



Unidad 1:

FUNDAMENTOS

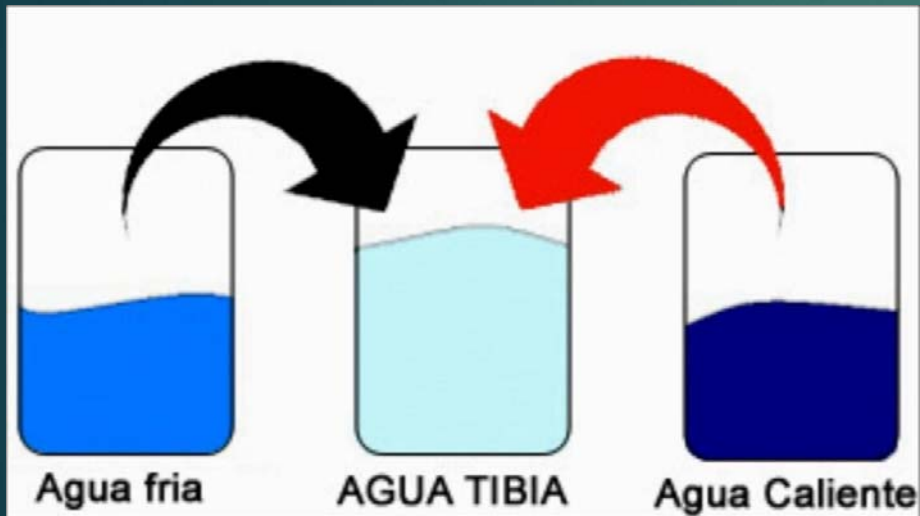
DE TERMOLOGÍA



INTRODUCCIÓN: TERMÓMETROS, ESCALAS TERMOMÉTRICAS Y TERMOMETRÍA. CANTIDAD DE CALOR Y CALORIMETRÍA. EQUIVALENTE MECÁNICO DEL CALOR. TRANSFORMACIONES EN GASES: LEYES BÁSICAS. REPRESENTACIÓN EN DIAGRAMAS P-V. TRABAJO EN LAS TRANSFORMACIONES NOTABLES.

Concepto de temperatura – Ley cero de la termodinámica

El concepto de temperatura está asociado con el sentido del tacto. A través de él decimos que un cuerpo esta frio o caliente. Sin embargo el sentido del tacto y cualquiera de nuestros sentidos no son precisos y pueden ser engañosos. Se necesita algo más preciso para saber si algo esta frio o caliente.

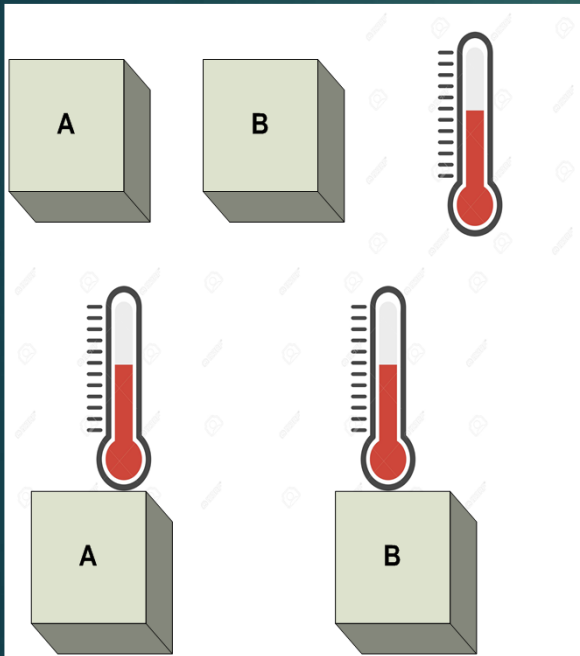


Otra cuestión con la que estamos familiarizados es cuando los objetos con diferentes temperaturas se ponen en contacto, terminan alcanzando una temperatura intermedia común.

Ejemplo de ello es cuando la mezcla de agua fría y caliente, la mezcla termina alcanzando una temperatura de equilibrio entre la temperatura de equilibrio entre la temperatura de agua fría y caliente.

Consideremos dos objetos colocados en un recipiente de material aislante de manera que formen un sistema aislado. Si los objetos están a diferentes temperaturas intercambiarán energía entre sí en forma de calor o de radiación electromagnética.

Cuando dos objetos pueden intercambiar energía entre sí de esta forma se dice que están en **contacto térmico**. En algún momento la temperatura de los cuerpos será la misma, ya que uno se calentará y el otro se enfriará. El **equilibrio térmico** es la situación en la que el intercambio neto de energía entre dos cuerpos que se encuentran en contacto térmico es nulo



Supongamos dos cuerpos A y B que no están en contacto térmico y un tercer objeto C que utilizaremos como instrumento de medida, el termómetro es un instrumento calibrado para medir la temperatura.

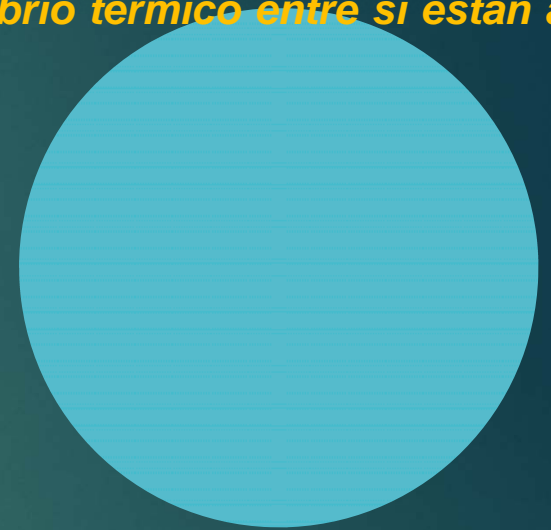
Queremos determinar si A y B estarían en equilibrio térmico si estuvieran en contacto térmico. Lo que hacemos es poner el cuerpo A en contacto térmico con el termómetro y anotamos la temperatura.

A continuación ponemos el termómetro en contacto térmico con el cuerpo B y anotamos la temperatura.

Si las dos lecturas son iguales A y B se encuentran en equilibrio térmico.

Si A y B se ponen en contacto térmico la lectura neta de la energía entre ellos será nula.

Definimos la Ley Cero de la siguiente forma si dos objetos A y B considerados por separados están en equilibrio térmico con un tercer cuerpo C, entonces A y B están equilibrio térmico. A partir de este enunciado puede definirse el concepto de temperatura es la propiedad que permite determinar si un objeto está en equilibrio térmico con otros cuerpos. Dos objetos que están equilibrio térmico entre si están a la misma temperatura.



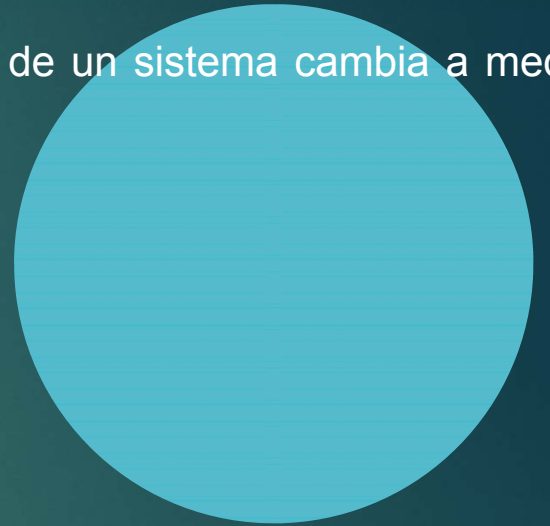
Termómetros y escala de temperaturas

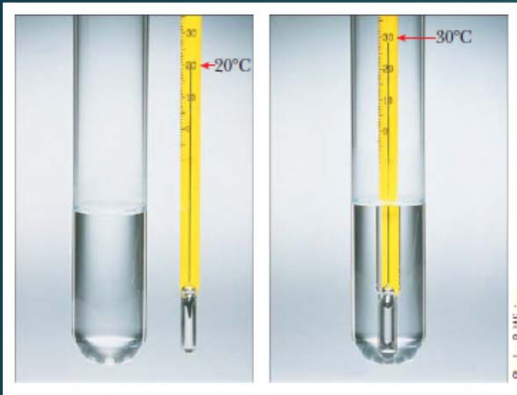
Los termómetros son dispositivos que sirven para medir la temperatura de un sistema.

Todos los termómetros se basan en el principio de que alguna propiedad física de un sistema cambia a medida que varía la temperatura del sistema.

Algunas propiedades físicas que cambian con la temperatura son:

- 1) el volumen de un líquido
- 2) las dimensiones de un sólido
- 3) la presión de un gas a volumen constante
- 4) el volumen de un gas a presión constante
- 5) la resistencia eléctrica de un conductor
- 6) el color de un objeto.





1) El volumen de un líquido:

Un termómetro de uso cotidiano consiste de una masa de líquido, por lo general mercurio o alcohol, que se expande en un tubo capilar de vidrio cuando se calienta. En este caso, la propiedad física que cambia es el volumen del líquido. Cualquier cambio de temperatura en el intervalo del termómetro se define como proporcional al cambio en longitud de la columna de líquido. El termómetro se calibra al colocarlo en

contacto térmico con un sistema natural que permanezca a temperatura constante. Uno de dichos sistemas es una mezcla de agua y hielo en equilibrio térmico a presión atmosférica.

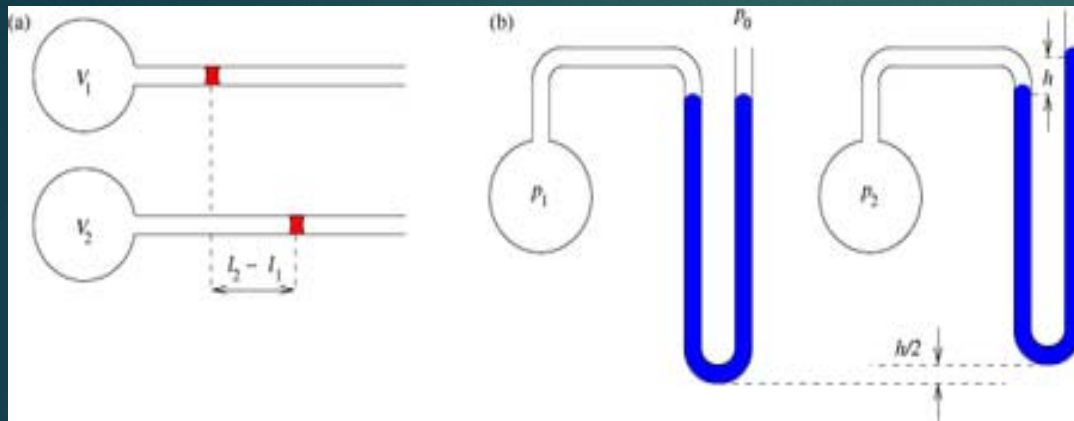
En la **escala de temperatura Celsius**, esta mezcla se define como una temperatura de cero grados Celsius, que se escribe como 0°C ; esta temperatura se llama **punto de hielo del agua**. Otro sistema usado comúnmente es una mezcla de agua y vapor en equilibrio térmico a presión atmosférica; su temperatura se define como 100°C , que es el **punto de vapor del agua**. Estos dos puntos, la longitud de la columna de líquido entre los dos puntos se divide en 100 segmentos iguales para crear la escala Celsius. Por lo tanto, cada segmento indica un cambio en temperatura de un grado Celsius. Los termómetros calibrados de esta manera presentan problemas cuando se necesitan lecturas de extrema precisión.

Por ejemplo, las lecturas proporcionadas por un termómetro de alcohol calibrado en los puntos de hielo y de vapor de agua quizá concuerden, solo en los puntos de calibración, con las lecturas que da un termómetro de mercurio. Porque el mercurio y el alcohol tienen diferentes propiedades de expansión térmica, cuando un termómetro lee una temperatura de, por ejemplo 50°C , el otro tal vez indique un valor un poco diferente. Las discrepancias entre termómetros son especialmente grandes cuando las temperaturas a medir están lejos de los puntos de calibración. Un problema adicional, que es práctico, de cualquier termómetro, es el intervalo limitado de temperaturas en las que se puede usar. Un termómetro de mercurio, por ejemplo, no se puede usar por abajo del punto de congelación del mercurio, que es -39°C , y un termómetro de alcohol no es útil para medir temperaturas superiores a 85°C , el punto de ebullición del alcohol. Para superar este problema, es necesario un termómetro universal cuyas lecturas sean independientes de la sustancia que se use. El termómetro de gas, que se estudia en la siguiente sección, plantea este requerimiento.

2) Las dimensiones de un solido:

Este tema se desarrolla cuando se vea Expansión térmica de sólidos y líquidos

3) Termómetro de presión de un gas a volumen constante:

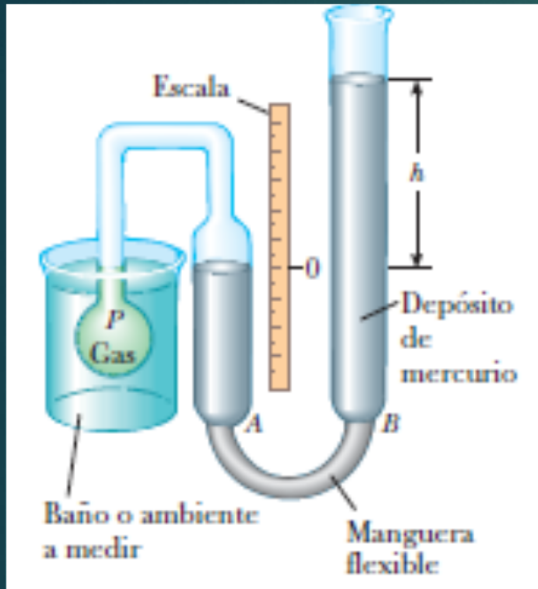


El termómetro de gas de constante es muy preciso, tiene un margen de aplicación extraordinaria: desde -27°C hasta 1487°C . Pero es más complicado, por lo que se utiliza más bien como un instrumento normativo para la graduación de otros termómetros.

Al igual que en el de mercurio: se eligen dos entornos de temperaturas (ebullición y congelación de agua) se le asignan dos temperaturas (0 y 100 en la escala celsius), y se miden las presiones correspondientes.

El termómetro de gas a volumen constante se compone de una ampolla con gas —[helio](#), [hidrógeno](#) o [nitrógeno](#), según la gama de temperaturas deseada— y un manómetro medidor de la presión. Se pone la ampolla del gas en el ambiente cuya temperatura hay que medir, y se ajusta entonces la columna de [mercurio](#) ([manómetro](#)) que está en conexión con la ampolla, para darle un volumen fijo al gas de la ampolla. La altura de la columna de mercurio indica la presión del gas. A partir de ella se puede calcular la temperatura.

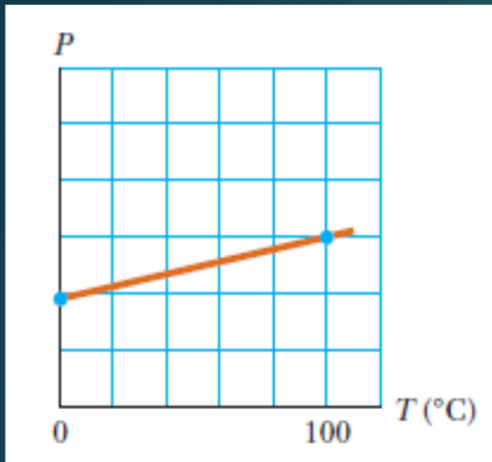
4) Termómetro de gas a volumen constante y escala absoluta de temperatura



Una versión de un termómetro de gas es el aparato de volumen constante que se muestra en la figura. Una versión de un termómetro de gas es el aparato de volumen constante que se muestra en la figura. El cambio físico que se aprovecha en este dispositivo es la variación de la presión de un volumen de gas fijo debida a la temperatura. La celda se sumerge en un baño de hielo-agua y el depósito de mercurio B se eleva o baja hasta que la parte superior del mercurio en la columna A está en el punto cero de la escala. La altura h , la diferencia entre los niveles de mercurio en el depósito B y la columna A , indica la presión en la celda a 0°C .

Enseguida la celda se sumerge en agua al punto de vapor. El depósito B se reajusta hasta que la parte superior del mercurio en la columna A de nuevo está en cero en la escala, así se asegura de que el volumen del gas es el mismo que era cuando la celda estaba en el baño de hielo (de ahí la designación de "volumen constante"). Este ajuste del depósito B da un valor para la presión de gas a 100°C .

Después estos dos valores de presión y temperatura se grafican como se muestra en la figura

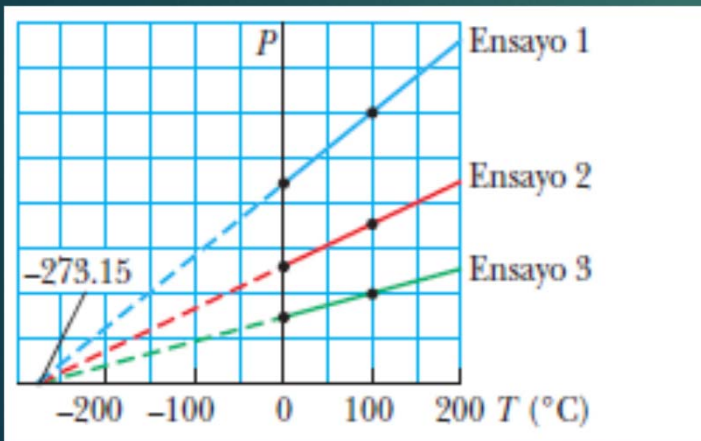


La línea que une los dos puntos sirve como una curva de calibración para temperaturas desconocidas. (Otros experimentos demuestran que una correspondencia lineal entre presión y temperatura es una muy buena suposición.) Para medir la temperatura de una sustancia, la celda de gas de la figura, se coloca en contacto térmico con la sustancia y la altura del depósito *B* se ajusta hasta que la parte superior de la columna de mercurio en *A* este en cero en la escala. La altura de la columna de mercurio en *B* indica la

presión del gas; al conocer la presión, la temperatura de la sustancia se encuentra mediante la gráfica de la figura. Ahora suponga que usa termómetros de gas para medir las temperaturas de varios gases a diferentes presiones iniciales. Los experimentos demuestran que las lecturas del termómetro son casi independientes del tipo de gas usado, en tanto la presión del gas sea baja y la temperatura este arriba del punto en el que el gas se licua. La concordancia entre termómetros que usan varios gases mejora a medida que se reduce la presión. Si las líneas rectas de la figura se extienden hacia temperaturas negativas, se encuentra un resultado notable: **¡en cada caso, la presión es cero cuando la temperatura es -273.15°C !** Este hallazgo sugiere algún papel especial que dicha temperatura particular debe jugar. Se usa como la base para la **escala absoluta de temperatura**, que establece

El cambio físico que se aprovecha en este dispositivo es la variación de la presión de un volumen de gas fijo debida a la temperatura. La celda se sumerge en un baño de hielo-agua y el depósito de mercurio *B* se eleva o baja hasta que la parte superior del mercurio en la columna *A* esta en el punto cero de la escala. La altura *h*, la diferencia entre los niveles de mercurio en el depósito *B* y la columna *A*, indica la presión en la celda a 0°C.

Enseguida la celda se sumerge en agua al punto de vapor. El depósito *B* se reajusta hasta que la parte superior del mercurio en la columna *A* de nuevo esta en cero en la escala, así se asegura de que el volumen del gas es el mismo que era cuando la celda estaba en el baño de hielo (de ahí la designación de “volumen constante”). Este ajuste del depósito *B* da un valor para la presión de gas a 100°C. Después estos dos valores de presión y temperatura se grafican como se muestra en la figura. La línea que une los dos puntos sirve como una curva



de calibración para temperaturas desconocidas. (Otros experimentos demuestran que una correspondencia lineal entre presión y temperatura es una muy buena suposición.) Para medir la temperatura de una sustancia, la celda de gas de la figura 19.3 se coloca en contacto térmico con la sustancia y la altura del depósito *B* se ajusta hasta que la parte superior de la columna de mercurio en *A* este en cero en la escala.

La altura de la columna de mercurio en B indica la presión del gas; al conocer la presión, la temperatura de la sustancia se encuentra mediante la gráfica de la figura. Ahora suponga que usa termómetros de gas para medir las temperaturas de varios gases a diferentes presiones iniciales. Los experimentos demuestran que las lecturas del termómetro son casi independientes del tipo de gas usado, en tanto la presión del gas sea baja y la temperatura este arriba del punto en el que el gas se licua. La concordancia entre termómetros que usan varios gases mejora a medida que se reduce la presión.

Si las líneas rectas de la figura se extienden hacia temperaturas negativas, se encuentra un resultado notable: **en cada caso, la presión es cero cuando la temperatura es -273.15°C** ! Este hallazgo sugiere algún papel especial que dicha temperatura particular debe jugar. Se usa como la base para la **escala absoluta de temperatura**, que establece 273.15°C como su punto cero. A esta temperatura usualmente se le refiere como **cero absoluto**. Su indicación es cero porque a temperatura muy baja la presión del gas se hace negativa, lo que no tiene sentido. El tamaño de un grado en la escala absoluta de temperatura se elige como idéntica al tamaño de un grado en la escala Celsius. Debido a eso, la conversión entre dichas temperaturas es

$$T_C = T_K - 273.15$$

Donde T_C es la temperatura Celsius y T_K es la temperatura absoluta.

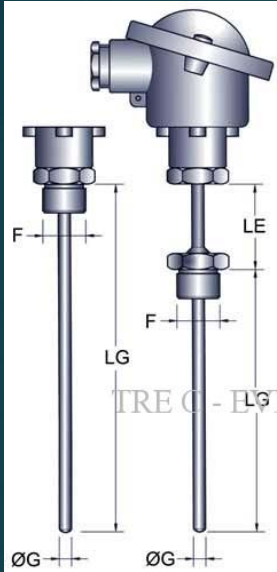
Ya que los puntos de hielo y vapor son experimentalmente difíciles de duplicar y dependen de la presión atmosférica, en 1954 el Comité Internacional de Pesos y Medidas adoptó una escala absoluta de temperatura en función de dos nuevos puntos fijos. El primer punto es el cero absoluto. La segunda temperatura para esta nueva escala se eligió como el **punto triple del agua**, que es la combinación única de temperatura y presión en la que el agua líquida, gaseosa y sólida (hielo) coexisten en equilibrio. Este punto triple se presenta una temperatura de 0.01°C y una presión de 4.58 mm de mercurio. En la escala nueva, que usa la unidad *kelvin*, la temperatura del agua en el punto triple se estableció en 273.16 kelvin, abreviada 273.16 K. Esta elección se hizo de modo que la antigua escala absoluta de temperatura de acuerdo en los puntos de hielo y vapor concordaría de modo cercano con la nueva escala en función del punto triple. Esta escala de temperatura absoluta nueva (también llamada **escala Kelvin**) emplea la unidad del SI de temperatura absoluta, el **kelvin**, que se define como **$1/273.16$ de la diferencia entre el cero absoluto y la temperatura del punto triple del agua**. La figura da la temperatura absoluta de varios procesos y estructuras físicos. La temperatura del cero absoluto (0°K) no se puede lograr, aunque experimentos de laboratorio han estado muy cerca de lograrlo, han llegado a temperaturas de menos de un nano kelvin.

5) La resistencia eléctrica de un conductor:

Termómetros de resistencia de platino (Pt)

Características principales

La resistencia a la termo-PT100 (comúnmente llamado “PT100”) son adecuados para los elementos sensibles a la temperatura para medir la temperatura dada su especial sensibilidad, precisión y fiabilidad. Disponible en cualquier forma, tamaño y materiales, la PT100 se aplican habitualmente en todos los campos de aplicación donde la temperatura máxima de trabajo es $\leq 650^{\circ}\text{C}$ (1200°F).



VENTAJAS:

Confiabilidad

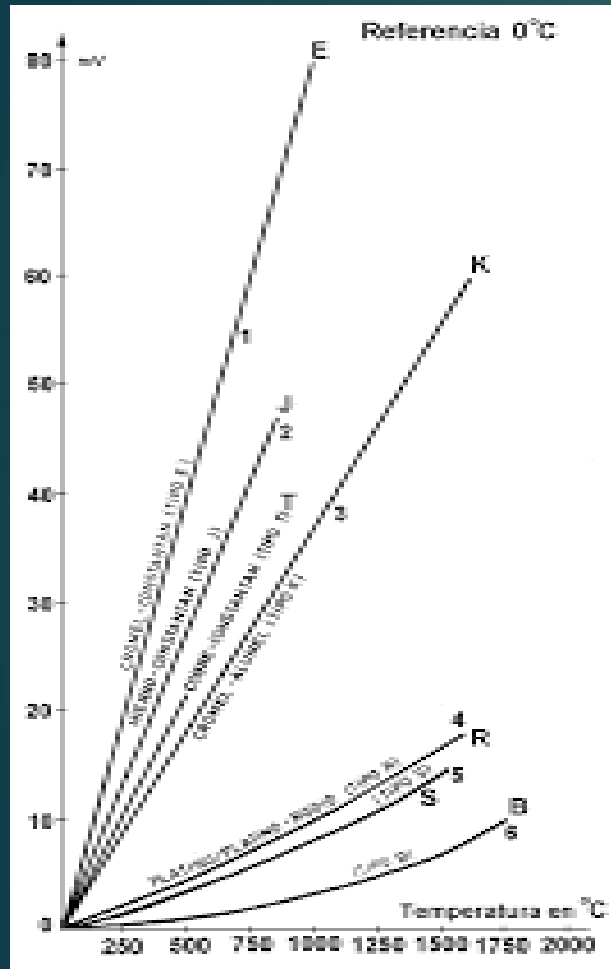
De alto rendimiento que figuran en tamaño compacto

Precisión de la medida extrema

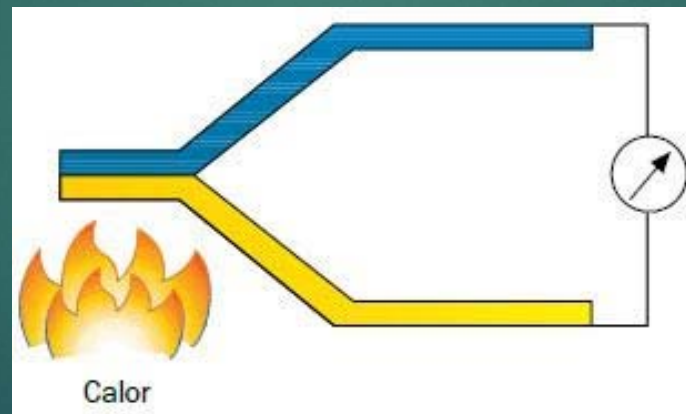
Temperatura [°C]	Temperatura [°F]	Resistencia [ohmios]
-200.00	-328.00	18.5201
-100.00	-148.00	60.2558
0.00	32.00	100.0000
100.00	212.00	138.5055
200.00	392.00	175.8560
300.00	572.00	212.0515
400.00	752.00	247.0920
500.00	932.00	280.9775
600.00	1112.00	313.7080
700.00	1292.00	345.2835
800.00	1472.00	375.7040
850.00	1562.00	390.4811

Que es una termocupla?

Las termocuplas son los sensores de temperatura mas común utilizados industrialmente.

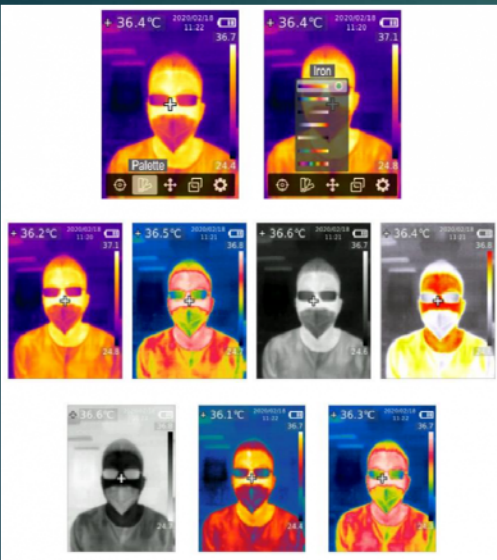


Una termocupla se hace de dos alambres de distintos material unidos e uno de sus extremos (soldados generalmente). Al aplicar temperatura en la unión de los materiales se genera un voltaje (efecto Seebeck) muy pequeño del orden de los milivoltios el cual aumenta con la temperatura



6) El color de un objeto:

Cámara térmica para medir temperatura corporal desde monitor externo:



Este modelo de cámara térmica para medición de temperatura corporal en tiempo real tiene resolución térmica elevada y alta precisión de detección ($\pm 0.5^{\circ}\text{C}$). Además cuenta con un rango de medición de entre 30 y 45°C y permite medir a distancias seguras de $1 \sim 1.5\text{m}$ evitando lo máximo posible la posibilidad de contagio sobre las personas encargadas de realizar la inspección. Cuenta también con luz informativa de aviso para cuando se detecta una temperatura superior a lo normal para evitar errores.

Tiene doble sensor, además del térmico anteriormente mencionado dispone de uno óptico con resolución también elevada. Se puede observar la temperatura de las personas que pasan por delante de la misma en cada momento a tiempo real gracias a la termografía en la pantalla de la cámara o desde el software en el ordenador.

¿Qué es la termografía y cómo funciona una cámara térmica para detectar fiebre a distancia?

Explicado de forma sencilla, la termografía se encarga de crear imágenes a partir de la energía térmica que genera cualquier objeto o cuerpo, distinguiéndolas y creando imágenes de distintos colores, todo ello en base a la temperatura (el calor por lo general se muestra en tonos rojizos).



Las escalas de temperatura Celsius, Fahrenheit y Kelvin

La ecuación muestra que la temperatura Celsius T_C se desplaza de la temperatura absoluta (Kelvin) T en 273.15° . Ya que el tamaño de un grado es el mismo en las dos escalas, una diferencia de temperatura de 5°C es igual a una diferencia de temperatura de 5°K . Las dos escalas difieren solo en la elección del punto cero. Por lo tanto, la temperatura del punto de hielo en la escala Kelvin, 273.15 K , corresponde a 0.00°C , y el punto de vapor en la escala Kelvin, 373.15°K , es equivalente a 100.00°C .

Una escala de temperatura común y de uso actual en Estados Unidos es la **escala Fahrenheit**. Dicha escala ubica la temperatura del punto de hielo en 32°F y la temperatura del punto de vapor en 212°F . La relación entre las escalas de temperatura Celsius y Fahrenheit es:

$$T_F = \frac{9}{5} T_C + 32^\circ\text{F}$$

$$T_C = \frac{5}{9} (T_F - 32^\circ\text{F})$$

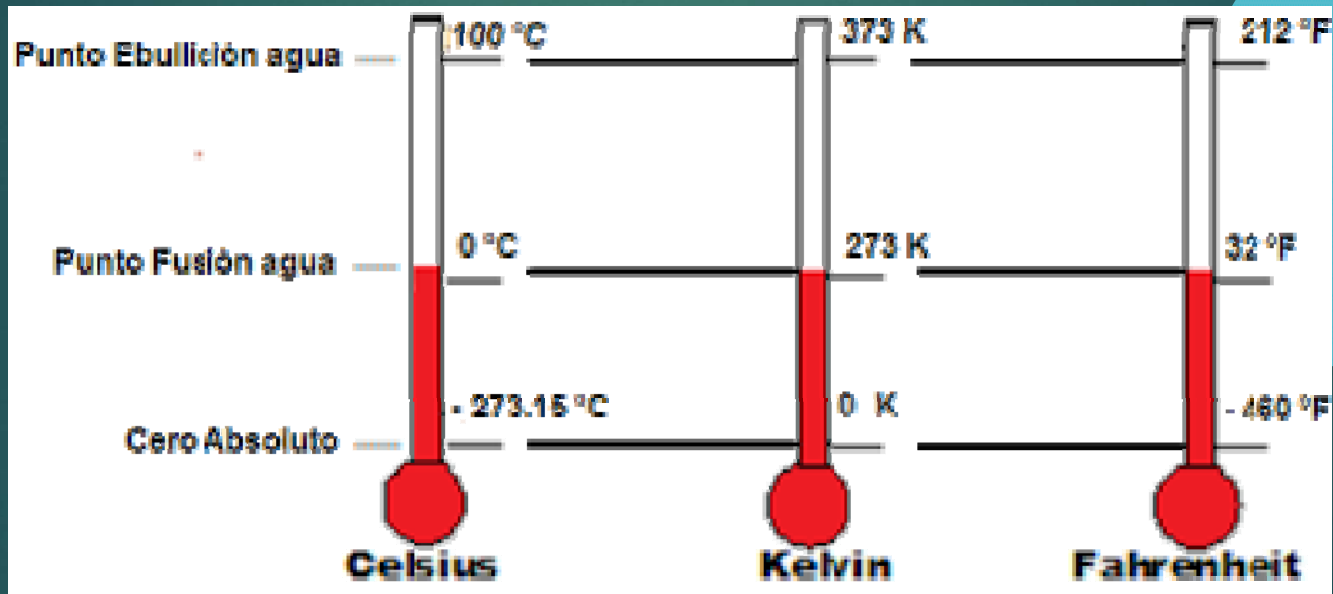
A partir de las ecuaciones se encuentra una correspondencia entre los cambios de temperatura en las escalas Celsius, Kelvin y Fahrenheit:

$$\Delta T_C = \Delta T - \frac{5}{9} \Delta T_F$$

De estas tres escalas de temperatura, solo la escala Kelvin está en función de un verdadero valor de temperatura cero. Las escalas Celsius y Fahrenheit se basan en un cero arbitrario asociado con una sustancia particular, agua, en un planeta particular, la Tierra.

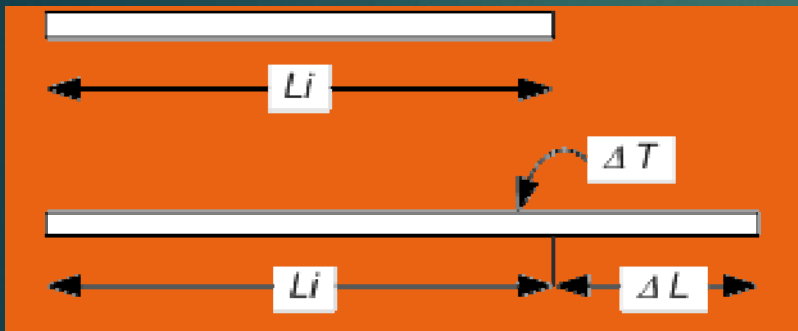
En consecuencia, si usted encuentra una ecuación que pida una temperatura T o que involucre una relación de temperaturas, *debe* convertir todas las temperaturas a kelvin.

Si la ecuación contiene un cambio en temperatura ΔT , usar las temperaturas Celsius le dará la respuesta correcta, a la luz de la ecuación, pero siempre es *más seguro* convertir las temperaturas a la escala Kelvin.



Expansión térmica de sólidos y líquidos

El estudio del termómetro líquido utiliza uno de los cambios mejor conocidos en una sustancia: a medida que aumenta la temperatura, su volumen aumenta. Este fenómeno, conocido como **expansión térmica**, juega un papel importante en numerosas aplicaciones de ingeniería. Por ejemplo, las juntas de expansión térmica, como las que se deben incluir en edificios, autopistas de concreto, vías ferroviarias, paredes de ladrillo y puentes, para compensar los cambios dimensionales que ocurren a medida que cambia la temperatura.



Suponga que un objeto tiene una longitud inicial L_i a lo largo de alguna dirección en alguna temperatura y la longitud aumenta en una cantidad ΔL para un cambio en temperatura ΔT . Ya que es conveniente considerar el cambio fraccionario en longitud por cada grado de cambio de temperatura, el **coeficiente de expansión lineal promedio** se define como

$$\alpha = \frac{\Delta L}{L_i \Delta T}$$

Los experimentos demuestran que α es constante para pequeños cambios de temperatura. Para propósitos de cálculo, esta ecuación por lo general se reescribe como:

$$\Delta L = \alpha L_i \Delta T$$

o como

$$L_f - L_i = \alpha L_i (T_f - T_i)$$

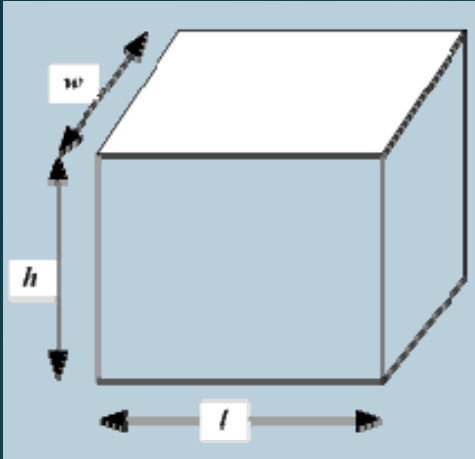
donde L_f es la longitud final, T_i y T_f son las temperaturas inicial y final, respectivamente, y la constante de proporcionalidad α es el coeficiente promedio de expansión lineal para un material determinado y tiene unidades de $1/^\circ\text{C}$.

Es útil pensar en la expansión térmica como un aumento efectivo o como una ampliación fotográfica de un objeto. Por ejemplo, a medida que una rondana metálica se calienta (figura 19.8), todas las dimensiones, incluido el radio del orificio, aumentan de acuerdo con la ecuación 19.4. **Una cavidad en un trozo de material se expande en la misma forma como si la cavidad estuviese llena con el material.** Una tabla menciona los coeficientes de expansión lineal promedio de diferentes materiales. Para dichos materiales, α es positiva, lo que indica un aumento en longitud a temperatura creciente.

Ya que las dimensiones lineales de un objeto cambian con la temperatura, se sigue que el área superficial y el volumen también cambian. El cambio en volumen es proporcional al volumen inicial V_i y al cambio en temperatura de acuerdo con la relación

$$\Delta V = \beta V_i \Delta T$$

Donde β es el **coeficiente de expansión volumétrica promedio**. Para encontrar la correspondencia entre β y α , suponga que el coeficiente de expansión lineal promedio del sólido es el mismo en todas direcciones; es decir: suponga que el material es *isotrópico*.



Considere una caja solida de dimensiones l , w y h . Su volumen a cierta temperatura T_i es

$$V_i = lwh.$$

Si la temperatura cambia a $T_i + \Delta T$, su volumen cambia a $V_i + \Delta V$, donde cada dimensión cambia de acuerdo con la ecuación. Por lo tanto,

$$V_i + \Delta V = (l + \Delta l)(w + \Delta w)(h + \Delta h)$$

$$V_i + \Delta V = (l + \alpha l \Delta T)(w + \alpha w \Delta T)(h + \alpha h \Delta T)$$

$$V_i + \Delta V = lwh(1 + \alpha \Delta T)^3$$

$$V_i + \Delta V = V_i[(1 + 3\alpha \Delta T) + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3]$$

Al dividir ambos lados por V_i y aislar el término $\Delta V/V_i$, se obtiene el cambio fraccionario en volumen:

$$\frac{\Delta V}{V_i} = 3\alpha \Delta T + 3(\alpha \Delta T)^2 + (\alpha \Delta T)^3$$

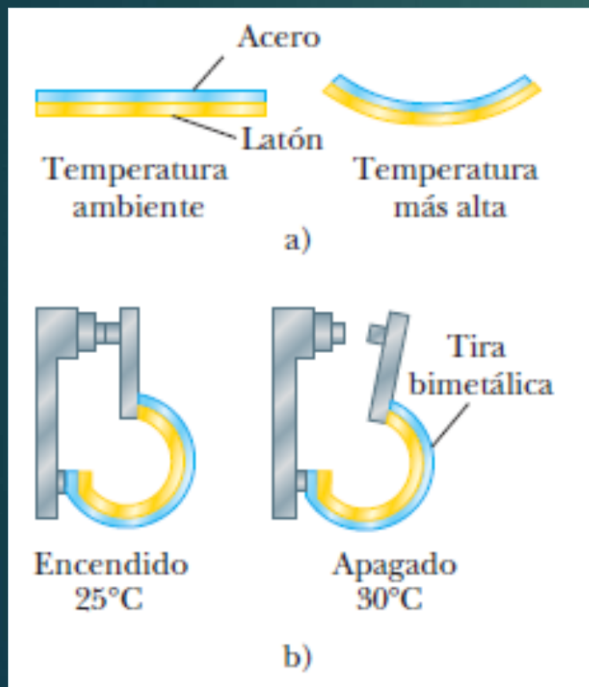
Puesto que $\alpha \Delta T \ll 1$ para valores representativos de ΔT ($< \sim 100^\circ\text{C}$), se desprecian los términos $3(\alpha \Delta T)^2$ y $(\alpha \Delta T)^3$. Al hacer esta aproximación, es claro que

$$\frac{\Delta V}{V_i} = 3\alpha \Delta T \rightarrow \Delta V = (3\alpha) V_i \Delta T$$

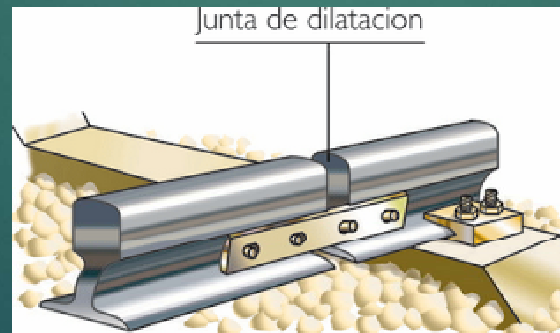
Al comparar esta expresión con la ecuación anterior se demuestra que

$$\beta = (3\alpha)$$

Como indica la tabla, cada sustancia tiene su propio coeficiente de expansión promedio. Un mecanismo simple, llamado *tira bimetálica*, que se encuentra en dispositivos prácticos como termostatos, usa la diferencia en coeficientes de expansión para diferentes materiales. Consiste de dos tiras delgadas de metales distintos enlazados juntos. A medida que la temperatura de la tira aumenta, los dos metales se expanden por cantidades diferentes y la tira se dobla como se muestra en la figura

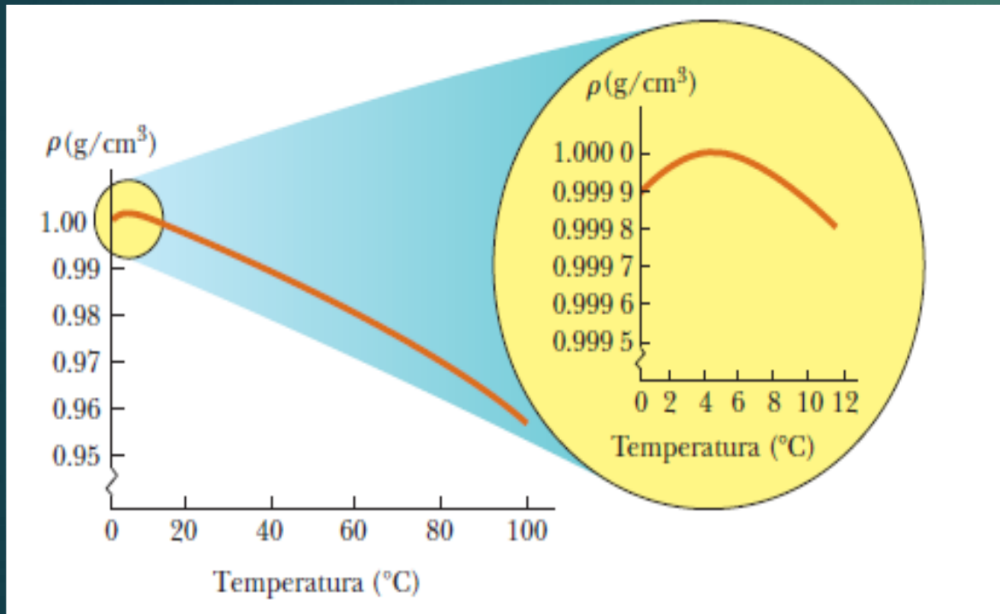


- a) Una tira bimetálica se dobla a medida que la temperatura cambia, porque los dos metales tienen diferentes coeficientes de expansión.
- b) Una tira bimetálica usada en un termostato para interrumpir o hacer contacto eléctrico.



El inusual comportamiento del agua

Por lo general los líquidos aumentan en volumen con temperatura creciente y tienen coeficientes de expansión volumétrica promedio alrededor de diez veces mayores que los sólidos. El agua fría es una excepción a esta regla, como puede ver en la curva de densidad con temperatura, que se muestra en la figura. A medida que la temperatura aumenta de 0°C a 4°C, el agua se contrae y por lo tanto su densidad aumenta. Arriba de 4°C, el

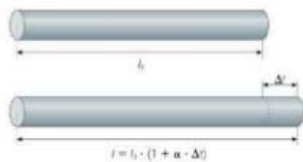


agua se expande con temperatura creciente y así su densidad disminuye.

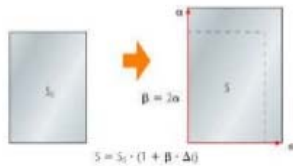
En consecuencia, la densidad del agua alcanza un valor máximo de 1.000 g/cm³ a 4°C. Este inusual comportamiento de expansión térmica del agua sirve para explicar por qué un estanque empieza a congelarse en la superficie, en lugar de hacerlo en el fondo. Cuando la temperatura del aire cae de, por ejemplo, 7°C a 6°C, el agua superficial también se enfría y en consecuencia disminuye en volumen.

Tipos de dilatación

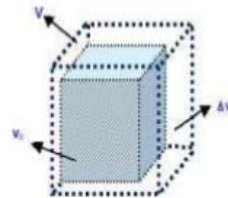
Dilatación lineal.
aumenta su longitud.



Dilatación superficial
Afecta a la superficie de un cuerpo.



Dilatación cúbica. se dilata en todo su conjunto (volumen)



Como resultado, el agua de la superficie se hunde y agua más caliente de abajo se fuerza a la superficie para enfriarse. Sin embargo, cuando la temperatura del aire esta entre 4°C y 0°C , el agua de la superficie se expande mientras se enfría y se vuelve menos densa que el agua bajo ella. El proceso de mezcla se detiene y al final el agua de la superficie se congela. A medida que el agua se congela, el hielo permanece en la superficie porque el hielo es menos denso que el agua. El hielo continua acumulándose en la superficie, mientras que el agua cercana al fondo permanece a 4°C . Si este no fuese el caso, los peces y otras formas de vida marina no sobrevivirían. **Variación de la densidad del agua a presión atmosférica con la temperatura.** La inserción a la derecha muestra que la densidad máxima del agua se presenta a 4°C .

Calor y energía interna

La energía interna es toda la energía de un sistema que se asocia con sus componentes microscópicos, átomos y moléculas, cuando se observa desde un sistema de referencia que está en reposo respecto al sistema.

La energía interna incluye la energía cinética del movimiento aleatorio traslacional, rotacional y vibratorio de las moléculas; la energía potencial intermolecular.

El calor es la energía que se transfiere entre un sistema y el medio ambiente, cuando hay una diferencia de temperatura entre ellos.

Cuando calentamos una sustancia, transferimos energía hacia ella al colocarla en contacto con alrededores que tienen una mayor temperatura. Tal es el caso, por ejemplo, cuando colocas una sartén de agua fría en el quemador de una estufa. El quemador está a una temperatura mayor que el agua y, por lo tanto, el agua gana energía. Utilizamos el símbolo Q para representar la energía transferida.

Unidades de calor

Los primeros estudios acerca del calor se enfocaron en el resultante aumento en temperatura de una sustancia, que con frecuencia era agua. Las nociones iniciales de calor se basaron en un fluido llamado *calórico* que fluía de una sustancia a otra y causaba cambios en la temperatura. A partir del nombre de este fluido mítico salió una unidad de energía relacionada con los procesos térmicos, **la caloría (cal), que se define como la cantidad de transferencia de energía necesaria para elevar la temperatura de 1 g de agua de 14.5°C a 15.5°C.**

(La “Caloría”, escrita con C mayúscula y que se usa para describir el contenido energético de los alimentos, es en realidad una kilocaloría.)

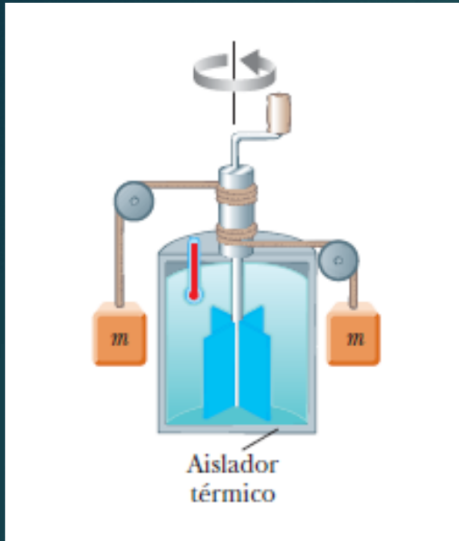
La unidad de energía en el sistema estadounidense es la unidad térmica británica (Btu), que es la cantidad de transferencia de energía que se requiere para elevar la temperatura de 1 lb de agua de 63°F a 64°F.

Una vez que la correspondencia entre energía y procesos térmicos y mecánicos quedó evidente, no hubo necesidad de una unidad separada para los procesos térmicos.

El Joule (J) ya se definió como una unidad de energía respecto a los procesos mecánicos

El equivalente mecánico del calor

En los capítulos energía de un sistema y conservación de la energía se encontró que, siempre que la fricción este presente en un sistema mecánico, la energía mecánica en el sistema disminuye; en otras palabras, la energía mecánica no se conserva en presencia de fuerzas no conservativas. Varios experimentos demuestran que esta energía mecánica simplemente no desaparece sino que se transforma en energía interna. Puede realizar tal experimento en casa al martillar un clavo en un trozo de madera. ¿Que sucede a toda la energía cinética del martillo una vez que haya terminado? Parte de ella ahora esta en el martillo como energía interna, como se demuestra por el clavo mensurablemente mas caliente. Aunque esta conexión entre energía mecánica e interna la sugirió por primera vez Benjamín Thompson, fue James Joule quien estableció la equivalencia de la reducción en energía mecánica y el aumento de energía interna.



En la figura se muestra un diagrama esquemático del experimento mas famoso de Joule. El sistema de interés es el agua en un contenedor térmicamente aislado. Sobre el agua se invierte trabajo mediante una rueda de paletas giratoria, que se impulsa mediante pesados bloques que caen con una rapidez constante. Si la perdida de energía en los cojinetes y a través de las paredes es despreciable, la perdida en energía potencial del sistema bloques-Tierra mientras los bloques caen es igual al trabajo invertido por la rueda de paletas sobre el agua. Si los dos bloques caen una distancia h , la perdida de energía potencial es $2mgh$, donde m es la masa de un bloque; esta energía hace que la temperatura del agua

aumente debido a la fricción entre las paletas y el agua. Al variar las condiciones del experimento, Joule encontró que la perdida en energía mecánica es proporcional al producto de la masa del agua y el aumento en la temperatura del agua. La constante de proporcionalidad que encontró era de aproximadamente $4.18 \text{ J / g } ^\circ\text{C}$. 4.18 J de energía mecánica elevan la temperatura de 1 g de agua en 1°C . Mediciones mas precisas tomadas mas tarde demostraron que la proporcionalidad era de $4.186 \text{ J / g } ^\circ\text{C}$ cuando la temperatura del agua se elevaba de 14.5°C a 15.5°C . Aquí se adopta este valor de “caloría de 15 grados”:

$$1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}^* \quad \text{otra igual utilizada es} \quad 1 \text{ Btu} = 0.252 \text{ cal}$$

* Esta igualdad se conoce, por razones meramente históricas, como el **equivalente mecánico del calor**.

Capacidad calorífica - Calor específico

La cantidad de energía calorífica que se requiere para elevar la temperatura de una masa dada de sustancia a otra.

Capacidad calorífica (C): de cualquier sustancia se define como la cantidad calorífica que se requiere para elevar la temperatura de la sustancia 1°C.

Si decimos que Q unidades de calor se agregan a una sustancia y producen un cambio de temperatura ΔT

$$\text{capacidad calorífica} \quad C = \frac{Q}{\Delta T} \quad \frac{(\text{cal})}{(^{\circ}\text{C})}$$

hacemos que $\Delta T = 1^{\circ}\text{C}$

Observamos que la capacidad calorífica de un cuerpo es numéricamente igual a la cantidad de calor Q que hay que suministrarle para incrementar su temperatura en 1°C

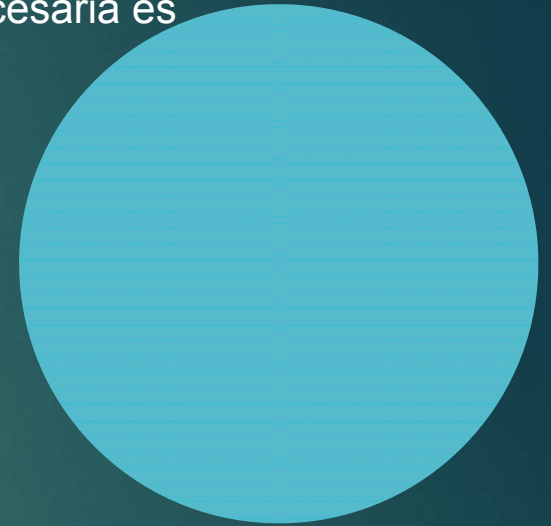
Calor específico (c): es la capacidad calorífica por unidad de masa:

$$\text{calor específico} \quad c = \frac{C}{m} = \frac{\frac{Q}{\Delta T}}{m} = \frac{Q}{m \Delta T} \quad \frac{(\text{cal})}{(\text{g } ^{\circ}\text{C})}$$

El calor específico de una sustancia es numéricamente igual a la cantidad de calor que hay que suministrarle a la unidad de masa para incrementar su temperatura en 1°C.

Podemos expresar la energía calorífica Q transferida entre una sustancia de masa m y los alrededores para un cambio de temperatura $\Delta T = T_f - T_i$ entonces deducimos la cantidad de calor necesaria es

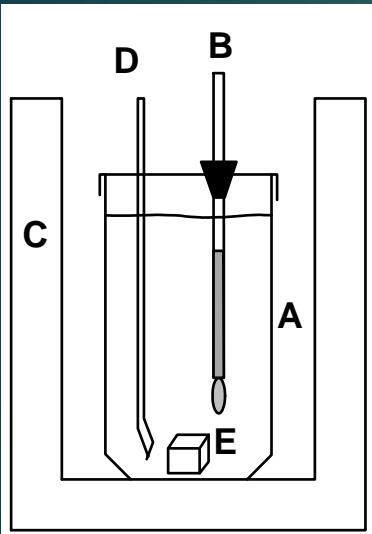
$$Q = m c \Delta T = m c (T_f - T_i) = [cal]$$



Calorímetro de agua

Una técnica para medir calor específico involucra el calentamiento de una muestra en alguna temperatura conocida T_x , al colocarla en un recipiente que contenga agua de masa conocida y temperatura $T_w < T_x$, y medir la temperatura del agua después de que se logra el equilibrio. Esta técnica se llama **calorimetría**, y los dispositivos donde se presenta esta transferencia de energía se llaman **calorímetros**. Si el sistema de la muestra y el agua esta aislado, el principio de conservación de energía requiere que la cantidad de energía que sale de la muestra (de calor específico desconocido) sea igual a la cantidad de energía que entra al agua.³ La conservación de energía permite escribir la representación matemática de este enunciado energético como:

$$Q_{frio} = -Q_{caliente}$$



El calorímetro consiste de una vasija metálica (A) de paredes delgadas y cuya capacidad es de aproximadamente 2 litros, la superficie exterior esta niquelada para reducir las pérdidas por radiación. La vasija tiene una cantidad conocida de agua y esta provista de una tapa a través de la cual pasa un termómetro (B) y un agitador (D). Las pérdidas de calor se minimizan al máximo rodeando la vasija con una envoltura (C) impermeable al calor. **El calorímetro de agua se utiliza para determinar el calor específico de una sustancia.**

Como se utiliza:

Supongamos que en principio queremos medir la cantidad de calor que entrega un cuerpo al ser introducido en el calorímetro (claro está, en este caso $t_i > t_{ical}$)

Se toma una muestra (E) de la sustancia en cuestión se la calienta en una estufa a una temperatura conocida t_i , sea m_c la masa y c_c su calor específico.

Se agita el agua a través del agitador y se mide su temperatura en el calorímetro y se agita de nuevo el agua volviendo a medir la temperatura

Sean t_{ical} y t_f la temperatura inicial y final del agua, m_A la masa del agua y m_R la masa del calorímetro y c_R su calor específico. Si no hay pérdidas de calor durante el experimento, el calor cedido por la muestra al enfriarse de t_i a t_f debe ser igual al calor ganado por el agua y el recipiente del calorímetro.

Por consiguiente se puede escribir la siguiente ecuación, sea:

m_c y c_c = masa y calor específico del cuerpo

m_A y c_A = masa y calor específico del agua

m_R y c_R = masa y calor específico del recipiente

m_{RE} y c_{RE} = masa y calor específico del removedor

m_v y c_v = masa y calor específico del vidrio

m_{Hg} y c_{Hg} = masa y calor específico del mercurio

t_i = temperatura inicial del cuerpo antes de ser introducido o mejor inmediatamente a ser introducido en el calorímetro

t_{ical} = temperatura inicial del calorímetro

t_F = temperatura final del calorímetro.

$$m_c c_c (t_F - t_i) = m_A c_A (t_F - t_{ical}) + m_R c_R (t_F - t_{ical}) + m_{RE} c_{RE} (t_F - t_{ical}) + m_v c_v (t_F - t_{ical}) + m_{Hg} c_{Hg} (t_F - t_{ical})$$

Como es muy incómodo trabajar con tantos términos se hace lo siguiente:

Sacamos factor común $c_A (t_F - t_{ical})$

Entonces nos queda:

$$m_c c_c (t_F - t_i) = c_A (t_F - t_{ical}) \left[m_A + m_R \frac{c_R}{c_A} + m_{RE} \frac{c_{RE}}{c_A} + m_v \frac{c_v}{c_A} + m_{Hg} \frac{c_{Hg}}{c_A} \right]$$

Sabemos que el calor específico del agua es:

$$c_A = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ\text{C}}$$

siempre es conveniente escribirlo porque él tiene unidades y así los cociente adimensionales.

$$\frac{c_R}{c_A}; \frac{c_{RE}}{c_A}; \frac{c_v}{c_A}; \frac{c_{Hg}}{c_A} \text{ son}$$

Se denomina equivalente en agua del calorímetro π a una masa hipotética de agua que absorbe la misma cantidad de calor que todo aquello que no es de agua en él:

$$\pi = \left[m_A + m_R \frac{c_R}{c_A} + m_{RE} \frac{c_{RE}}{c_A} + m_v \frac{c_v}{c_A} + m_{Hg} \frac{c_{Hg}}{c_A} \right]$$

Entonces la ecuación final es:

$$m_c c_c (t_F - t_i) = c_A (t_F - t_{ical}) [m_A + \pi]$$

Expresión más cómoda de utilizar pues π para un dado calorímetro es un valor definido, que se puede rotular.

Vista de algunos calorímetros utilizados:



Calor latente

Normalmente, una sustancia experimenta un cambio en su temperatura cuando se transfiere entre la sustancia y los alrededores. Sin embargo, existen situaciones donde el flujo del calor no tiene como resultado un cambio en la temperatura.

Esto ocurre siempre que las características físicas de las sustancias cambian de una forma a otra, lo que se conoce como cambio de fase.

Por ejemplo de sólido a líquido (fusión), líquido a gas (ebullición) y el cambio en la estructura cristalina de un sólido.

Todos los cambios de fase implican un cambio en la energía interna. La energía térmica necesaria para cambiar la fase de una masa m , de una sustancia pura es:

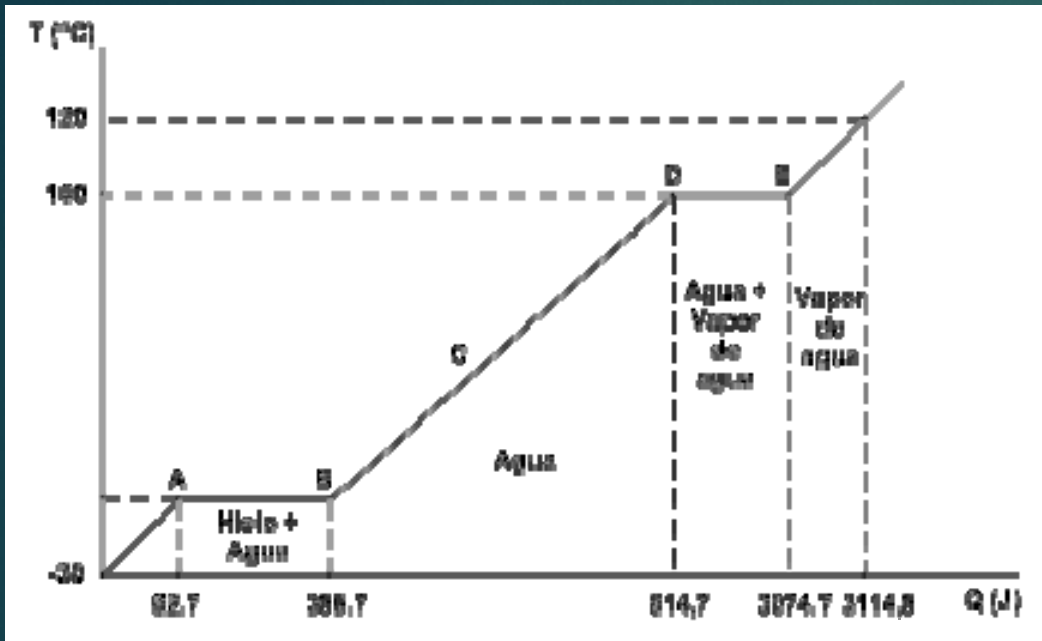
$$Q = m L = [cal]$$

L = se denomina calor latente (calor oculto) de la sustancia depende de la naturaleza del cambio de fase y de las propiedades de la sustancia.

Calor latente de fusión (L_f): es utilizado cuando el cambio de fase es de sólido a líquido.

Calor latente de vaporización (L_v): es utilizado cuando el cambio de fase es de líquido a gas.

Consideremos el siguiente ejemplo



Parte A: de -30°C a 0°C

c_{Hielo} (calor específico del hielo) = $2090 \text{ J / kg }^{\circ}\text{C}$

$m_{\text{agua}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg} = 1\text{g}$

Si calculamos el calor agregado obtenemos:

$$Q = m_{\text{hielo}} c_{\text{Hielo}} \Delta T$$

$$= 1 \cdot 10^{-3} [\text{kg}] * 2090 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg }^{\circ}\text{C}} \right] * (0 - (-30)) [^{\circ}\text{C}] = 62,7 [\text{J}]$$

Parte B: de 0°C tenemos una mezcla de agua y hielo que permanece a esta temperatura aun cuando se está agregando calor hasta que el hielo se funde. La cantidad de calor requerido para fundir 1g de hielo a 0°C

$L_f_{\text{Hielo}} = 3,33 \cdot 10^5 \text{ J / kg}$

$$Q = m_{\text{hielo}} L_f = 1 \cdot 10^{-3} [\text{kg}] * 3,33 \cdot 10^5 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] = 333 [\text{J}]$$

Parte C: Entre 0°C y 100°C, no ocurre nada sorprendente. No hay cambio de fase. El calor agregado se usa para aumentar la temperatura. La cantidad de calor para que esto ocurra es:

$$c_{\text{agua}} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ J / kg } ^\circ\text{C}$$

$$Q = m_{\text{agua}} c_{\text{agua}} \Delta T = 1 \cdot 10^{-3} [\text{kg}] * 4,19 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \right] * (100 - 0) [^\circ\text{C}] = 419 [\text{J}]$$

Parte D: En 100°C ocurre otro cambio de fase, conforme el agua cambia de agua a vapor, la mezcla de agua más vapor permanece a 100°C (a pesar de estar recibiendo calor) hasta que todo el líquido se ha convertido en vapor.

$$L_{v_{\text{agua}}} = 2,26 \text{ J / kg}$$

$$Q = m_{\text{agua}} L_v = 1 \cdot 10^{-3} [\text{kg}] * 2,26 \cdot 10^6 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg}} \right] = 2,26 \cdot 10^3 [\text{J}]$$

Parte E: en esta parte se agrega calor sin haber un cambio de fase. La energía térmica que debe añadirse para elevar a 120°C el vapor es:

$$C_s = 2,01 \cdot 10^3 \text{ J / kg } ^\circ\text{C}$$

$$Q = m_{\text{vapor}} c_{\text{vapor}} \Delta T = 1 \cdot 10^{-3} [\text{kg}] * 2,01 \cdot 10^3 \left[\frac{\text{J}}{\text{kg } ^\circ\text{C}} \right] * (120 - 100) [^\circ\text{C}] = 40,2 [\text{J}]$$

Vemos que la cantidad total de calor que debe agregarse para cambiar un gramo de hielo de -30°C a vapor a 120°C es aproximadamente $Q_{\text{neto}} = 3114,9 [\text{J}]$

Si ahora deseamos llevar 1 g de vapor a 120°C a -30°C se debe extraer 3114,9 J

Transformación en gases

Si introducimos un gas en un recipiente, se expande de manera uniforme hasta ocupar todo el recipiente. Un gas no tiene un volumen y una presión fija. Su volumen es el del recipiente y su presión depende del tamaño del recipiente.

Queremos estudiar la relación que existe entre la presión P , el volumen V y la temperatura T . la ecuación que relaciona estos tres parámetros se denomina **ecuación de estado**. Si un gas está a una presión muy baja, esta expresión es muy sencilla y que se aproxima al comportamiento de un **gas ideal**.

Un gas ideal es un conjunto de átomos o moléculas que se mueven aleatoriamente sin ejercer fuerzas de gran alcance entre si y que ocupan una fracción despreciable del volumen del recipiente que lo contiene.

A la cantidad de gas del recipiente la expresamos en moles.

Un mol de una sustancia es la cantidad de masa que contiene un número de moléculas igual al número de Avogadro.

$$N_0 = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ molecules}$$

El número de moles de una muestra será:

$$\text{Número de moles} = n = \frac{m_{\text{muestra}}}{M}$$

En donde M es la masa molar de la sustancia que normalmente se expresa en gramos por mol.

Aplicación: la masa molar del $O_2 = 32 \text{ g/mol}$. Por lo tanto la masa de un mol de oxígeno es 32g

La masa de una molécula es:

$$n = \frac{M}{N_0} = \frac{32 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ molecules/mol}} = 5,32 \cdot 10^{-26} \text{ kg/molecules}$$



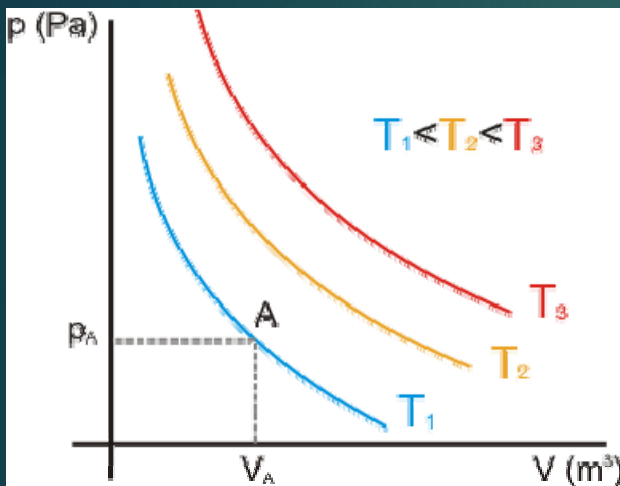
Supongamos un gas ideal confinado en un cilindro cuyo volumen puede variarse a voluntad por medio de un embolo. El cilindro no tiene fugas por lo que el número de moles de gas permanece constante.

Experimentalmente se encuentra:

- 1) Si $T = \text{cte}$. la presión es inversamente proporcional al volumen (Ley de Boyle)

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad \therefore \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 = \text{cte}$$

Siendo 1 y 2 dos estados del gas que están a la misma temperatura. En realidad el producto de PV permanece aproximadamente constante. Por eso conviene definir una sustancia imaginaria denominada **gas perfecto**, que es aquella que cumple exactamente con la Ley de Boyle.



La relación entre la presión y el volumen para una temperatura constante se representa en un diagrama presión – volumen. La curva es una hipérbola equilátera y se denomina isoterma (igual temperatura)

2) Cuando se mantiene la presión constante, el volumen es directamente proporcional a la temperatura (ley de Charles Gay Lussac)

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}$$

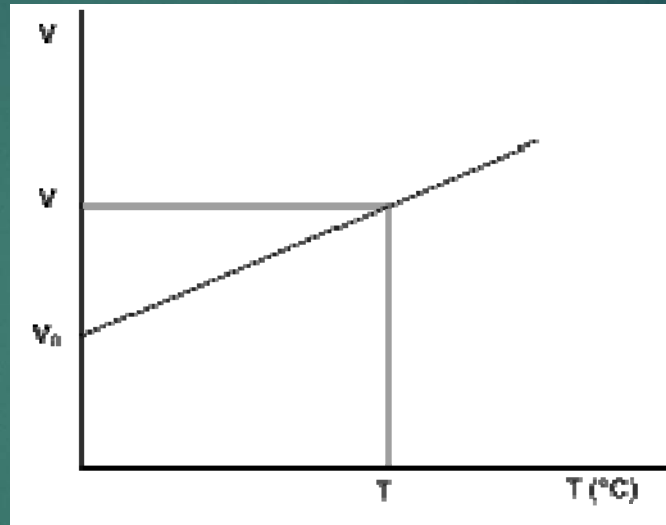
Lo que en realidad hizo Gay Lussac, es medir el coeficiente de dilatación cubica a presión constante, escribiendo la ley de la siguiente manera:

$$T_0 = 0^\circ\text{C} \quad \text{y} \quad \beta = \beta_0$$
$$V = V_0 [1 + \beta_0 T]$$

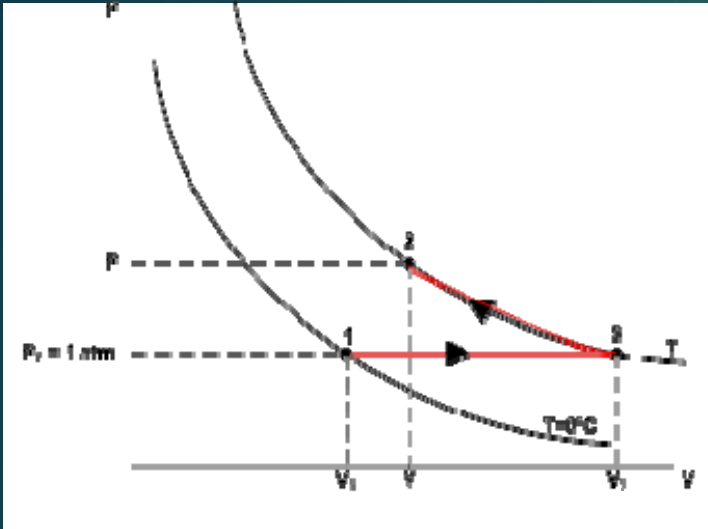
Se observa:

- Que el volumen es función lineal de la temperatura.
- El valor β_0 es aproximadamente el mismo para todos los gases. Si la presión a la que se mantiene el gas es muy baja $P \rightarrow 0$

$$\beta_0 = 0,003660 = \frac{1}{273,15 \text{ } ^\circ\text{C}}$$



Ecuación de estado de un gas perfecto



Vamos a combinar las leyes de Boyle y Gay Lussac para obtener una sola ecuación denominada ecuación de estado.

El estado 1 representa la presión y el volumen de una cierta masa de un gas perfecto a la presión $P_0 = 1 \text{ atm}$ y la temperatura de 0°C . El estado 2 es otro estado a la presión P y volumen V siendo T la temperatura.

Para pasar del estado 1 al 2 el gas se va expandiendo mientras se mantiene constante la presión (transformación isobárica) hasta llegar al estado

intermedio 3. La presión se mantiene constante pero la temperatura aumenta hasta un valor T . Luego de pasa al punto 2 sufriendo una compresión isotérmica (Temperatura constante).

Como entre el punto 1 y 3, $P=\text{cte.}$ se cumple la ley de Gay Lussac:

$$V_3 = V_0 [1 + \beta_0 T]$$

En el pasaje de 3 a 2 la temperatura se mantiene constante cumpliéndose la ley de Boyle.

$$P V = P_0 V_3 = P_0 V_0 (1 + \beta_0 T) = P_0 V_0 \beta_0 \left(\frac{1}{\beta_0} + T \right)$$

La expresión $P_0 V_0 \beta_0$ puede calcularse de la siguiente manera:

$$P_0 = 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

Con respecto al volumen, se sabe que un mol de cualquier gas a la presión de 1 atm ocupa un volumen de 22,4 litros. De manera que de acuerdo con la masa de gas, podemos escribir:

$$V_0 = n * 22,415 \text{ l} = n * 0.022415 \text{ m}^3$$

Siendo n el número de moles

$$P_0 V_0 \beta_0 = 101325 \frac{\text{N}}{\text{m}^2} * n * 0,022415 \frac{\text{m}^3}{\text{mol}} * \frac{1}{273.15^\circ\text{K}}$$

$$P_0 V_0 \beta_0 = n * 8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol } ^\circ\text{K}}$$

En un sistema de unidades mixto:

$$\begin{aligned} P_0 &= 1 \text{ atm} \\ V_0 &= n * 22,415 \text{ l} \\ \beta_0 &= \frac{1}{273.15^\circ\text{K}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_0 V_0 \beta_0 &= 1 \text{ atm} * n * 22,415 \text{ l} * \frac{1}{273.15^\circ\text{K}} \\ P_0 V_0 \beta_0 &= n * 0.0820 \frac{\text{l atm}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \end{aligned}$$

El coeficiente 8,31 ó 0,0820 es el mismo para todos los gases y se denomina R= constante universal de los gases perfecto

$$P V = n R \left(\frac{1}{\beta_0} + T \right) \text{ como } \frac{1}{\beta_0} = 273.15$$

Se escribe $P V = n R T$ T siendo esta temperatura T expresada en °K

A esta ecuación se la denomina ecuación de estado de los gases perfecto. Una forma muy conocida de esta ecuación es:

$$\frac{P V}{T} = n R$$

Si la masa de un gas se mantiene constante $n = \text{cte.}$ y el gas sufre una transformación cualquiera, pasando del estado 1 al 2 puede escribirse:

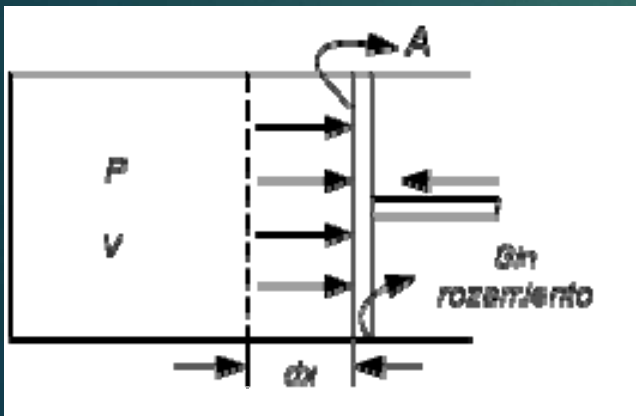
$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Trabajo en procesos termodinámicos

El estado de una sustancia se describe mediante cantidades tales como la presión, el volumen, la temperatura y la energía interna. Estas cantidades se denominan variables de estado. El estado del sistema solo puede quedar especificado si el sistema se encuentra en equilibrio térmico.

Las variables de transferencias: son aquellas que involucran transferencias de energía a través de las fronteras del sistema en uno y otro sentido. Por ejemplo el calor, también se denominan variables de procesos.

Una variable de proceso muy importante en los sistemas termodinámicos es el trabajo.



Consideremos un gas en un recipiente cilíndrico y un émbolo:

Se ejerce una fuerza exterior sobre el émbolo y el gas se comprime suficientemente despacio como para asegurarnos que en todo momento este en equilibrio térmico (proceso cuasi estático). Como la presión se define como:

$$P = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = \text{Pascal}$$

Partiendo de: $dW = F dx$

$$dW = PA dx$$

$$A dx = dV$$

$$dW = PdV$$

El trabajo total es:

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$$

Para evaluar esta integral, debe conocer como varia la presión con el volumen durante el proceso. En general, la presión no es constante durante un proceso seguido por un gas, pero depende del volumen y la temperatura. Si se conocen la presión y el volumen en cada paso del proceso, el estado del gas en cada momento se puede graficar sobre una representación grafica llamada **diagrama PV**, como en la figura 20.4. Esta clase de diagrama permite visualizar un proceso a través del cual avanza un gas. La curva en un diagrama *PV* se llama *trayectoria* entre los estados inicial y final. Note que la integral en la es igual al área bajo una curva en un diagrama *PV*. Por lo tanto, se identifica un uso importante para los diagramas *PV*:

Consideraciones:

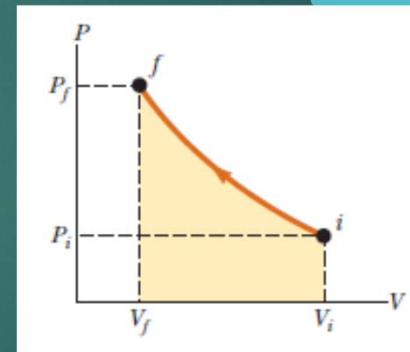
Si el gas se comprime consideremos negativo el trabajo

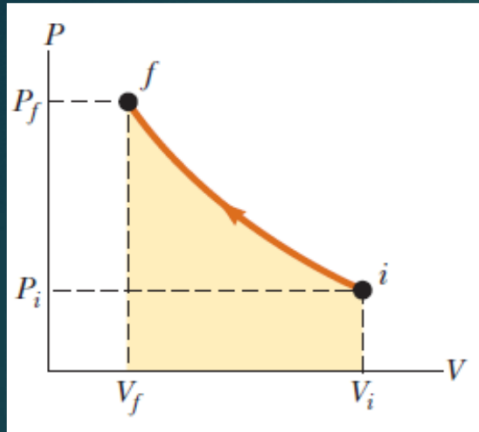
Si el gas se expande consideramos positivo el trabajo

Si el gas no cambia de volumen el trabajo es nulo

Para resolver esta integral es necesario saber cómo varia la presión en función del volumen.

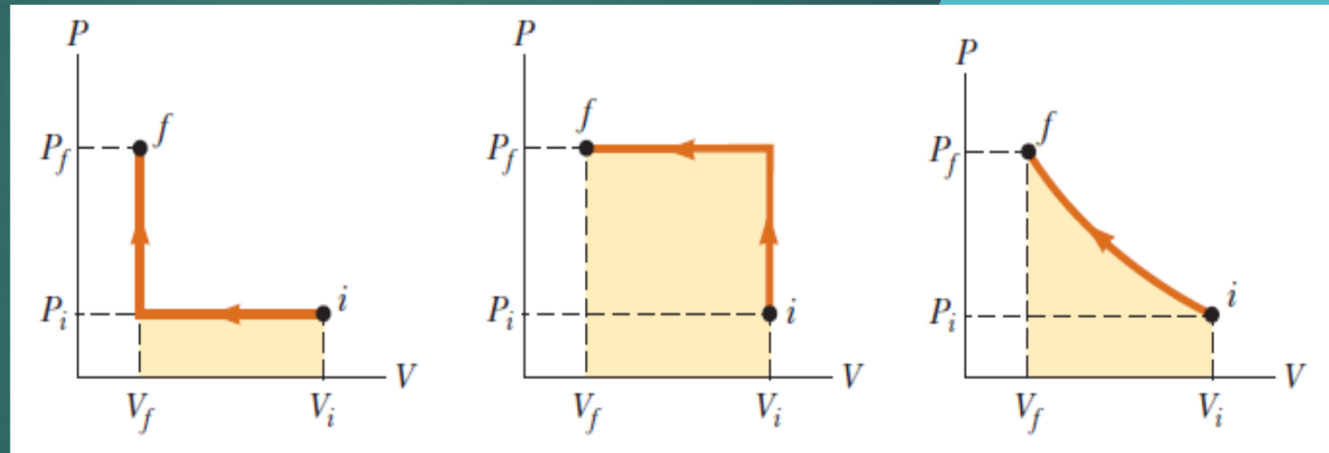
Cuando el volumen y la presión se conocen en todo momento podemos utilizar un diagrama *PV*.





El trabajo realizado sobre un gas en un proceso cuasi estático que lo lleva desde el estado inicial a un estado final es igual al área (con signo negativo) situada bajo la curva del diagrama PV evaluada entre los estados inicial y final.

El trabajo realizado sobre un gas para llevarlo de un estado inicial a un estado final depende de la trayectoria seguida entre los puntos.



Lo mismo ocurre con la transferencia de energía en forma de calor