

CURVAS DE SOLIDIFICACIÓN DE MUESTRAS DE AGUA CONTENIDAS EN CELDAS DE VIDRIO DE TAMAÑO CONVENCIONAL

E. Méndez Lango
Centro Nacional de Metrología (CENAM)
Apdo. Postal 1-100 Centro. Querétaro, Qro. MEXICO.
emendez@cenam.mx; fax: +52 (4) 211 0548

Resumen: Se presenta el experimento de solidificación de cinco muestras de agua contenidas en celdas de vidrio (borosilicato). Se describen los detalles experimentales y se discuten algunas fuentes de error e incertidumbre en la reproducción del punto triple de agua.

INTRODUCCIÓN

Para el mantenimiento de las celdas de punto triple de agua (PTA) Tischler propuso el método de congelación total [1]. En este procedimiento se coloca la celda en un baño a una temperatura menor a la de su punto de solidificación y permanece ahí hasta que toda la muestra de agua se solidifica. Para preparar el PTA se coloca la celda por 1,5 minutos en agua a temperatura ambiente y, al mismo tiempo, se coloca una barra de acrílico (8 mm de diámetro) en el pozo de la celda (de entre 12 y 14 mm de diámetro). Posteriormente, se coloca la celda en un recipiente con hielo picado y se usa en las mediciones que sean necesarias.

En la aplicación de este método se encontró que al comparar 5 celdas, sus valores de temperatura reprodujeron dentro 0, 1 mK.

En la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90) 14 de los 17 puntos fijos están definidos en función del equilibrio entre fases (puntos triples, de fusión y de solidificación). En la reproducción de esos experimentos se ha encontrado que el perfil de la curva de solidificación es indicativo de la calidad de la muestra empleada [2-4].

En la literatura encontramos un trabajo de Ancsin [5] relacionado con la medición de curvas de fusión de agua. Este trabajo se realizó en contenedores de acero inoxidable y con termómetros de resistencia de platino tipo cápsula. Sin embargo, no se encontraron referencias sobre curvas de fusión o solidificación de agua en contenedores convencionales: celdas de vidrio (borosilicato) de 5 cm de diámetro, 30 cm de largo con aproximadamente 400 cm³ de agua.

El principal problema para medir las curvas de solidificación se puede explicar a partir de su diagrama de fases. Una masa sólida de agua ocupa un volumen mayor que en estado líquido. Al solidificarse la muestra el sólido presiona las paredes del recipiente que lo contiene y, si es de vidrio, lo

puede fracturar. Si eso sucede, entonces se pierde irreparablemente la celda. El problema se resuelve al colocar la temperatura del baño a 14 mK (máximo) por debajo del PTA. En esa condición la máxima presión que puede ejercer el sólido, sin cambiar a líquido, sobre la pared es del orden de la presión atmosférica (0,1 MPa) [6].

En este trabajo presentamos las curvas de solidificación de 5 muestras de agua contenidas en celdas convencionales. Describimos el método de preparación inicial, las condiciones experimentales durante la solidificación y el proceso de medición de la temperatura. También presentamos las curvas obtenidas y discutimos algunas fuentes de error en el uso de la técnica de solidificación total.

PREPARACIÓN DE LAS CELDAS

Usamos una celda comercial (J901) y 4 celdas construidas en CENAM (C009, C043, C044 y C045) todas ellas son de tipo A (con "gancho"). Las celdas están construidas con vidrio de borosilicato con dimensiones similares a las mencionadas anteriormente y con pozo de 11 mm de diámetro interior. Para la realización de la solidificación, las celdas se colocaron en un baño líquido comercial y la temperatura se controló a $(14 \pm 0,5)$ mK por debajo del PTA. A esa temperatura el proceso de solidificación duró aproximadamente 30 días. La fracción fundida de la muestra (F) la consideramos proporcional al tiempo total del proceso de solidificación

$$F = 1 - \frac{d}{D} \quad , \quad (1)$$

donde d es el número de día contado desde la formación de la fase sólida y D es el total de días que duró la transición de líquido a sólido.

Usamos el mismo método en todas las celdas para formar la primer fracción sólida. Se empleó una barra de bronce (6 mm de diámetro) preenfriada en nitrógeno líquido para generar la fase sólida. Se preenfriaron las celdas en el baño, se llenó de alcohol etílico el pozo de la celda y se colocó la barra de bronce en el pozo de la celda por un minuto. De esta manera, se formó un sólido alrededor del pozo de la celda cuyo espesor aparente es de 1 a 2 mm (apenas perceptible a simple vista). Una vez generada la fase sólida se retiró el alcohol del pozo, las celdas se colocaron en el baño y el pozo de las celdas se llenó del agua del mismo baño. No se usó buje metálico en el pozo para mejorar el contacto térmico entre la celda y el termómetro de resistencia de platino (TRP). Las cinco celdas fueron preparadas el mismo día.

Preparación para las Lecturas

Es una práctica recomendada que el sólido debe estar libre para girar alrededor del eje principal del pozo antes de tomar la lectura [2]. Sin embargo, en este estudio estamos interesados en la evolución de la temperatura cuando la fase sólida crece. La interfase interior entre el pozo y el sólido (formada al seguir la recomendación) puede tener una temperatura distinta a la de la interfase exterior por esta razón, decidimos no observar esa práctica excepto en la celda C045.

La celda C045 fue medida dos veces en cada vez que se midió el conjunto de celdas. La primera medida se tomó igual que en el resto de las celdas y, la segunda, después de haber colocado la barra de bronce, inicialmente a temperatura ambiente, por un minuto en el pozo de la celda, con el propósito de generar la interfase interior.

MEDICIONES DE TEMPERATURA

La temperatura se midió con un TRP de tallo largo, con cubierta exterior de sílica fundida (cuarzo), con resistencia nominal de $0,25 \Omega$ en el PTA. Su resistencia aparente (R_t/R_s ; R_s con valor nominal de 1Ω) se midió con un puente termométrico de corriente alterna (ASL F18) con resolución de $\pm 0,1 \mu\Omega$ (equivalente a $\pm 0,01 \text{ mK}$). La sensibilidad del TRP en el PTA es $1,02 \text{ m}\Omega/\text{K}$.

La corrección por autocalentamiento se calculó por la diferencia observada de R_t/R_s al cambiar la corriente de medición de 20 mA a $20\sqrt{2} \text{ mA}$ para estimar el valor a corriente cero.

Antes de colocar el TRP en la celda se preenfrió en el baño, posteriormente se colocó en la celda a 8 cm del fondo y se esperó lo necesario hasta que se observó que la temperatura del sensor indicaba una desviación menor a 1 mK con respecto a la esperada de la lectura final. Finalmente, el TRP se colocó de 2 a 3 mm separado del fondo del pozo de la celda.

Se seleccionó la ganancia de 10^5 con ancho de banda de $0,02 \text{ Hz}$ (50 s de tiempo de integración) para las lecturas. Se tomó una lectura cada 60 s y se promediaron las últimas 16 lecturas; al observar que la desviación estándar de la media calculada era menor a 0,5 veces la resolución del puente, se tomó el promedio como la lectura en esas condiciones de medición. Con este procedimiento, las mediciones tomaron alrededor de 40 minutos por cada celda.

Rutina de Mediciones

Las celdas se midieron a diario (de lunes a viernes). Se inició sistemáticamente con la celda C045 y se continuó con las demás sin seguir un orden establecido. Después de medir la quinta celda se colocó la barra de bronce, inicialmente a temperatura ambiente, en el pozo de la celda C045 (para formar la interfase interior) y se volvió a medir su temperatura.

EVOLUCIÓN DEL EXPERIMENTO

El propósito de formar el primer sólido en el centro de la celda, y alrededor del pozo, fue para que sirviera como “semilla” para el crecimiento de la fase sólida. Sin embargo, observamos que (en todas las celdas) otras porciones sólidas se formaron en la superficie superior (interfase con vapor) y en varios lugares en la pared exterior de las mismas. De tal manera que el crecimiento de la fase sólida no se localizó únicamente alrededor del pozo de la celda. Este comportamiento fue observado también por Tischler [7].

El sólido formado cerca de la interfase con el vapor creció rápidamente. Para reducir el riesgo de ruptura de las celdas, después de cada ciclo de lectura, se colocaron de tal manera que su parte superior emergió del baño unos dos centímetros. Se mantuvieron así hasta que se observó que el líquido restante podía fluir entre el sólido y la pared exterior de cada celda. Posteriormente se volvieron a colocar dentro del baño.

RESULTADOS

En la figura 1 se muestran las curvas de solidificación, como función del tiempo, obtenidas para las cinco muestras.

Se seleccionó la celda C045 como referencia para comparar el resto de las celdas. En los primeros cinco días las diferencias en temperatura del resto de las celdas con respecto a la referencia permanecieron prácticamente constantes. En la tabla 1 se muestran estas diferencias, la desviación estándar es la de los datos tomados en ese período.

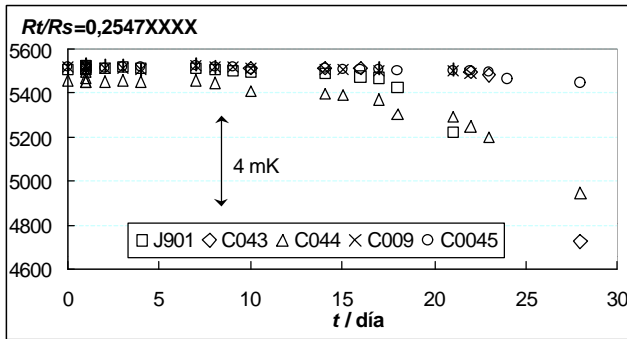


Figura 1. Curvas de solidificación de las 5 muestras. La escala vertical completa equivale a 0,1 K.

Tabla 1. Diferencia de temperatura de cuatro celdas con respecto a la temperatura observada en la celda C045

Celda	media / mK	des. est. / mK
J901	-0,17	0,06
C009	-0,05	0,04
C043	0,02	0,09
C044	-0,65	0,07

Las celdas C043 y C009 son prácticamente indistinguibles de la A045, la J901 y la C044 están 0,2 mK y 0,7 mK por debajo de la referencia.

Observamos también que las celdas de menor temperatura inicial presentaron una mayor curvatura en su curva de solidificación. Ambos hechos son indicadores de que esas celdas tienen mayor

contenido de impurezas [4,8]. Además, la pendiente dT/dF aumenta a medida que F tiende a cero (solidificación de la muestra).

En la figura 2 se muestran las mismas curvas de solidificación con el cambio de variable a fracción líquida (F , de la ec. 1) en vez de tiempo y en una escala con mayor resolución

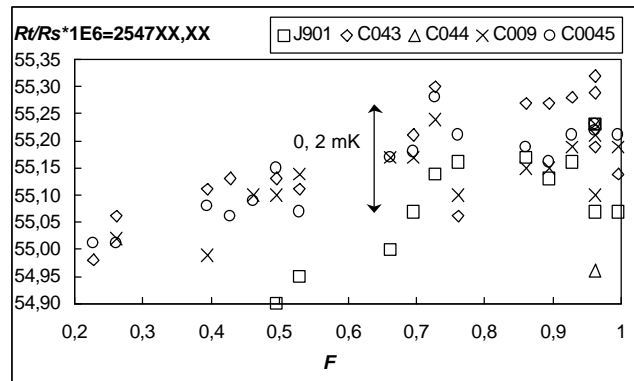


Figura 2. Curvas de solidificación como función de la fracción líquida (F).

Se observa que la extensión de la parte “plana” de la curva de solidificación (próxima a $F=1$) depende de cada muestra: las curvas que inician a temperatura más baja son las que también se separan más rápidamente de la parte plana. Las curvas de las celdas C009, C043 y C045 presentan su parte plana (dentro de 0,1 mK) en el intervalo $0,5 < F < 1$; este intervalo es de $0,7 < F < 1$ para la J901 y prácticamente inexistente para la celda C044.

Tamaño del Manto y “Manto Suelto”

En los resultados de la comparación de celdas de agua se consideran las incertidumbres que provienen del tamaño del manto y de la formación de la interfase sólido-líquido en contacto con el pozo. En la figura 3 se muestran las curvas de solidificación de las celdas C043 y C045. Los puntos de la curva A045F se obtuvieron después de formar la interfase interior en la celda C045.

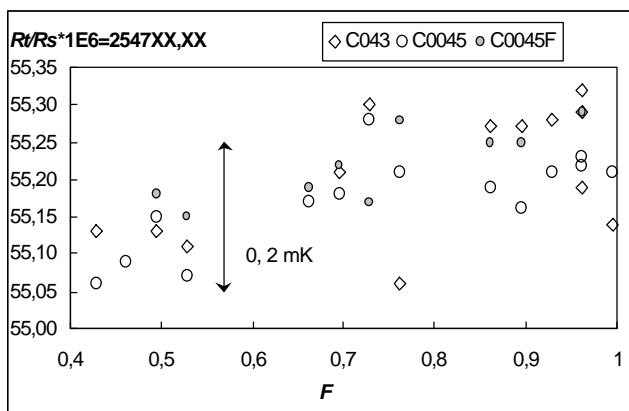


Figura 3. Curvas de solidificación de las celdas C043 y C045; véase detalle en el texto para la curva C045F.

Observamos que la deriva que presenta la temperatura como función del tiempo es similar para las celdas de la fig. 3. De hecho, la diferencia de temperatura entre las celdas al iniciar la solidificación ($F \approx 1$) permanece constante, dentro la dispersión experimental ($\pm 0,1$ mK), hasta $F \approx 0,4$. Por otro lado, se observó que el efecto de la formación de la interfase interior dio como resultado que la temperatura medida de la celda es sistemáticamente mayor (0,1 mK) con la interfase (puntos C045F) que cuando no la hay (puntos C045).

CONCLUSIONES

Se midieron las curvas de solidificación de cinco muestras de agua. Las muestras están contenidas en celdas de borosilicato y son de dimensiones convencionales.

Dos hechos indican la relación que existe entre la calidad de la muestra y su curva de fusión: su temperatura cercana al punto sólidus y la curvatura misma: a menor temperatura mayor curvatura. Este hecho indica que las curvas de fusión son adecuadas para el análisis de las muestras en la reproducción del PTA.

Hemos desarrollado un método no destructivo para evaluar la calidad de las muestras en celdas convencionales de PTA.

Se encontró que la influencia de la fracción sólida ($1-F$) sobre el punto triple de agua es del mismo orden que la dispersión experimental de las mediciones de

temperatura, si la fracción sólida es menor al 30 por ciento de la muestra.

Encontramos también que si no se forma la interfase interior entonces se genera un error sistemático en la medición de la temperatura, del orden de 0,1 mK.

El método de conservación del PTA con muestras totalmente sólidas presenta el inconveniente de que la dependencia de la temperatura aumenta cuando la muestra se aproxima al punto líquidus. Este comportamiento puede inducir errores sistemáticos (de varios mK) al trabajar las celdas con este método. Se requieren estudios adicionales para encontrar la técnica adecuada para corregir o evitar el error mencionado.

REFERENCIAS

- [1] Tischler, M. A practical method of realizing the triple point of water using totally frozen cells. *Metrologia* **34**, 177-179, 1997. Francia.
- [2] BIPM. Supplementary information for the International Temperature Scale of 1990. BIPM, 1990. París, Francia.
- [3] Ancsin, J. El autor ha realizado extensos trabajos de investigación sobre la dependencia del equilibrio sólido líquido como función de las impurezas. Véase por ejemplo: The triple point of Oxygen and its change by noble gas impurities. *Metrologia*, **2**, 53-56, 1970 y un estudio similar por publicarse en *Metrologia* sobre el punto de solidificación de plata.
- [4] Méndez Lango, E. Tesis Doctoral. La temperatura del equilibrio entre las fases sólida y líquida de las sustancias puras reales. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 2000. México.
- [5] Ancsin, J. Melting curves of H₂O Temperature. **5**, pp. 281-284. AIP, Estados Unidos de Norteamérica
- [6] Tischler, M. *Metrologia*, **28**, 267-280, 1991.
- [7] Tischler, M. Comunicación personal, 2000.
- [8] Méndez Lango, E. Estimation of Systematic error due to impurities in thermometric fixed points. CCT Documento de trabajo CCT99-12, 1999.