEMOSTRACIÓ DE TERMODINÀMICA

OBJECTIUS

Realitzar experiències senzilles qualitatives, i a través d'un procés d'investigació i consulta bibliogràfica, s'ha d'entendre i explicar el seu fonament físic. La idea és raonar els processos físics que tenen lloc i com explicar els fenòmens que observem.

La metodologia per a la realització d'aquests experiments serà la següent: en primer lloc, abans de realitzar l'experiment es raonarà el que penseu que succeirà; a continuació es realitza l'experiment, i, finalment, es comprova si les hipòtesis inicials són certes o no, explicant en qualsevol cas el que s'observa experimentalment.

TD1.- Anell de Gravesande



Comprovar si la bola metàl·lica passa per l'anell. Escalfeu la bola metàl·lica i observeu què succeeix. Feu el mateix amb una moneda que passa per una ranura.

TD2.- Ocellet bevedor



Banyeu el cap de l'ocellet amb aigua i introduïu el bec en un got ple d'aigua. Observeu què succeeix i expliqueu el fonament d'aquest joguet.

TD3.- Radiòmetre



Il·lumineu el radiòmetre amb la llanterna. Observeu què succeeix i expliqueu el seu funcionament.

TD4.- Variació de la pressió



Introduïu un got d'aigua en una campana de buit, i observeu la variació de temperatura d'ebullició amb la pressió. Un altre experiment consisteix a introduir un globus desunflat (lligat) dins de la campana i explicar el seu comportament.

TD5.- Volteja una llanda



Introduïu una mica d'aigua dins d'una llanda de refresc, i escalfeu-la fins que isca fum. Amb unes pinces, submergiu ràpidament la llanda, per la part del forat, dins d'un recipient amb aigua. Expliqueu què succeeix.

TD6.- Radiació de la calor: radiació infraroja



Tenim dos espills parabòlics un enfront de l'altre. Prop d'un d'ells hi ha una font emissora de llum, el filament de la qual està a 3000 K i es comporta com un cos negre, que emet radiació. Col·loquem papers de diferents colors en el focus de l'altre espill, què succeeix i per què?

A continuació, col·loqueu entre els espills diversos filtres: un d'alum potàssic (que absorbeix l'infraroig) i un altre filtre de gelatina (que absorbeix quasi tot l'espectre visible, però deixa passar l'infraroig). Quina part de l'espectre electromagnètic és responsable del fenomen que heu observat? Expliqueu les vostres conclusions.

TD7.- Conductivitat tèrmica



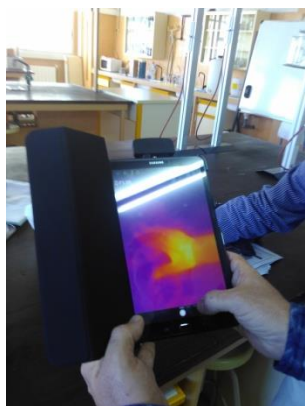
Escalfeu amb un encenedor un got amb aigua, de plàstic i poliespan, explica què observeu. Realitzeu el mateix experiment amb arena. Envolteu una llanda de refresc plena amb un tros de paper llis i poseu-ho damunt d'un encenedor, què succeeix? Cremeu un globus unflat amb aigua i sense. Què succeeix i per què?

TD8.- Introduïu un ou dur en una botella



Si tenim un ou dur que no passa per la boca d'una botella, què podríeu fer perquè l'ou hi entrara sense trencar-se? Podríeu traure l'ou sencer de dins de la botella?

TD9.- Experiments amb càmera termogràfica



Penseu i realitzeu diferents experiments de transmissió i dissipació de la calor utilitzant una càmera termogràfica.

TD10.- Termodinàmica del botijó



Expliqueu el funcionament del botijó i observeu-lo mitjançant una càmera termogràfica. Es disposa d'un botijó normal i un altre de vidrat.

TD11.- Motor de Stirling



Poseu en funcionament el motor de Stirling i estudeu el fonament teòric en què es basa.

TD12.- Tres espelmes a diferents altures



Enceneu les tres espelmes i tapeu la botella. Comproveu i expliqueu quina espelma s'apaga l'última i per què?

TD13.- Compressió adiabàtica



Analitzeu els processos termodinàmics que tenen lloc en una compressió adiabàtica i les seues conseqüències.

TD14.- Bus de Descartes tèrmic



Tenim una botella de vidre amb aigua on hi ha una pipeta graduada que flota. Escalfeu amb un assecador l'aire de la botella i observeu què succeeix. Expliqueu-ho. Tenim una altra botella de plàstic amb una pipeta graduada que flota, què succeirà quan pressioneu la botella

APÈNDIX I: DESCRIPCIÓ D'UN MULTÍMETRE

El multímetre és un dispositiu, essencial en un laboratori, que permet mesurar resistències, voltatges i intensitats de corrent en continu i en altern. En el cas de corrent altern es mesuren valors eficaços d'un senyal harmònic, que corresponen a $X_p/\sqrt{2}$, en què X_p és el valor del pic o màxim de la magnitud X . En la figura 1 es mostra la fotografia d'un multímetre estàndard en què es detalla la funció de cada part.



Figura 1.- Multímetre i les seues funcions

Utilització com a voltímetre

Per a mesurar la caiguda de tensió o diferència de potencial entre dos punts d'un circuit s'usa el multímetre en l'opció de voltímetre. Per a fer el mesurament hem de situar-lo en paral·lel amb l'element del qual vulguem mesurar el voltatge. S'han de connectar els terminals a les posicions indicades en el multímetre: "COM" i "V". Col·loca el selector en una posició sota l'indicatiu "V-" per a mesurar en corrent continu, i en el selector "V~" per a mesurar en corrent altern. Per a començar a mesurar tria sempre l'escala més gran. Connecta les terminals del multímetre a cada extrem de la resistència (connexió en paral·lel), de manera que el terminal que ix del "COM" contacte amb el punt més pròxim al born negatiu de la font. Anota el valor que indica la pantalla. Repeteix l'apartat anterior baixant gradualment d'escala sense arribar a utilitzar mai una escala inferior al valor de la tensió en la resistència. Tingues en compte que els valors numèrics de les diferents escales representen el valor màxim de voltatge que es pot mesurar en aquesta posició.

Utilització com a amperímetre

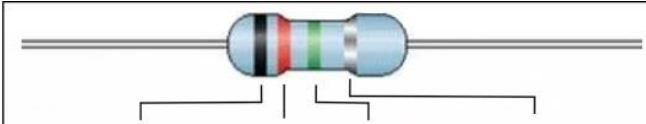
Per a mesurar la intensitat de corrent que circula través d'una resistència hem de mesurar col·locant el multímetre en sèrie amb la resistència, de manera que tota la intensitat que circula per la resistència passe també per l'amperímetre. Selecciona l'opció de mesurar intensitat amb el multímetre col·locant les seues terminals en les posicions: "COM" i "mA". Col·loca el selector sota l'indicatiu "A-" per a mesurar en corrent continu, i en el selector "A~" per a mesurar en corrent altern. Per a començar a mesurar tria sempre l'escala més gran. Obri el circuit del muntatge, per exemple, desconnectant de la resistència el cable unit al born negatiu de la font i connecta l'extrem lliure que ha quedat d'aquest cable al terminal del polímetre unit al "COM". Connecta l'altre terminal del multímetre a l'extrem lliure de la resistència; d'aquesta manera, l'amperímetre estarà col·locat en sèrie amb la resistència i circularà per ell just la intensitat de corrent que es vol mesurar. Anota el valor que indica la pantalla. Repeteix l'apartat anterior reduint cada vegada l'escala d'intensitat fins on siga possible. Tingues en compte que els valors numèrics de les diferents escales representen el valor màxim d'intensitat que es pot mesurar en aquesta posició.

Utilització com a òhmmetre

Per a mesurar el valor d'una resistència el multímetre es col·loca en paral·lel. Ens assegurarem que aquest element estiga desconnectat del circuit; en cas contrari obtindrem una mesura errònia i podrem malmetre l'aparell. Connecta els terminals del multímetre a les posicions indicades per a mesurar resistències: una terminal ha d'estar connectada en "COM" i l'altra en "V/ Ω ". El selector ha d'assenyalar la posició " Ω ". Els diferents valors numèrics sota l'indicatiu " Ω " representen les diferents escales, és a dir, el valor màxim de resistència que es pot mesurar en aquesta posició. Per a començar selecciona l'escala de 2M Ω . Toca ara amb els terminals del multímetre els extrems d'una de les resistències disponibles (que ha d'estar sense connectar a cap font) i anota el resultat que pots llegir en la pantalla. Anota la resolució de l'aparell i pren-la com una estimació de la incertesa de la mesura. Passa a continuació a una escala inferior amb més resolució i repeteix la mesura tantes vegades com siga necessari. Mai s'ha d'usar una escala menor que el valor de la resistència perquè correm el risc de danyar l'instrument.

APÈNDIX II: CODIFICACIÓ PER COLORS DE LES RESISTÈNCIES

Els valors de les resistències s'indiquen per un codi de color estàndard fixat per l'EIA (Electronic Industries Association). La primera i segona franja de la resistència indica la primera i la segona xifra del valor de la resistència, la tercera franja el valor multiplicador en potències de 10. L'última banda indica la tolerància o l'error en % del valor de la resistència.



Color	1ra. Banda	2da. Banda	3ra. Banda Multiplicador	Tolerancia %
Negro	0	0	x1	
Cafe	1	1	x10	
Rojo	2	2	x100	2%
Naranja	3	3	x1000	
Amarillo	4	4	x10000	
Verde	5	5	x100000	
Azul	6	6	x1000000	
Violeta	7	7	x10000000	
Gris	8	8	x100000000	
Blanco	9	9	x1000000000	
Circuitos Básicos				Dorado 5%
				Plata 10%

Figura 2. Codi de colors per a les resistències