



Giacomo Torzo¹,
Isabella Soletta²,
Mario Branca³

Transizioni di fase e *super-raffreddamento* con celle Peltier

¹ ICIS-CNR e
Dipartimento di
Fisica dell'Università
di Padova

² Liceo Scientifico
"Fermi", Alghero

³ Dipartimento di
Chimica
dell'Università di
Sassari

(Pervenuto il 26.01.2007, approvato il 08.06.2007)

ABSTRACT

We propose an apparatus for teaching experimental thermodynamics in undergraduate introductory courses, using thermoelectric modules and a real-time data acquisition system. Although it is low cost, the device provides an easy approach to investigating liquid-solid and liquid-vapour phase transitions and metastable states (supercooling). We report some cooling/heating measurements for several liquids and mixtures, e.g. water, salt/water, ethanol/water, in which we evaluate the depression and elevation of the freezing point.

1. Introduzione

I corsi introduttivi alla termodinamica normalmente sono focalizzati sullo studio di stati di equilibrio, che possono essere descritti da un piccolo numero di variabili macroscopiche, e sulle trasformazioni quasi-statiche, definite da scambi infinitesimi di energia tra serbatoi termici di capacità infinita.

Invece nella pratica di laboratorio non si ha a che fare con trasformazioni quasi-statiche né con serbatoi di calore ideali, ed inoltre raramente si osserva il raggiungimento di un reale stato di equilibrio.

In questo articolo descriviamo un apparato che, sfruttando celle Peltier e un sistema di acquisizione dati computerizzato (RTL), rende possibile lo studio di trasformazioni che evolvono attraverso stati di non-equilibrio ed offre molte informazioni per la comprensione di fenomeni di questo tipo.

Uno dei vantaggi di questo apparato è che consente di eseguire le misure in tempi relativamente brevi (10-20 minuti); ciò permette il suo utilizzo nei normali 45 minuti tipicamente disponibili per una lezione.

2. Stati metastabili. Il super-raffreddamento

L'idea comune di equilibrio si basa sul fatto che ogni sistema tende ad evolvere verso uno stato di energia minima in cui il suo comportamento macroscopico diventa stabile. Pertanto si assume che un sistema che mostra un comportamento stabile si trovi in uno stato di equilibrio.

Tuttavia sappiamo che certi stati, che pure permangono stabili a lungo, sono invece stati metastabili e possono evolvere verso stati con energia libera inferiore. Ciò può avvenire spontaneamente o può essere provocato da un innesco esterno. Costituiscono esempi di stati metastabili che evolvono sotto uno stimolo esterno alcuni sistemi chimici (come la polvere da sparo o le miscele esplosive di gas che reagiscono se riscaldati a sufficienza) o più semplicemente i liquidi super-raffreddati.

Il super-raffreddamento dell'acqua è un fenomeno noto da lungo tempo [1]: fu descritto per la prima volta da Daniel Gabriel Fahrenheit nel 1724, e successivamente da Joseph Black. Ma praticamente qualunque liquido può essere portato in uno stato metastabile di questo tipo se viene raffreddato abbastanza rapidamente sotto il suo punto di congelamento [2]. La fase solida cresce dal liquido aumentando le dimensioni di nuclei iniziali di cristalli. Questi germi cristallini devono attraversare una barriera di potenziale dovuta all'elevato rapporto superficie/volume tipico di ogni oggetto microscopico. In assenza di germi cristallini la fase liquida può mantenersi a temperature molto inferiori alla temperatura di congelamento. Per esempio l'acqua può restare liquida fino a -40°C .

Un liquido molto noto perché resta molto a lungo in uno stato metastabile super-raffreddato a temperatura ambiente è l'acetato di sodio tri-idrato ($\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), il cui grande calore latente produce notevoli variazioni di temperatura facilmente osservabili [3]. Questo suo comportamento viene sfruttato per esempio nel *gadget* noto come "scaldamani".

3. Apparato sperimentale.

L'apparato sperimentale è a basso costo [4] ed è stato progettato per portare a temperature tra -20°C e 120°C un campione liquido di circa 14 cm^3 . Così si possono studiare sia le transizioni liquido-solido che liquido-vapore in varie sostanze con misure che possono essere completate normalmente in circa mezz'ora.

Il principio di funzionamento delle celle Peltier è stato ben descritto in varie note didattiche [5] e non sarà qui ripetuto.

Il dispositivo (figura 1) è essenzialmente costituito da una vaschetta portacampione in alluminio accoppiata termicamente alla "faccia fredda" di un modulo Peltier (costruito con due celle connesse in serie); la "faccia calda" del modulo è accoppiata termicamente ad un dissipatore di alluminio raffreddato da una ventola.

Un sistema di acquisizione dati in tempo reale rileva le temperature della faccia calda e fredda e del campione durante i cicli di raffreddamento/riscaldamento; permette di tracciare l'evoluzione temporale non solo della temperatura del campione ma anche dei gradienti termici delle diverse parti dell'apparato.

3.1 Il modulo Peltier

Abbiamo usato due celle identiche (invece dell'usuale schema a piramide) per semplificare la costruzione del dispositivo e l'isolamento termico. I moduli a più stadi hanno di solito una cella più piccola sul lato freddo ed una più grande sul lato caldo per pompare anche il calore prodotto per effetto Joule (oltre a quello trasferito dalla cella piccola). Abbiamo scelto il modello economico [6] Pke128a0020 (<http://www.opitec.it>) di dimensioni: $40 \times 40 \times 4.7 \text{ mm}$, con potenza nominale 33 W .

Il dissipatore è un componente commerciale, comunemente usato per il raffreddamento delle CPU nei computer, che viene venduto completo di una ventola alimentata a 12 V .

La vaschetta portacampioni ha forma di parallelepipedo, con base quadrata di dimensioni uguali a quelle delle celle Peltier, 3 pareti sottili (altezza interna 9 mm) ed una più spessa con un foro per ospitare un termometro. Un secondo termometro è sospeso dentro la vaschetta per misurare la temperatura del campione, ed un terzo termometro è alloggiato in un foro praticato nel dissipatore.

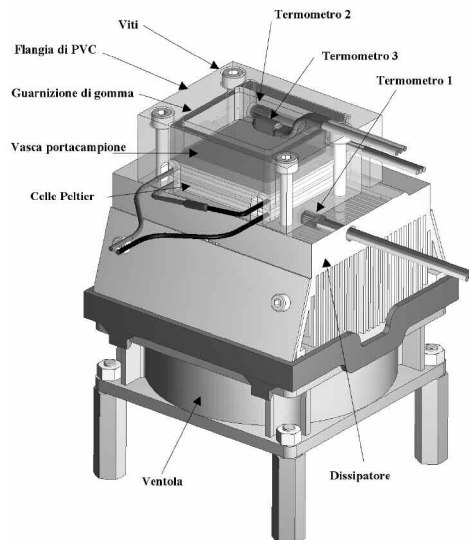


Figura 1. Illustrazione schematica dell'apparato sperimentale. (Non è mostrato il coperchio isolante in neoprene, l'alimentatore e il sistema di acquisizione dati).

Se l'accoppiamento termico tra la vaschetta e la "faccia fredda", e tra il dissipatore e la "faccia calda" è efficace, si può assumere che il primo termometro misuri la temperatura della "faccia fredda" e il terzo quella della "faccia calda". I ruoli delle facce "calda" e "fredda" ovviamente si scambiano quando si passa dal raffreddamento al riscaldamento, invertendo il verso della corrente nelle celle Peltier.

Le celle sono termicamente ancorate alla vaschetta e al dissipatore mediante un sottile strato di grasso conduttivo e applicando una forte pressione alle superfici in contatto.

Un dettaglio importante del dispositivo è la flangia in PVC, dotata di finestra rettangolare superiore che, mediante 4 viti, provvede a schiacciare il "sandwich" costituito dalla vaschetta e le celle Peltier contro il dissipatore. Una guarnizione elastica, ricavata da un foglio di gomma dello spessore di 2 mm, mantiene la forte pressione, applicata a temperatura ambiente anche in presenza di notevoli variazioni della geometria indotte dai diversi coefficienti di espansione termica durante i cicli di raffreddamento/riscaldamento.

Per ridurre l'accoppiamento termico del campione con l'ambiente durante le misure si usa un coperchio di schiuma di neoprene.

3.2 Il sistema di acquisizione dati

Abbiamo usato l'interfaccia *LabPro-Vernier* (<http://www.vernier.com>), connessa ad un PC tramite porta USB, che offre un ottimo rapporto costo/prestazioni, ma vanno ugualmente bene i modelli prodotti da PASCO (<http://www.pasco.com>) o da CMA (<http://www.cma.science.uva.nl>).

Un vantaggio di LabPro sta nel fatto che può lavorare anche con calcolatrici grafiche.

3.3 I termometri

Come sensori di temperatura abbiamo usato circuiti integrati *National LM61* in contenitore plastico TO92 (diametro 4.5 mm, lunghezza 5 mm), con sensibilità costante di $+10 \text{ mVK}^{-1}$ ed *offset* di $+600 \text{ mV}$ a $T = 273 \text{ K}$.

Un altro dettaglio è importante: bisogna posizionare il sensore che misura la temperatura del campione in posizione orizzontale in modo che sia all'altezza della superficie libera del liquido (*immerso per metà*); per questa ragione la sua posizione va aggiustata quando si cambia il volume del campione. Infatti, se il sensore è *completamente immerso* esso non misura correttamente la temperatura del liquido quando l'interfaccia liquido-solido (che si muove dal basso in alto) raggiunge l'altezza del termometro; se invece esso tocca appena la superficie il suo accoppiamento termico con il campione diventa insufficiente.

Per posizionare questo sensore abbiamo usato un paio di centimetri di filo di ferro. Ad un estremo del filo abbiamo fissato il sensore mediante tubo termo-restringente, e l'altro estremo del filo è fissato ad una delle 4 viti che stringono la flangia.

3.4 Alimentazione

La corrente elettrica fornita alle celle Peltier è prodotta da un alimentatore c.c. *stabilizzato* (0-30V, 0-3A): l'efficienza delle celle diminuisce in presenza di modulazione della corrente.

La ventola viene alimentata da un normale alimentatore 12 V c.c..

4. Studio delle transizioni di fase

Proponiamo come esperimento introduttivo lo studio di un campione di acqua. Sistemi più complessi, come le miscele binarie, possono essere studiati successivamente.

4.1 Il super-raffreddamento dell'acqua

La figura 2 mostra il grafico ottenuto raffreddando un campione di 12 cm^3 di acqua. La curva nera mostra l'andamento della temperatura T_1 del campione. La curva grigio-scura traccia la temperatura T_2 della vaschetta in contatto termico con la faccia fredda della cella Peltier. La curva grigio-chiara traccia la temperatura T_3 della faccia calda.

La curva di raffreddamento inizia a temperatura ambiente (20°C); l'alimentatore eroga al modulo Peltier una corrente di 1.4 A a 11 V . La differenza $\Delta T = T_1 - T_2$ misura la massima differenza di temperatura tra diversi strati di acqua (quello a contatto con la vaschetta e quello superficiale a contatto con il termometro).

Le temperature T_1 e T_2 diminuiscono seguendo un andamento circa esponenziale, per effetto del crescente flusso di calore sottratto all'ambiente che continuamente diminuisce il flusso netto di calore trasferito dalla faccia fredda alla faccia calda.

Nel grafico relativo al campione (T_1) osserviamo ad una temperatura di circa 4°C un lieve cambiamento nella pendenza e una riduzione di ΔT (che scende a circa 5°C a $t = 300 \text{ s}$). Questo fenomeno è dovuto alla anomalia della densità dell'acqua a $T = 4^\circ\text{C}$ [7]. Quando si raffredda il campione dal basso, all'inizio gli strati inferiori dell'acqua (più freddi) sono più densi rispetto agli strati superiori e non vi è alcun moto convettivo che contribuisce allo scambio termico all'interno del fluido. La bassa conduttività termica dell'acqua (0.56 W/mK da paragonare [8] ai valori 0.7 W/mK per il vetro e 2.3 W/mK per il ghiaccio) mantiene un forte gradiente ($\Delta T \approx 8^\circ\text{C}$). Appena l'acqua attraversa il massimo di densità a circa

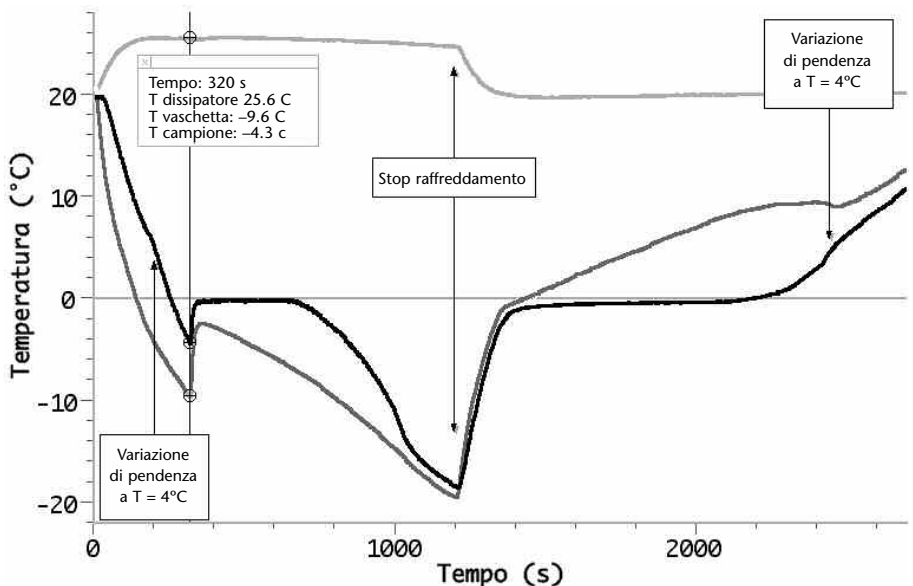


Figura 2. Risultati ottenuti con un campione di 12 cm^3 d'acqua. Vengono riportate le temperature in funzione del tempo. Linea nera: T_1 (acqua); linea grigio-scura, in basso: T_2 (vaschetta); linea grigio-chiara, in alto: T_3 (dissipatore).

$T = 4^{\circ}\text{C}$, gli strati inferiori diventano meno densi dei superiori ed iniziano i moti convettivi che riducono il gradiente di temperatura nel volume del fluido.

A $t \approx 250$ s, la temperatura dell'acqua scende al di sotto del valore $T = 0^{\circ}\text{C}$ senza congelare: inizia il super-raffreddamento. Il campione entra in uno stato metastabile, restando liquido al di sotto della temperatura di congelamento. Nell'esperimento mostrato in figura 2 lo stato metastabile collassa al tempo $t = 318$ s, mostrando una rapida risalita della temperatura, seguita da un pianerottolo a $T = 0^{\circ}\text{C}$.

Anche la temperatura della vaschetta T_2 cresce rapidamente, mostrando che una grande quantità di calore è passata dall'acqua alle pareti di alluminio del contenitore. Questa energia è rilasciata a causa dell'improvviso congelamento degli strati di acqua adiacenti alle pareti. Il flusso di calore è così elevato che persino la temperatura del dissipatore T_3 cresce leggermente al tempo $t = 318$ s (curva grigio-chiaro).

Nella zona del pianerottolo, gli strati superiori del campione di acqua si comportano come sorgente di calore (latente) per gli strati sottostanti di ghiaccio. Tutta l'energia sottratta attraverso gli strati inferiori è compensata dall'energia rilasciata nella transizione di fase e così la temperatura resta costante, mentre la temperatura della vaschetta continua a scendere, anche se con minore velocità.

Dal tempo $t = 340$ s al tempo $t = 690$ s, la curva T_1 è piatta, poi inizia a curvare, anche se parte del campione è ancora liquido. Ciò è dovuto al fatto che il termometro è parzialmente accoppiato alla fase solida, interessata da un forte gradiente termico.

Successivamente, a circa $t = 750$ s, praticamente tutto il campione è solido (in questa zona ΔT è circa 7°C). Il completamento della solidificazione è indicato da un leggero aumento della pendenza della curva T_2 , dovuto al cambiamento di carico termico del campione costituito ora dal solo calore specifico del ghiaccio (non c'è più il contributo del calore latente).

Quando la transizione di fase ha coinvolto tutto il volume, le curve T_1 e T_2 si avvicinano sino a che (per $t > 1100$ s) la differenza di temperatura diventa molto piccola ($\Delta T < 1^{\circ}\text{C}$), dato che la conduttività termica del ghiaccio è 5 volte maggiore di quella dell'acqua. Il piccolo gradiente residuo è dovuto al calore trasmesso al termometro, che misura la temperatura del campione, attraverso i fili connessi al sensore.

A $t = 1200$ s l'alimentazione del modulo Peltier viene spenta e il flusso di calore inverte la sua direzione perché le celle Peltier non alimentate sono buoni conduttori. Ora che la maggior parte del calore è trasferita al campione dal basso, l'anomalia a $T = 4^{\circ}\text{C}$ innesca i moti convettivi per $T > 4^{\circ}\text{C}$. La presenza della convezione è evidenziata da una variazione di pendenza in entrambe le curve T_1 e T_2 . L'effetto risultante è una diminuzione della differenza di temperatura da $\Delta T = 8^{\circ}\text{C}$ (a $t = 2300$ s) a $\Delta T = -4^{\circ}\text{C}$ (a $t = 2500$ s).

I dati ottenuti da questa prima misura contengono una grande quantità di informazioni e di spunti per una discussione in classe. Essi possono stimolare gli studenti ad una lettura critica dei grafici e ad un approfondimento della analisi del fenomeno, che, diversamente da quelli normalmente presentati nei testi scolastici, coinvolge processi dinamici e campioni non omogenei.

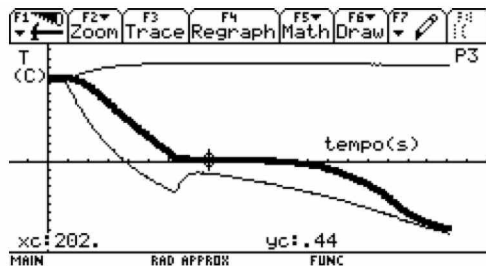


Figura 3. Grafico ottenuto con un campione di 6 cm^3 d'acqua e una calcolatrice tascabile TI92.

Questo esperimento può essere eseguito senza perdere le informazioni essenziali anche utilizzando, al posto del Personal Computer, una calcolatrice grafica, come illustrato nella figura 3. Si può osservare che il vantaggio del costo inferiore di questa tecnica "portatile" è però penalizzato da una minor risoluzione dei grafici ottenibili.

4.2 Miscele acqua/sale

La miscela acqua/sale è un sistema particolarmente adatto per misure in laboratorio didattico [9]: si utilizzano sostanze che fanno parte del normale bagaglio di conoscenze degli studenti ed hanno anche importanti applicazioni in fisica, chimica e biologia. Le miscele NaCl/H₂O sono facili da preparare con acqua di rubinetto e sale da cucina, senza speciali requisiti né particolari attrezzature di laboratorio perciò possono essere utilizzate in corsi introduttivi anche nelle scuole secondarie. In questa sezione riportiamo alcuni risultati ottenuti con il nostro apparato; si osserva sia il fenomeno dell'abbassamento crioscopico (e il super-raffreddamento) che l'innalzamento ebullioscopico.

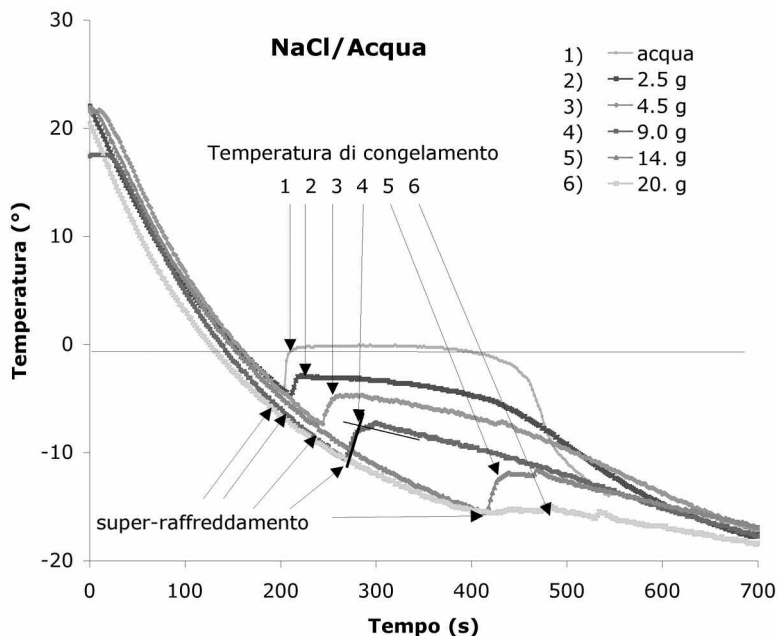


Figura 4. Temperatura di miscele acqua/sale in funzione del tempo. La legenda indica le quantità di NaCl disciolte in 100 g di acqua per i diversi campioni.

La figura 4 mostra alcune misure ottenute con campioni contenenti una frazione crescente di sale disciolto in acqua. Aumentando la concentrazione di NaCl la temperatura di congelamento cala: da questi dati gli studenti possono valutare quanto sale è necessario usare per fondere il ghiaccio delle strade in caso di inverni particolarmente rigidi. Si può anche osservare che mentre con l'acqua pura il pianerottolo tracciato durante il congelamento è praticamente a temperatura costante, nelle soluzioni saline la temperatura cala sensibilmente nel tempo. Questo effetto è dovuto alla variazione di concentrazione durante il congelamen-

to. Questo implica che la reale temperatura di solidificazione va estrapolata [10] dalla curva di raffreddamento come mostrato in figura 4 (per la curva 4).

Nonostante la semplice procedura utilizzata, i risultati sono in buon accordo con i valori riportati in letteratura [11], come mostrato in Tabella I.

M g	c %	T di picco $^{\circ}\text{C}$	T estrapolata [10] $^{\circ}\text{C}$	T attesa [11] $^{\circ}\text{C}$
0	0	0,2	0,2	0
2.5	2.4	-3	-2	-1
4.5	4.3	-5	-3	-2
9.0	8.2	-7	-6	-5
14.0	12	-12	-10	-9
20.0	17	-15	-13	-13

Tabella I. M = massa di NaCl per 100 g di acqua, c = concentrazione, T = temperatura di congelamento.

Nel campione con la concentrazione massima (20 g di sale in 100 g di acqua che corrispondono ad una concentrazione di NaCl pari al 17%, leggermente inferiore alla concentrazione dell'eutettico¹, 23%) il fenomeno del super-raffreddamento praticamente scompare, probabilmente perché alle temperature più basse la velocità di raffreddamento cala a tal punto da permettere ai germi di cristallizzazione di nucleare a temperature prossime a quella di congelamento.

Con il nostro apparato basta invertire il verso della corrente nelle celle Peltier per esplorare il fenomeno dell'innalzamento ebullioscopico.

In figura 5 riportiamo curve di riscaldamento con campioni a crescente concentrazione di sale.

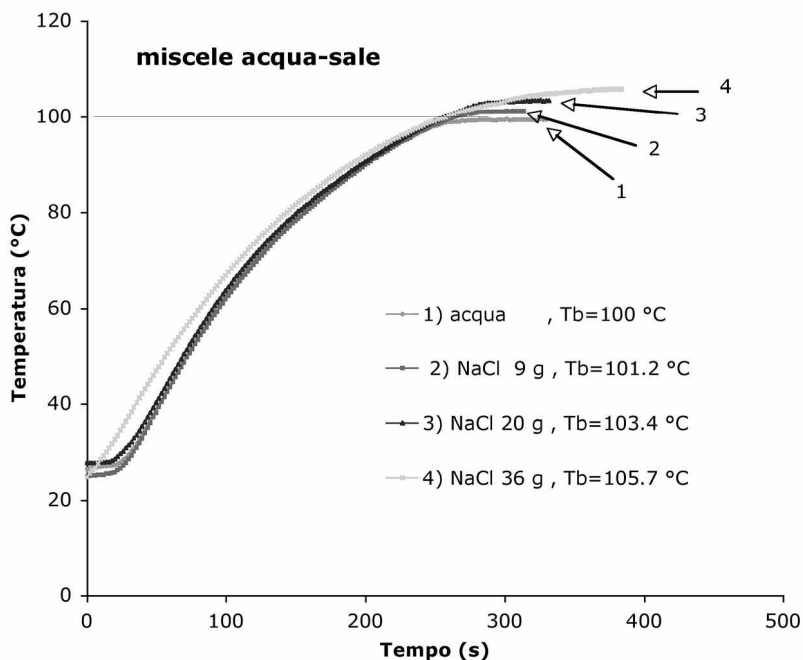


Figura 5. Temperatura di miscele acqua/sale in funzione del tempo. La legenda mostra le quantità di NaCl dissolte in 100 g d'acqua nei diversi campioni.

Aumentando la concentrazione di NaCl la temperatura di ebollizione cresce da 100°C fino a circa 106°C nella soluzione satura (36 g di sale in 100 g d'acqua corrisponde ad una concentrazione di NaCl pari al 26.5%).

Possiamo confrontare i valori misurati del punto di ebollizione con i valori attesi che si ottengono dalla relazione $T(m) = T_b + \Delta T$, con $\Delta T = i K_b \cdot m$, dove T_b è la temperatura di ebollizione del solvente, K_b è la costante relativa all'aumento del punto di ebollizione ed m la concentrazione molale (cioè il numero di moli di soluto per kg di solvente), i è il fattore di Van't Hoff (dipende dal numero di ioni e vale 2 nel caso del NaCl).

Per l'acqua [12] $K_b = 0,52 \text{ K}/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$. La tabella II riporta i valori ottenuti dalle misure della figura 5, quelli calcolati dalla formula e, per confronto, quelli riportati in letteratura [13].

massa NaCl g	$i \cdot m$ mol/kg	T misurato °C	$\Delta T = K_b \cdot i \cdot m$ °C	ΔT [13] °C
9	3.08	1.2	1.6	1.5
20	6.84	3.4	3.6	3.5
36	12.32	5.7	6.4	7.5

Tabella II.

Questa tabella mostra che non è molto importante mettere prima il sale o prima la pasta quando cuciniamo un piatto di spaghetti, visto che la temperatura di cottura cambia così poco...

4.3 Miscele acqua/etanolo

Gli esperimenti descritti nella sezione precedente possono essere usati per studiare il comportamento di altri sistemi eterogenei: per esempio possiamo considerare delle miscele acqua/alcol per illustrare il principio di funzionamento della *distillazione frazionata*. Abbiamo preparato delle miscele usando etanolo commerciale (che è una miscela al 96% di alcol ed acqua) ed acqua.

La figura 6 è simile alla figura 4; anche qui sono visibili sia il super-raffreddamento che l'abbassamento del punto di congelamento.

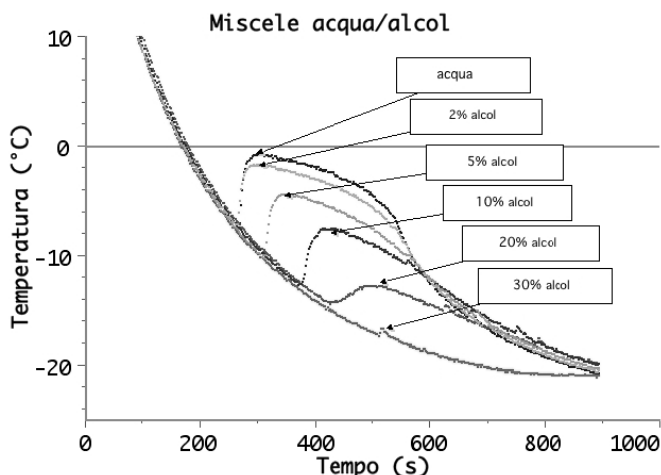


Figura 6. Temperatura di miscele acqua/alcol in funzione del tempo. La legenda mostra le frazioni di alcol nei diversi campioni.

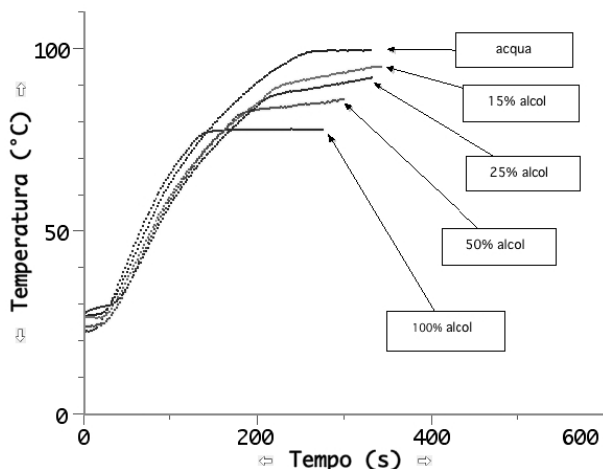


Figura 7. Temperatura di miscele acqua/alcol in funzione del tempo. La legenda mostra la frazione nominale di alcol (in volume) nei differenti campioni all'inizio del riscaldamento.

Anche la figura 7 è simile alla figura 5, ma in questo caso possiamo osservare anche la differenza tra il comportamento di un liquido puro (100% acqua e 100% alcol) ed una miscela binaria.

I liquidi puri mostrano un valore ben definito per la temperatura di ebollizione perché la loro composizione rimane stabile durante il processo di ebollizione.

Nelle miscele binarie, invece, la temperatura alla quale la pressione di vapore eguaglia la pressione ambiente (che costituisce la condizione affinché avvenga l'ebollizione) cambia con la composizione della miscela, che a sua volta cambia durante il processo di ebollizione, principalmente perché il componente più volatile inizia ad evaporare.

Perciò le curve di riscaldamento di un fluido puro mostrano un *plateau* orizzontale in corrispondenza della temperatura di ebollizione, mentre per le miscele si osserva solo una variazione di pendenza all'inizio della transizione di fase del componente con il punto di ebollizione più basso.

In tabella III vengono confrontati i valori della temperatura misurati (in corrispondenza della variazione di pendenza nella curva della temperatura) e quelli riportati in letteratura [14].

Frazione di alcol % in volume	Frazione di alcol % molare	T_b : valore atteso °C	T_b : valore misurato °C
0	0	100	99.3
14.4	5.0	93	89
24	9.1	90	87
48	23.2	87	83
96	88.4	79	78

Tabella III. La percentuale effettiva di alcol etilico in acqua è calcolata dal valore nominale assumendo che l'alcol commerciale sia al 96%.

Giacomo Torzo ringrazia Zygmund e Josephine Turlo, dell'Università di Torun, Polonia, per aver fornito la prima idea da cui è nato questo lavoro.

Nota ¹ Un eutettico (dal greco, *facile da fondere*) è una miscela di sostanze il cui punto di fusione è più basso di quello delle singole sostanze che la compongono.

Bibliografia

- [1] J. GÜEMEZ, C. FIOLEAIS e M. FIOLEAIS, "Reproducing Black's experiments: freezing point depression and supercooling of water", *Eur. J. Phys.*, **23**, 83-91 (2002) e "Revising the Black's experiments on the latent heat of water", *The Phys. Teach.*, **40**, 26-31 (2002).
- [2] G. VALL, "Supercooling of Water and Nucleation of Ice", *Am. J. Phys.*, **39**, 1125-8 (1971).
- [3] N. MENON, "A simple demonstration of a metastable state", *Am. J. Phys.*, **67**, 1109-10 (1999).
- [4] Il costo totale dei componenti, esclusi alimentatori e sistema di acquisizione dati si aggira sui 100 euro. Per una versione commerciale dell'apparato si veda www.labtrek.com.
- [5] Si veda ad esempio Y. KRAFTMAKHER "Simple experiments with a thermoelectric module", *Eur. J. Phys.*, **26**, 959-67 (2005); L. TOGLIANI "Effetto Seebeck", *L'Fis.*, XXXIX, 134-43 (2006).
- [6] Dispositivi di questo tipo sono prodotti da Melcor Corporation <http://www.melcor.com> (modello CP 1.4-127-10L), o da Beijing Huimao Cooling Equipment Co. <http://www.huimao.com> (modello TEC1-12704T125).
- [7] M. BRANCA e I. SOLETTA, "Thermal Expansion: using Calculator-Based Laboratory Technology to observe the anomalous behaviour of water", *J. Chem. Educ.*, **82**, 613-5 (2005).
- [8] E.S. ANDERSEN, P. JESPERGAARD, O. ØSTERSGARD, *Data Book*, Studio Tesi Ed., Pordenone (1985).
- [9] J. GÜEMEZ, C. FIOLEAIS e M. FIOLEAIS "Quantitative experiments on supersaturated solutions for the undergraduate thermodynamics laboratory", *Eur. J. Phys.*, **26**, 25-31 (2005).
- [10] P. JAMES HOARE, "Freezing Point Measurement", *J. Chem. Educ.*, **37**, 146-147 (1960).
- [11] B. HAN, J.W. CHOI, J.A. DANTZIG, J.C. BISCHOF, "A quantitative analysis on latent heat of an aqueous binary mixture", *Cryobiology*, **52**, 146-51 (2006).
- [12] P. ATKINS, *Physical Chemistry*, Oxford University Press (1998).
- [13] E.W. WASHBURN, *International Critical Tables of numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, vol. III, New York: McGraw-Hill (1928).
- [14] <http://homedistiller.org/calc.htm>.
- [15] S.Y. MAK e C.K.W. CHUN, "The measurement of the specific latent heat of fusion of ice: two improved methods", *Phys. Educ.*, **35**, 181-86 (2000).
- [16] V.K. GUPTA, G. SHANKER, B. SARAF e N.K. SHARMA, "Experiment to verify the second law of thermodynamics using a thermoelectric device", *Am. J. Phys.*, **52**, 625-8 (1984).
- [17] M. CVAHTE e J. STRNAD "A thermoelectric experiment in support of the second law", *Eur. J. Phys.*, **9**, 11-7 (1988).
- [18] G. TORZO, I. SOLETTA e M. BRANCA, "Using Peltier cell to study solid-liquid-vapor transitions and supercooling", *Eur. J. Phys.*, **28**, (2007) S13-S27.