

Calorimetria diferencial de flux: la transició de fase sòlid-líquid de l'aigua

Marc Bou, Carme Calles i Albert Cirera*

Introducció

Una de les branques fonamentals de la física és la termodinàmica. Els estudiants universitaris són introduïts generalment a aquesta matèria després d'haver estudiat Mecànica Clàssica i Electromagnetisme. A la termodinàmica, els estudiants es troben magnituds físiques que no han estat considerades en d'altres disciplines de la física. Cadascuna d'aquestes noves magnituds està directament relacionada amb una de les lleis en les que es fonamenta la termodinàmica. És a dir: la definició de la temperatura es basa en el concepte d'equilibri tèrmic junt amb el principi zero. La introducció del primer principi porta a un tipus de transferència d'energia que no és ni mecànica ni elèctrica: és el concepte de calor, i finalment, el segon principi, permet definir l'entitat termodinàmica potser més obscura: l'entropia.

Generalment la termodinàmica es presenta com una ciència empírica, això vol dir que està fonamentada en lleis que no poden ser demostrades. Més ben dit, aquestes lleis s'infereixen dels experiments i la seva validesa és provada pel fet que fins ara no s'ha trobat cap sistema real que vioii aquestes lleis.

En aquest punt, sorgeix la següent qüestió: *com es poden obtenir experimentalment aquestes magnituds?* El principal objectiu d'aquest article és donar una resposta a aquesta qüestió i presentar un dispositiu senzill i econòmic capaç d'obtenir la temperatura, la calor latent i el canvi de la calor específica en una transició de fase de primer ordre.

Al laboratori de termodinàmica per a estudiants de la Universitat de Barcelona s'ha implementat una experiència basada en un sistema calorimètric controlat per ordinador. L'objectiu de l'experiència és doble. Per una banda, l'estudiant treballa amb tècniques de calorimetria diferencial de flux que probablement trobarà en la major part dels laboratoris, ja sigui a la indústria o en centres de recerca. Per altra banda, es familiaritza en la vessant experimental d'alguns dels conceptes relacionats amb les transicions de fase que ha vist a les classes teòriques, tals com la calor latent, la calor específica i la metaestabilitat.

*Marc Bou (Barcelona, 1972), Carme Calles (Barcelona, 1973) i Albert Cirera (Barcelona, 1974) són estudiants de segon cicle de Física de la Universitat de Barcelona.

L'article està organitzat de la següent manera: un breu estudi del funcionament dels calorímetres diferencials és presentat a la secció següent. Els detalls experimentals i el tractament de les dades es donen a la secció "Detalls experimentals". La secció "Calibratge" tracta del calibratge del calorímetre. Un exemple d'utilització, la congelació de l'aigua, és mostrat a la secció "Exemple d'ús". Per últim resumim els punts més rellevants.

Funcionament bàsic dels calorímetres diferencials

La base del funcionament d'un calorímetre diferencial consisteix en la mesura de la diferència de temperatura entre la mostra a estudiar S i una referència inert R . Quan la temperatura del bloc calorimètric està canviant contínuament, el calorímetre s'anomena calorímetre diferencial de flux (*differential scanning calorimeter*, DSC). En comparació amb altres tècniques d'anàlisi tèrmica diferencial, els DSC són fàcils d'utilitzar, proporcionen una ràpida mesura i donen resultats acurats (Buddhi, Sawhney, Sehgal, Bansal, 1987).

Es pot fer una descripció relativament senzilla del funcionament d'un DSC assumint que el ritme del flux de calor entre dos punts és proporcional a la diferència de temperatura entre aquests punts (lleis d'Ohm tèrmica). Un esquema d'un DSC típic, mostrant els corrents tèrmics més rellevants, és presentat a la figura 1. Un estudi exhaustiu sobre calorimetria es pot trobar al llibre de W. Hemminger i G. Höhne (Hemminger, Höhne, 1984); en aquesta secció exposem un tractament simple basat en (Baxter, 1969). En aquesta descripció suposem que el ritme d'escalfament/refredament és constant. De tota manera, recentment s'ha mostrat (Ortín, 1996) que en primer ordre d'aproximació tots els resultats encara són vàlids si el ritme d'escalfament/refredament no és constant, però canvia suaument amb el temps.

Escalfar o refredar el calorímetre a un ritme $\dot{T}_0 (= dT/dt)$ provoca una evolució temporal de les temperatures del bloc calorimètric T_0 , de la mostra, T_S , i de la referència, T_R . Si es dona una reacció tèrmica a la mostra, que provoca una variació de la seva entalpia al ritme de dh/dt , les equacions de balanç tèrmic per a la

mostra i la referència (inert) són:

$$\frac{dh}{dt} = C_S \frac{dT_S}{dt} + \frac{T_S - T_0}{R_S} \quad (1)$$

$$0 = C_R \frac{dT_R}{dt} + \frac{T_R - T_0}{R_R} \quad (2)$$

on C_S i C_R són les capacitats calorífiques de la mostra i la referència respectivament. R_S i R_R són les resistències tèrmiques entre la mostra i el bloc i entre la referència i el bloc, respectivament.

Restant l'equació (2) de la (1) i admetent, per simplicitat, que $R_S \sim R_R \sim R$,

$$\frac{dh}{dt} = C_S \frac{dT_S}{dt} - C_R \frac{dT_R}{dt} + \frac{T_S(t) - T_R(t)}{R} \quad (3)$$

En el cas que els ritmes d'escalfament/refredament són moderats:

$$\frac{dT_S}{dt} \simeq \frac{dT_R}{dt} \simeq \dot{T}_0 \quad (4)$$

la qual cosa porta a:

$$\Delta T = T_S(t) - T_R(t) = R \left[\frac{dh}{dt} + (C_R - C_S) \dot{T}_0 \right] \quad (5)$$

El senyal elèctric del calorímetre, Y , és proporcional a la diferència de temperatura entre la mostra i la referència. Tenint en compte que és usual utilitzar voltatges negatius quan les reaccions són exotèrmiques ($T_S > T_R$), aleshores:

$$Y = B(-\Delta T) \quad (6)$$

d'on s'obté la següent expressió pel senyal calorimètric:

$$Y(t) = S \left[-\frac{dh}{dt} + (C_S - C_R) \dot{T}_0 \right] \quad (7)$$

amb $S = BR$, la sensibilitat del calorímetre, és una quantitat positiva.

Els avantatges de l'estratègia diferencial es mostren clarament en aquesta equació: la deriva en el senyal calorimètric associada amb \dot{T}_0 és minimitzada pel fet que el flux de calor de la referència és sostret del de la mostra, i per tant la quantitat desitjada dh/dt és la major contribució al senyal calorimètric.

Val la pena detallar la informació que podem deduir de l'equació (7):

(i) En absència de cap reacció ($dh/dt = 0$), el senyal calorimètric és proporcional al producte entre el ritme d'escalfament/refredament, i la diferència de la calor específica entre la mostra i la referència. En conseqüència, per a una mostra que està experimentant una transició de fase és possible obtenir la variació de la calor específica entre les dues fases fent una simple comparació

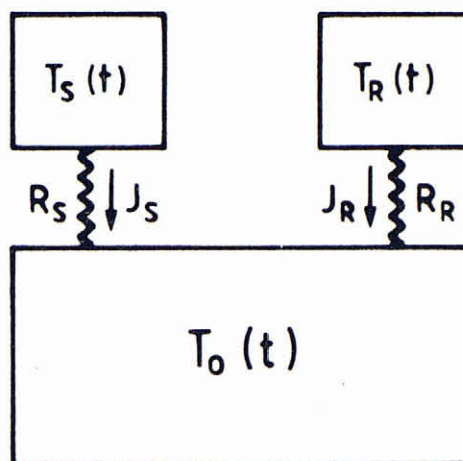


Figura 1: Esbós d'un típic calorímetre diferencial de flux

de la línia de base abans (Y^I) i després (Y^{II}) de la transició (Ortín, 1996):

$$\frac{Y^{II} - Y^I}{S \dot{T}_0} = C_S^I - C_S^{II} \equiv \Delta C_p \quad (8)$$

a condició que S i C_R no canviïn apreciablement en l'interval de temperatura considerat.

(ii) El canvi d'entalpia en la transició de fase (ΔH) s'obté integrant dh/dt sobre un interval de temps suficientment gran com perquè el calorímetre retorni al seu estat inicial després de tenir lloc la transició de fase:

$$\Delta H = \int_{t_1}^{t_2} \left[-\frac{Y}{S} + (C_S - C_R) \dot{T}_0 \right] dt \quad (9)$$

A la pràctica, les propietats termodinàmiques de la mostra i de la referència necessàriament difereixen ($C_S \neq C_R$) i la línia de base es desplaça del 'zero elèctric' una quantitat $(C_S - C_R) \dot{T}_0$. Per aquesta raó, si volem obtenir el valor correcte del canvi d'entalpia, el senyal calorimètric Y/S ha de ser corregit de la línia de base. Generalment, la correcció de la línia de base pot esdevenir complicada (Hemminger i Höhne, 1984; Ortín, 1996); no obstant això, quan $C_S - C_R$ no té una dependència important amb la temperatura i per ritmes constants d'escalfament/refredament, la línia de base és quasi horitzontal, i un simple desplaçament del termograma que porti la línia de base calorimètrica al 'zero elèctric' pot ésser una correcció adequada.

Detalls experimentals

El calorímetre

El disseny ha estat millorat respecte els calorímetres habituals, de manera que proporciona una major sensibilitat (vegeu figura 6) i la geometria ha estat perfeccionada de manera que el calorímetre és més fàcil de manipular. La figura 2 mostra les seccions frontal (a) i superior (b)

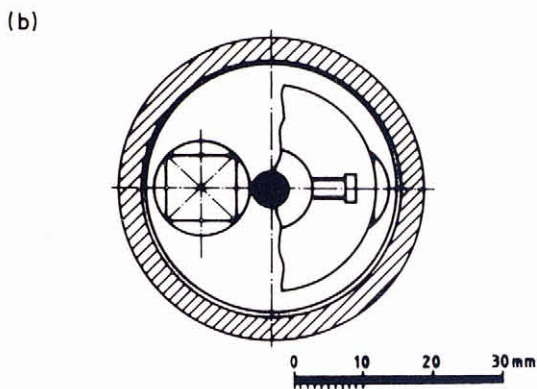
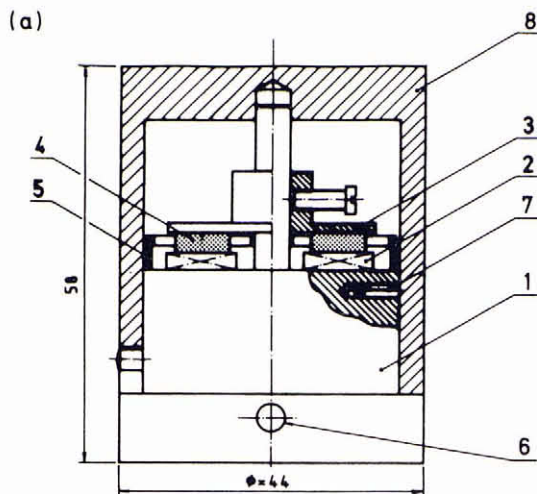


Figura 2: Seccions frontal (a) i superior (b) del calorímetre: (1) bloc de coure, (2) detectors termoeleèctrics, (3) disc de coure, (4) peces tèrmicament aïllants, (5) funda de plàstic, (6) sortida de connexions, (7) sonda termomètrica Pt-100 i (8) tapa de coure

del calorímetre. El bloc del calorímetre (1) està construït sobre un cilindre de coure. Dos detectors (2), connectats en diferencial, estan situats sobre aquest bloc de coure inert. Per assegurar un bon contacte tèrmic, els detectors estan units al bloc amb una pasta de silicona conductora (ARISTON PS-020/1). Els detectors són bateries de termoparells (Melcor FCO.45-66-05 L) fetes d'unions p-n de Bi_2Te_3 (66 parells d'unions sobre una superfície de $11 \times 11 \text{ mm}^2$). La mostra i la referència inert (que per major claredat no apareixen en la figura) poden ser directament col·locades una sobre cada detector. Es mantenen al seu lloc gràcies al pes d'un disc de coure (3) que empeny dues peces toves tèrmicament isolants (4). Tots els fils elèctrics estan protegits per una coberta de plàstic (5) i surten del calorímetre a través d'un petit orifici (6). La sonda de temperatura del calorímetre consisteix en una resistència de platí del tipus Pt-100 (7), encastada en el bloc de coure just sota un dels detectors. Per minimitzar la convecció d'aire dins del calorímetre, tot el muntatge està cobert per un encapsulat de coure (8) que es cargola al bloc calorimètric. El calorímetre

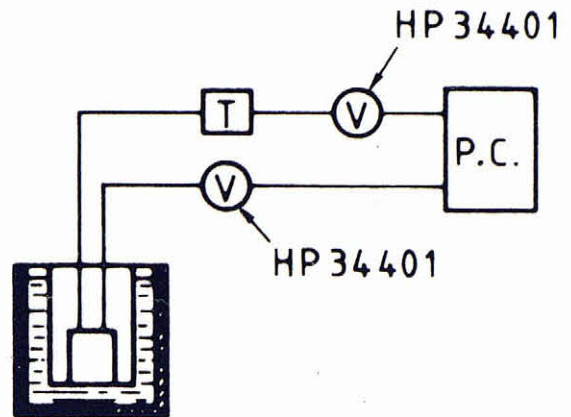


Figura 3: Diagrama del muntatge experimental en funcionament habitual

pot operar en un rang de temperatures des de $-190 \text{ }^\circ\text{C}$ fins a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. El límit inferior ve determinat pel criòstat utilitzat, mentre que el límit superior ve imposat per les característiques pròpies dels detectors.

Muntatge experimental

La figura 3 mostra l'esquema del muntatge experimental. El senyal calorimètric es llegeix mitjançant un multímetre (HP-34401A), que està connectat via GPIB amb un PC que està equipat amb una tarja GPIB (Keithley-Metrabyte). La temperatura es llegeix amb un termòmetre digital (Dessin Instruments) que converteix la resistència de la Pt-100 a graus centígrads. Aquest termòmetre dóna un senyal analògic ($5 \text{ mV}/^\circ\text{C}$) que és introduït a un segon multímetre (HP-34401A), també connectat a l'ordinador via GPIB. Encara que el termòmetre digital no és estrictament necessari (la resistència de la Pt-100 pot ser directament mesurada amb el multímetre), resulta molt convenient per l'experimentador disposar d'una lectura clara de la sonda de temperatura. L'ordinador enregistra el voltatge i la temperatura amb una freqüència de $0,5 \text{ Hz}$, i mostra una representació del senyal elèctric (Y) enfront de T en el monitor. L'enregistrament de dades (temps, temperatura i voltatge) es fa en un fitxer que emmagatzemem en un disc. El sistema de refredament és molt senzill. El calorímetre s'introdueix en una caixa de poliestiré (nosaltres utilitzem una caixa de gelats) que a la vegada s'introdueix en una segona caixa de poliestiré, suficientment ampla que conté nitrogen líquid. El preu del muntatge experimental està per sota les 400.000 pta. Cal dir que aquest és inferior al preu d'un DSC comercial en un ordre de magnitud.

Tractament de dades

Un programa en *Quick Basic* ens permet tractar les dades enregistrades de la següent forma:

(i) Primer, es calcula el ritme d'escalfament/refredament (\dot{T}_0) per a cada temperatura T , mitjançant

derivació numèrica.

(ii) Obtenim el termograma dQ/dT dividint el senyal elèctric corresponent a cada T per \dot{T}_0 i pel valor de la sensibilitat a aquesta temperatura. Prèviament s'ha obtingut el valor de la sensibilitat tal i com s'explica en la secció següent.

(iii) Fins aquest punt, qualsevol canvi en la calor específica de la mostra es pot veure en el gràfic del termograma en front de T , degudament magnificat.

(iv) Sempre que el canvi en la calor específica sigui petit comparat amb el valor del pic calorimètric, s'aplica el següent procediment per corregir la línia de base: s'ajusta una recta utilitzant les dades de les regions on la línia de base és pràcticament una línia recta (és a dir, per temperatures inferiors i superiors al pic calorimètric). El valor donat per aquesta correcció a cada temperatura és restat de dQ/dT .

(v) El total de la calor bescanviada ΔH s'obté finalment per integració numèrica (Simpson) del termograma corregit. Aquesta integral s'efectua en l'interval de temperatura sobre el que apareix el pic calorimètric.

Calibratge

La primera operació a realitzar és el calibratge. Per calibrar, es dissipa de forma continuada una quantitat coneguda de potència tèrmica (flux de calor per unitat de temps), $\dot{q}_{coneguda}$ dins del calorímetre, i es mesura el senyal elèctric de sortida en arribar al règim estacionari (V_{ss}). La sensibilitat S ve donada per l'expressió:

$$S = \frac{V_{ss}}{\dot{q}_{coneguda}} \quad (10)$$

Per a efectuar el calibratge, es modifica lleugerament el muntatge experimental, tal i com mostra la figura 4. La calor es dissipa per efecte Joule a través d'una resistència (100 Ω) encastada dins d'un petit bloc de coure (8 x 8 x 4 mm³) que es col·loca sobre un dels dos detectors. A l'altre detector posem un bloc de coure similar. Aquesta resistència s'alimenta amb una font d'alimentació (HP-E3610A) i el corrent es mesura utilitzant el mateix multímetre (HP-34401A) que llegeix la temperatura en l'operació normal.

Degut a la naturalesa semiconductora dels detectors, la sensibilitat del calorímetre canvia amb la temperatura, i, en conseqüència, cal dur a terme el calibratge a diferents temperatures dins el rang d'operació. La figura 5 mostra una corba típica obtinguda a una temperatura de -189 °C (a) i a temperatura ambient ($T=20$ °C) (b). El voltatge fou de 2,50 V i el corrent de 22,719 mA i 23,955 mA, respectivament.

Els valors obtinguts per a la sensibilitat a diferents temperatures es mostren a la figura 6. Les dades s'ajusten a la següent paràbola:

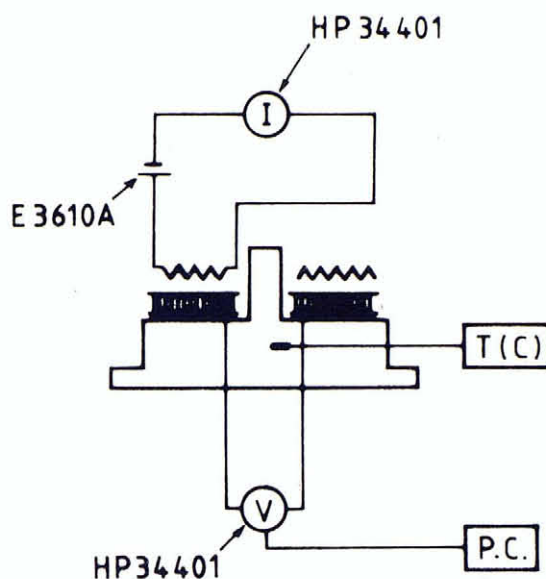


Figura 4: Diagrama del muntatge experimental pel calibratge

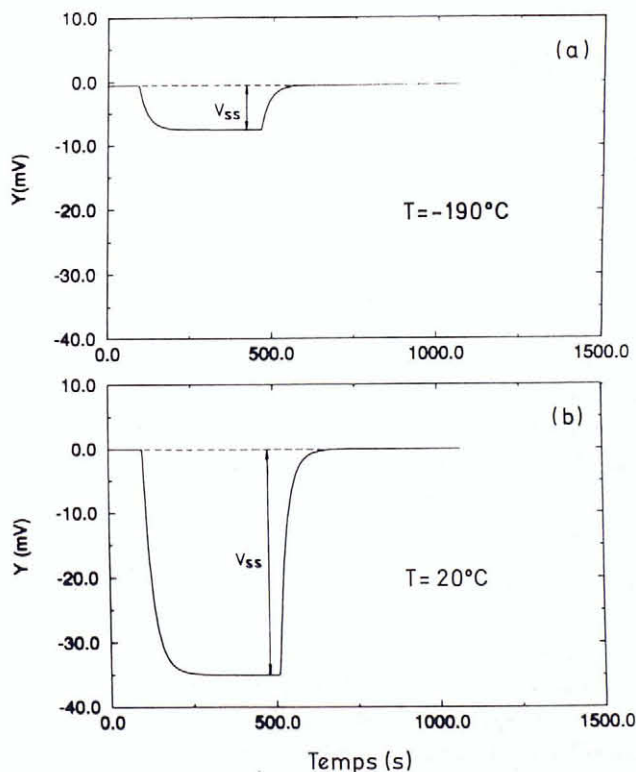


Figura 5: Termogrames típics de calibratge que mostren el senyal calorimètric Y en funció del temps. La corba (a) ha estat obtinguda a $T = -190$ °C i la (b) a temperatura ambient ($T = 20$ °C)

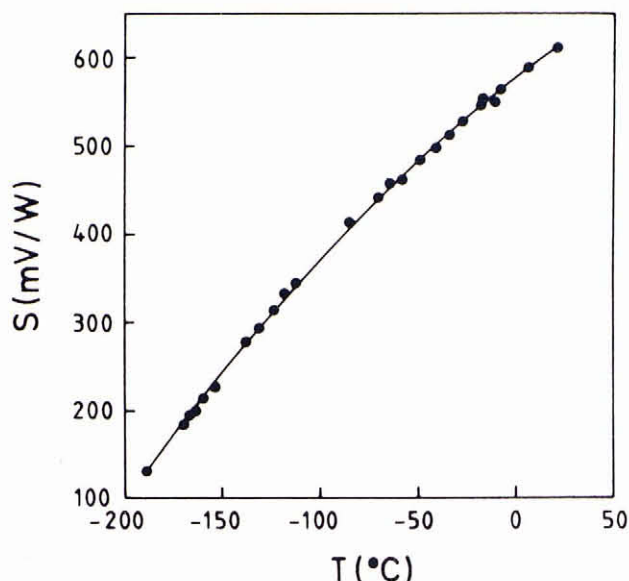


Figura 6: Sensibilitat en funció de la temperatura. La línia contínua és una aproximació parabòlica de les dades

$$S(\text{mV W}^{-1}) = -3,34 \cdot 10^{-3} T^2 + 1,74 T + 578,4$$

(T en °C)

la qual ha estat dibuixada a la figura 6. És interessant remarcar que s'han obtingut valors de la sensibilitat al voltant de 600 mV W^{-1} a temperatura ambient. Aquest valor és unes quaranta vegades més gran que la sensibilitat d'un DSC convencional.

Exemple d'ús: congelació de l'aigua

Com a exemple d'ús en el laboratori, hem elegit una de les transicions de fase més comunes a la natura: la transició sòlid-líquid de l'aigua. Aquesta transició és àmpliament tractada en els cursos teòrics de termodinàmica. A més d'això, és interessant remarcar que les propietats de l'aigua són encara objecte d'interès en la física de matèria condensada (Pooles, Sciortino, Grande, 1994).

S'omple amb unes gotes d'aigua destil·lada una petita cassoleta paral·lelepípedica de $11 \times 11 \times 4 \text{ mm}^3$ de coure. Aquest contenidor està situat sobre un dels sensors i un segon contenidor buit està situat sobre l'altre sensor. La massa d'aigua que habitualment col·loquem és d'uns 50 mg.

La figura 7 mostra un exemple típic d'un termograma obtingut en un procés de refredament per a una massa de 0,038 g. A l'ampliació podem veure la discontinuïtat a la línia de base calorimètrica en la transició. Aquesta discontinuïtat ens permet calcular el canvi de calor específica entre les fases líquida i sòlida.

Val la pena fer notar que la transició no es dona a 0 °C : per aquest cas concret, l'aigua líquida roman

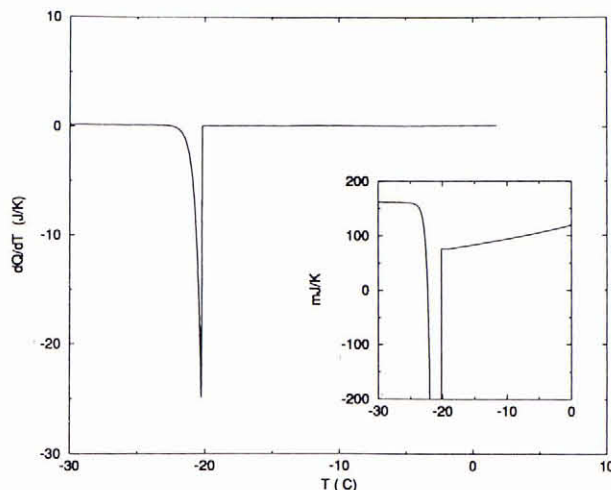


Figura 7: Termograma típic obtingut en la congelació de l'aigua. El requadre interior mostra una ampliació de la corba on s'observa clarament la discontinuïtat en la línia de base, associada al canvi de calor específica

metaestable fins els -21 °C . Aquest ampli subrefredament pot ser degut a la tensió superficial associada a la petita mida del contenidor, a la lentitud de refredament del calorímetre, i a possibles impureses de l'aigua.

La integració numèrica del termograma ens dona el valor de la calor latent ΔH en la transició. Els valors obtinguts en diferents repeticions de l'experiment estan a la taula I, junt amb la mesura de l'increment de calor específica ΔC_p . Experimentalment, l'increment de calor específica en la transició no mostra cap dependència amb la temperatura de transició, però s'observa una lleu disminució de la calor latent quan la temperatura de tran-

Taula I. Massa $m(\text{g})$, temperatura de transició $T(\text{°C})$, calor latent $\Delta H(\text{Jg}^{-1})$ i canvi de calor específica $\Delta C_p(\text{Jg}^{-1} \text{°C}^{-1})$ per a diferents mesures calorimètriques durant la congelació de l'aigua

Procés	$m(\text{g})$	T	ΔH	ΔC_p
1	0,038	-20,3	-288	-2,3
2	0,047	-17,9	-300	-2,3
3	0,065	-17,4	-287	-2,3
4	0,065	-16,5	-295	-2,6
5	0,057	-14,1	-298	-2,4
6	0,084	-17,7	-294	-2,4
7	0,080	-14,0	-329	-2,6
8	0,082	-15,1	-314	-2,4
9	0,071	-16,4	-309	-2,2

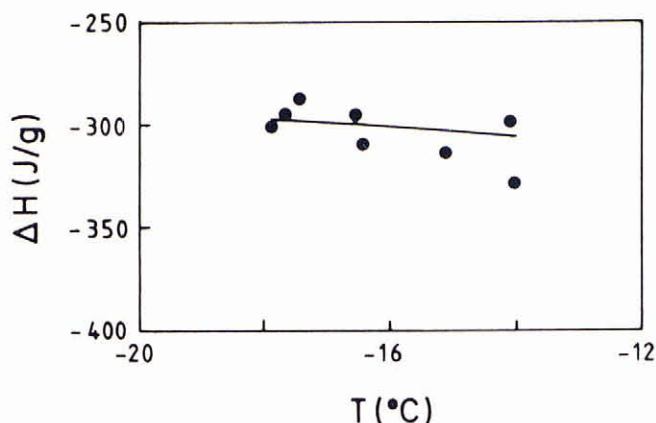


Figura 8: Calor latent mesurada en funció de la temperatura de transició. La línia contínua és una representació de la dependència amb la temperatura predita: $\Delta H(T) = \Delta H(T_e) + \Delta C_p(T - T_e)$ amb $\Delta H(T_e) = -336 \text{ Jg}^{-1}$ i $\Delta C_p = -2,17 \text{ Jg}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$

sició decreix.

És instructiu comparar les dades de la taula I amb els valors donats a la literatura per ΔH i ΔC_p (Zemansky, Dittman, 1981). Negligint la dependència amb la temperatura de la calor específica $C_p^{aigua} = 4,18 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ i $C_p^{gel} = 2,01 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, que dona un canvi de calor específica de $\Delta C_p = -2,17 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Aquest valor està en concordança amb el valor mig de $-2,3 \pm 0,2 \text{ J g}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, obtingut de les dades de la taula I.

Per a ΔH , cal tenir en compte que les transicions no es donen a $T = 0^\circ\text{C}$. La dependència amb la tempera-

tura de la calor latent és:

$$\Delta H(T) = \Delta H(T_e) + \Delta C_p(T - T_e) \quad (11)$$

De nou, hem negligit la dependència amb la temperatura de ΔC_p i la calor latent a $T_e = 0^\circ\text{C}$, $\Delta H(T_e)$, s'ha pres -336 J g^{-1} .

A la figura 8 hem dibuixat la gràfica dels valors obtinguts segons la taula I junt amb ΔH donat per l'equació 11 (línia contínua). Hi ha una bona concordança entre els valors mesurats i els predits, essent del 7 % la discrepància més àmplia.

Sumari

Hem implementat un sistema calorimètric adequat per a ser utilitzat en laboratoris de termodinàmica a nivell universitari. Aquest sistema opera en un rang de -190°C fins 80°C i està especialment dissenyat per a estudiar transicions de fase de primer ordre. Com exemple proposem l'estudi de la congelació de l'aigua. Els resultats obtinguts poden clarificar diversos conceptes tractats en els cursos teòrics de termodinàmica: (i) s'observa clarament la metaestabilitat de la fase líquida, (ii) el canvi de calor específica a les transicions de fase apareix a les corbes enregistrades com una discontinuïtat de la línia de base, (iii) per integració numèrica dels termogrames s'obté la calor latent i (iv) la petita dependència amb la temperatura de la calor latent pot, també, ésser observada a partir de les dades mesurades.

Agraïments

Agraïm al professor Lluís Mañosa els suggeriments fets per a la realització experimental i per a l'edició d'aquest text. El disseny original del calorímetre es deu a J.L. Macqueron.

Referències

- BUDDHI, D., SAWHNEY, R.L., SEHGAL, P.N. i BANSAL, N.K., A simplification of the differential thermal analysis method to determine the latent heat of fusion of phase change materials, *J. Phys D: Appl. Phys.*, **20**, 1.601-1.605 (1987).
- HEMMINGER, W. i HÖHNE, G., *Calorimetry, Fundamentals and Practice*, Verlag Chemie GmbH, Weinheim (1984).
- BAXTER, R.A., *Thermal Analysis, Vol 1*, R.F. Schwenker and P.D. Garn, Academic Press, 65, New York (1969).
- GREER, A.L., The use of DSC to determine the Curie temperature of metallic glasses, *Thermochim. Acta*, **42**, 193-222 (1980).
- ORTÍN, J., TORRA, V. i TACHOIRE, H., Thermal power measurements in a differential-heat-conduction-scanning calorimeter at low temperature-scanning rates, *Thermochim. Acta*, **121**, 333-342 (1987).
- ORTÍN, J., *Analysis of the calorimetric base line in high sensitivity DSC measurements*, preprint.
- GÉRY, A., SINICKI, G., LAURENT, M. i MACQUERON, J.L., Contribution à l'étude calorimétrique des transformations solide-solide, *C.R. Acad. Sc. Paris*, **266**, 113-114 (1968).
- POOLES, P.H., SCIORTINO, F., GRANDE, T., STANLEY, H.E. i ANGELL, C.A., Effect of Hydrogen Bonds on the Thermodynamic behaviour of liquid water, *Phys. Rev. Lett.*, **73**, 1.632-1.635 (1994).
- ZEMANSKY, M.W. i DITTMAN, R.H., *Calor y Termodinámica*, Mc Graw Hill, Nova York (1981).