

# MEDICION DE CALORES ESPECIFICOS CON CALORIMETRO DE LAVOISIEUR-LAPLACE.

E. Anoardo.

*Facultad de Matemáticas, Astronomía y Física,  
Universidad Nacional de Córdoba, Laprida 854, 5000 Córdoba.*

El método calorimétrico de Lavoisieur-Laplace consiste básicamente en lograr un contacto térmico adecuado entre el cuerpo cuyo calor específico se desea determinar y una masa de hielo fundente. A partir de la masa de hielo fundido, cuya determinación constituye una de las etapas críticas del experimento, se realiza el cálculo. Esta técnica no es implementada usualmente por los errores involucrados, los cuales tiene su origen en diversos factores.

Se propone un análisis de estos factores y un procedimiento que permite lograr mediciones de precisión, mediante un aparato simple y económico, fácil de implementar en un curso de física de calor.

Entre los métodos calorimétricos mas citados se encuentran el de las mezclas y el de fusión de hielo. El método de las mezclas permite determinar el calor específico de un cuerpo sólido con un error cercano al 10%, debido principalmente a la determinación del equivalente en agua del calorímetro. El proceso de medición, en este caso, presenta el inconveniente de estar dividido en dos etapas: la determinación del equivalente en agua del calorímetro, y posteriormente, la medición del calor específico.

Entre los métodos de fusión de hielo pueden citarse el de Lavoisieur-Laplace y el de Bunsen. El primero consiste en establecer un contacto físico entre un trozo de hielo y una cierta masa de la substancia cuyo calor específico se desea determinar (a una temperatura superior a la de fusión de hielo). El calor que cede el cuerpo al hielo produce la fusión de una porción de éste. A partir del conocimiento del calor de fusión del hielo y de la determinación de la masa de la porción fundida, puede calcularse el calor específico del cuerpo.

El procedimiento se lleva a cabo en un aparato adecuado a los fines de facilitar la recolección del agua producida en la fusión.

Algunos autores advierten que este método ofrece algunas causas de error, consistentes fundamentalmente en el agua de fusión que queda adherida al hielo no fundido [1,2]. En particular, Isnardi y Collo citan como método más exacto al de Bunsen, donde la masa de hielo fundido se determina a partir de la disminución de volumen por efecto de la fusión [2].

En este trabajo se propone un procedimiento experimental que posibilita la determinación de calores específicos mediante la técnica de Lavoisieur-

Laplace, con una indeterminación inferior al 2%.

En el diseño y construcción del calorímetro se tuvieron en cuenta dos aspectos fundamentales: la aislación térmica y la geometría del recipiente en el cual se realiza el contacto térmico entre el cuerpo y el hielo. Una buena aislación térmica contribuye a la sensibilidad del calorímetro, y una geometría adecuada facilita el drenaje y recolección del agua producida en el proceso de fusión del hielo.

El aparato consiste en un recipiente de telgopor que incluye otro recipiente de bronce conteniendo la masa de hielo en la cual se introducirá el cuerpo. A los fines de drenar el agua producida en la fusión, el recipiente interior tiene un orificio en su base, y por debajo de éste se ha soldado un tubo que atraviesa la pared del recipiente externo. Para la base del recipiente interior se utiliza una superficie esférica o cónica, de manera de facilitar la llegada del agua al orificio de drenaje. El espacio libre entre ambos recipientes se llena de hielo molido, mejorando de esta manera la aislación térmica. El recipiente externo también tiene un orificio de drenaje, cuya función es evacuar el agua producida al fundirse parte de la capa aislante de hielo durante el desarrollo de la experiencia (la cual no es contabilizada para los cálculos posteriores); además posee una tapa de telgopor que es retirada solamente en el momento de introducir el cuerpo al calorímetro. En el caso de cuerpos sólidos, estos se introducen directamente en el recipiente interior en contacto con la masa de hielo. Para el caso de líquidos, es necesario incorporar al calorímetro un pequeño vaso dentro del recipiente interno. Todo el conjunto se apoya sobre un soporte, quedando espacio por debajo del calorímetro para la ubicación del

recipiente de recolección del agua drenada.

Resulta conveniente aclarar en este momento que la porción de hielo fundido de la capa aislante durante el período de medición, se debe mayormente al calor transferido desde el medio a través del recipiente externo de telgopor. A priori, podría pensarse que parte del calor entregado al calorímetro cuando se introduce el cuerpo contribuirá en la fusión de hielo de la capa aislante. Sin embargo, si las dimensiones del cuerpo introducido son pequeñas con respecto a las del recipiente interior, puede estimarse a partir de valores en tabla una temperatura inicial límite para éste, de manera de no superar la fusión de un tercio de la cantidad total de hielo contenida en el recipiente interno. De esta manera, al término del experimento, el cuerpo quedará hundido en el recipiente interior rodeado por una capa de hielo. Este resultado permite suponer que la mayor parte del calor cedido por el cuerpo al calorímetro fue empleada en fundir hielo del recipiente interno, pudiendo despreciarse cualquier pequeña fuga hacia las paredes.

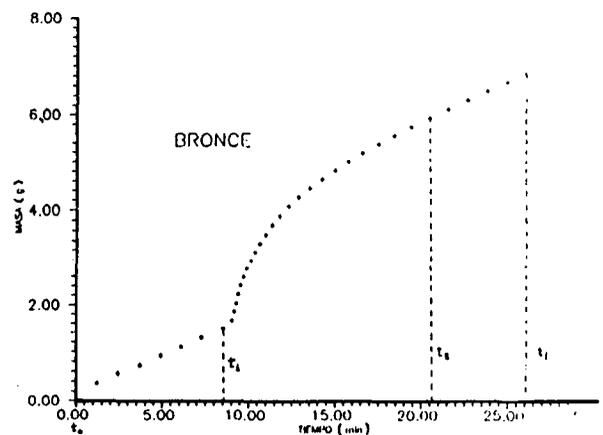
La técnica propuesta consiste en estudiar la evolución temporal de la masa de agua drenada desde el recipiente interno del calorímetro. Este estudio puede realizarse midiendo el tiempo entre gotas, suponiendo que la masa de estas es constante e igual a un valor promedio a determinar.

Una vez instalado el hielo en el calorímetro, se comienza a medir el tiempo entre gotas hasta verificar una estabilización en este parámetro; señal ésta de que el sistema ha alcanzado un estado de "cuasiequilibrio" con el medio. Si bien el calorímetro ha alcanzado un estado de equilibrio térmico interno, la tasa de calor transferido desde el medio al recipiente interior dependerá de la capa aislante de hielo, cuya deficiencia se incrementa lentamente con el transcurso del tiempo. Sin embargo, se supone que este proceso es apenas notable durante el desarrollo de la experiencia. A partir de ese instante y durante unos diez períodos, se comienzan a medir los tiempos definidos por la caída de las gotas. Estos primeros puntos experimentales darán cuenta de la porción de hielo fundido por unidad de tiempo durante el cuasiequilibrio inicial del sistema. Una vez transcurrido dicho período, se introduce el cuerpo a una dada temperatura, verificándose en consecuencia una modificación en la frecuencia de goteo. Al cabo de cierto período de tiempo, la frecuencia de goteo tiende a estabilizarse nuevamente, indicando que el sistema está próximo a un estado de cuasiequilibrio final.

El problema central del experimento es la determinación de la masa de hielo fundido que se debe exclusivamente al calor aportado por el cuerpo. Para ello, es necesario realizar una corrección adecuada, que permita excluir el aporte del calor del medio ambiente durante el proceso de inestabilidad térmica. El criterio adoptado para efectuar la corrección involucra los estados de cuasiequilibrio inicial y final, considerando así la posibilidad de un cambio en la frecuencia de goteo entre ambas situaciones de equilibrio (recuérdese que durante el desarrollo de la experiencia, parte de la capa aislante de hielo se funde). Para efectuar la corrección, se definen las pendientes de equilibrio  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ :

$$\gamma_1 = \Delta m_1 / \Delta t_1 \quad \gamma_2 = \Delta m_2 / \Delta t_2$$

donde  $\Delta m_1$  es la masa de agua drenada durante el período de cuasiequilibrio inicial  $\Delta t_1 = t_1 - t_0$ , y  $\Delta m_2$  es la masa de agua drenada durante el período de cuasiequilibrio final  $\Delta t_2 = t_2 - t_1$  (ver fig. 1). Las masas  $\Delta m_1$  y  $\Delta m_2$  pueden expresarse de la siguiente forma:  $\Delta m_1 = n_1 m_g$  y  $\Delta m_2 = n_2 m_g$  donde  $n_1$  es el número de gotas caídas durante el intervalo  $\Delta t_1$  y  $n_2$  el correspondiente al intervalo  $\Delta t_2$ . La masa  $m_g$  asignada a las gotas es la que se obtiene de dividir la masa total de agua recolectada por el número total de gotas (se verifica que este valor está incluido en el obtenido al masar individualmente a las gotas).



**Figura 1: Curva de evolución temporal obtenida para la medición del calor específico de una muestra de bronce de pureza desconocida.**

A los fines de balancear la corrección entre los dos estados de cuasiequilibrio, se divide el intervalo de inestabilidad térmica en dos subintervalos iguales  $\Delta t$  definidos por:  $\Delta t = (t_2 - t_1) / 2$ . Luego, la masa de agua

drenada por el calorímetro corregida será:

$$m = nm_g - (\gamma_1 + \gamma_2)\Delta t$$

donde  $n$  es el número de gotas caídas en el intervalo  $t_2 - t_1$ . Nótese que este procedimiento es similar a realizar la corrección con la frecuencia de goteo promedio entre ambos estados de cuasiequilibrio.

Los valores  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n$  son enteros, y se considera que están unívocamente determinados al definir los intervalos temporales correspondientes.

### CALCULO DEL CALOR ESPECIFICO

El calor que entrega el cuerpo de masa  $m_c$  al calorímetro es  $Q_c = C m_c \Delta T$ , donde  $C$  es el calor específico del cuerpo y  $\Delta T$  el cambio de temperatura que experimenta entre el instante en que es introducido al calorímetro y el final de la experiencia. Por otro lado, el calor utilizado en fundir una masa  $m$  de hielo es  $Q_f = fm$ , donde  $f$  es el calor de fusión del hielo. Suponiendo que la masa de agua de fusión obtenida con el método descrito se debe exclusivamente al calor cedido por el cuerpo, es posible plantear la siguiente ecuación de balance:  $Q_c = Q_f$ , o bien  $C m_c \Delta T = fm$ , de donde:

$$C = fm / m_c \Delta T$$

Para verificar la técnica descrita se realizaron mediciones en dos sustancias, cuyos calores específicos son conocidos y notablemente diferentes. En ambos casos, el hielo introducido al calorímetro fue previamente molido para evitar la acumulación de agua de fusión en la superficie superior del mismo.

El valor adoptado para el calor de fusión del hielo es  $f = (79.8 \pm 0.2) \text{ cal./g } ^\circ\text{C}$ , el cual incluye valores presentados por diferentes autores [2,3].

A continuación se detallan las mediciones realizadas y los resultados obtenidos.

	BRONCE	ALUMINIO
$m_c$ [g]	107.77 ± 0.01	37.36 ± 0.01
$T_i$ [°C]	17.4 ± 0.2	19.2 ± 0.2
$m$ [g]	0.1859 ± 0.0005	0.1952 ± 0.0005
$\gamma_1$ [g/min.]	0.1527 ± 0.0008	0.218 ± 0.001
$\gamma_2$ [g/min.]	0.167 ± 0.001	0.228 ± 0.003
$\Delta T$ [min.]	5.96 ± 0.02	3.06 ± 0.02
$n$	24	18
$m$ [g]	2.55 ± 0.01	2.15 ± 0.02
$C$ [cal/g°C]	0.108 ± 0.001	0.239 ± 0.003

Las respectivas curvas de evolución se ilustran en las figuras 1 y 2.

Puede observarse que las mediciones realizadas, tienen una incerteza cercana al 1%. Estas incertezas fueron calculadas a partir de la expresión

$$\sigma^2 = \sum_j \{ \sigma_x \partial C / \partial x_j \}^2$$

puediendo verificarse fácilmente que los términos de mayor peso son los correspondientes a las mediciones de temperatura y masa de hielo fundido.

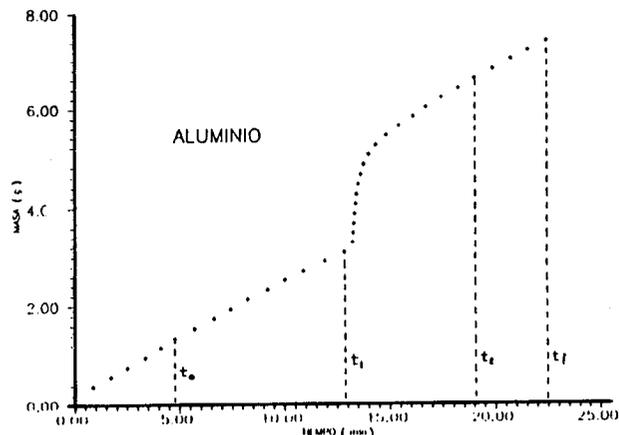


Figura 2: Curva de evolución temporal obtenida para la medición del calor específico de una muestra de aluminio de pureza desconocida.

La temperatura ambiente constituye una elección adecuada para la temperatura de ingreso de los cuerpos, ya que es posible medirla con la precisión deseada, existiendo al mismo tiempo cierta garantía de que el valor medido corresponde a la temperatura inicial. En este caso, la masa del cuerpo debe escogerse adecuadamente a los fines de evitar la pérdida del goteo o la fusión de una masa excesiva de hielo.

El exceso de calor introducido al calorímetro trae aparejado una serie de inconvenientes, cuya consecuencia inmediata es el aumento en la incerteza de la medición.

Puede observarse que la variación en las pendientes que definen los estados de cuasiequilibrio es del orden de un 5%. Este valor puede disminuirse aumentando la capa de aislación.

En algunos casos, parecería que la determinación del instante  $t_2$  no puede efectuarse con precisión. Sin embargo, si se observa la forma en que se realiza la corrección, al tomar para definir este instante una gota que esté indudablemente sobre la recta final, la determinación de la masa no será modificada sustan-

cialmente, (ya que si la gota en cuestión está sobre la recta, será sustraída al realizar la corrección).

## CONCLUSION

Se propone un procedimiento experimental que admite numerosas modificaciones, permitiendo a los estudiantes desarrollar su capacidad creativa. Por ejemplo, a partir de una muestra de alta pureza, puede determinarse el calor de fusión del hielo, o bien ingresar en los dominios de la mecánica y de la electricidad, para tratar de medir los equivalentes mecánico y eléctrico del calor.

Por otro lado, la técnica involucra el análisis y la contemplación de diferentes factores que afectan la medición, permitiendo al estudiante evaluar las diferentes posibilidades de implementación del experi-

mento.

Finalmente, cabe destacar que en una clase de laboratorio de cuatro horas, este procedimiento permite al estudiante la obtención de más de un resultado, con un instrumental simple y económico.

## REFERENCIAS

- [1] A. Ganot, "Tratado Elemental de Física Experimental y Aplicada y de Meteorología": Bailly-Bailliere, 1880.
- [2] Isnardi y Collo, "Física" (segundo curso); Escuela Naval Militar, 1938.
- [3] J. Fernandez y E. Galloni, Trabajos Prácticos de Física ; Centro de Estudiantes de Ingeniería "La Línea Recta", 1963.