Termometría y calorimetría

Estado térmico

Cuando tocamos un cuerpo recibimos cierta información a través del tacto. Esta información conduce a la elaboración de una sensación a partir de la cual surge un juicio. Por ejemplo, podemos juzgar a un cuerpo diciendo que es áspero, suave, liso, rugoso, duro, blando, seco, húmedo, etc.

Cuando el juicio que emitimos consiste en calificar al cuerpo de frío, tibio, caliente, etc, estamos juzgando una propiedad suya que se denomina "estado térmico". No es posible formular una definición precisa de estado térmico, el concepto de "estado" lo impide, es intuitivo. Podemos decir que el estado térmico es la propiedad que juzgamos cuando, como ya hemos dicho, calificamos al cuerpo de frío, tibio, caliente, etc.

El estado térmico de los cuerpos depende de cómo se agiten sus moléculas: cuanto más rápido y violento sea el movimiento de agitación molecular tanto más caliente estará el cuerpo.

Noción de temperatura

La valoración de los estados térmicos mediante el tacto presenta las siguientes características:

- Es subjetiva: depende de la sensibilidad térmica de cada individuo.
- Es variable: depende del estado térmico en el que nosotros nos encontremos.(Imaginemos que disponemos de tres recipientes, uno que contenga agua muy fría, otro con agua caliente y el tercero con agua en un estado térmico intermedio. Si, por un momento, colocamos una mano en el agua fría y la otra en el agua caliente y luego colocamos ambas en el tercer recipiente, la mano proveniente del agua fría nos informará que el agua está caliente mientras que la que proviene del agua caliente la sentirá fría)
- Es limitada: no podemos tocar cuerpos demasiado fríos o demasiado calientes porque nuestra piel se deteriora. Además, una vez que se traspone el umbral de dolor no nos es posible discriminar los estados térmicos.
- Es intransferible: es imposible comunicar fielmente a otras personas cuál es el estado térmico de un cuerpo dado. Cuando decimos a alguien que un cuerpo está "tibio", por ejemplo, no podemos saber si la sensación que tuvimos al tocarlo será la misma que se va a imaginar nuestro interlocutor.

Para lograr que la valoración de los estados térmicos sea objetiva, invariable, menos limitada y transferible se creó el concepto de "temperatura". La temperatura es una magnitud escalar no aditiva que consiste en un número concreto atribuido convencionalmente a cada estado térmico. Si juntamos un cuerpo a temperatura "t" con otro a temperatura "t", luego de cierto tiempo llegan a una temperatura en común que no es igual a la suma de t con t', lo que quiere decir que sus temperaturas no se suman, por esta causa decimos que la temperatura es una magnitud no aditiva.

Para establecer cuál es el número que le corresponde a cada estado térmico se inventaron los termómetros. Un termómetro es un dispositivo que tiene alguna propiedad X, medible u observable, que varíe al cambiar su estado térmico. La propiedad medible u observable antes mencionada se llama "propiedad

termométrica". Los termómetros más comunes son los de columna líquida (de alcohol o de mercurio). Consisten en un tubo capilar provisto de un bulbo que contiene cierto líquido que ocupa parcialmente el interior del capilar y forma una columna. Al variar el estado térmico de la columna, su longitud cambia (por el fenómeno de la "dilatación"). La propiedad termométrica de este tipo de termómetro es la longitud de la columna líquida.

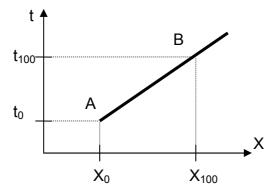
Además de los termómetros de columna líquida, existe una gran variedad: termómetros de gas, de resistencia, digitales, pirómetros, termocuplas, etc.

Escalas termométricas

Para que un termómetro sea utilizable requiere ser calibrado conforme a una escala que se define en forma convencional. Una forma sencilla de definir una escala consiste en elegir dos estados térmicos como referencia. Los estados elegidos deben ser invariables y fácilmente reproducibles. Lo habitual es elegir los estados térmicos correspondientes a los cambios de estado de una sustancia pura. En la escala Celsius, se tomaron como referencia los estados térmicos correspondientes al hielo en fusión y al agua en ebullición, ambos a presión atmosférica normal. Al estado térmico del hielo en fusión se le atribuyó, convencionalmente, la temperatura 0°C mientras que al del agua en ebullición le corresponde 100°C.

La calibración se efectúa colocando el termómetro en contacto con hielo en fusión. Al valor que adquiere la propiedad termométrica X en esas condiciones se lo llama, por ejemplo, $X_{\rm o}$. Luego se coloca el termómetro en contacto con agua hirviendo. Al valor que adquiere entonces la propiedad termométrica se lo llama, por ejemplo, X_{100} . Si se llevan estos valores de la propiedad termométrica y los de las temperaturas correspondientes a un gráfico cartesiano se obtiene un par de puntos separados:

Por los puntos "A" y "B" de la representación pasan infinitas funciones distintas. Se elige, por comodidad, una función lineal. Con ella es posible averiguar qué valores le corresponden a la temperatura cuando, al poner el termómetro en contacto con un cuerpo cualquiera, la propiedad termométrica adquiera valores distintos de X_0 y de X_{100} . Decimos, entonces, que se establece una "ley de interpolación lineal". Por los puntos "A" y "B" de la gráfica pasa una recta.



Calor

Es un hecho conocido que cuando se ponen en contacto dos cuerpos con distintos estados térmicos (vale decir que tengan temperaturas diferentes) se producen cambios en ambos hasta que alcanzan un estado de equilibrio. Dicho equilibrio se logra cuando ambos cuerpos igualan sus temperaturas y el estado que

alcanzan se denomina "equilibrio térmico". Para alcanzar el equilibrio térmico debe disminuir la temperatura del cuerpo más caliente y aumentar la del más frío. Ambos cambios de temperatura pueden explicarse suponiendo que el cuerpo más caliente transfiere al más frío cierta cantidad de energía a la que se llama "calor". Esta energía es tal que hace disminuir la temperatura del cuerpo que la entrega y aumentar la del que la recibe y proviene de las energías cinética y potencial de las moléculas de cada cuerpo, vale decir de su energía interna. El calor también es capaz de provocar cambios de estado. Pero ¿por qué decimos que el calor es energía? El calor puede provenir de la transformación de otras formas de energía y puede también convertirse en ellas. Por ejemplo, la energía cinética que posee un cuerpo que se desliza sobre una superficie áspera es convertida en calor y sonido que, a su vez, se convertirá en calor. A la inversa, parte del calor desarrollado en la combustión del motor de un automóvil se puede convertir en energía cinética.

Antes de continuar con otro ítem, es necesario aclarar una idea importante: hemos dicho que un cuerpo que se enfría cede calor a otro u otros, y que un cuerpo que se calienta recibe calor de otro u otros. El calor intercambiado por los cuerpos no tiene existencia como tal ni antes ni después del intercambio, sólo existe mientras se está intercambiando. Antes y después del intercambio la energía existe en otra forma que se llama "energía interna". Si un cuerpo no recibe aporte de energía y cede calor, "gasta" de su propia energía interna. Si un cuerpo recibe calor y no lo "gasta", aumenta su energía interna. No es correcto decir que los cuerpos tengan calor dentro de sí, lo que tienen se llama energía interna, los cuerpos no almacenan calor.

Cantidad de calor

La cantidad de calor es una magnitud escalar aditiva con la que se cuantifica el intercambio de energía que protagonizan dos o más cuerpos para alcanzar el equilibrio térmico. Simbolizaremos a las cantidades de calor con "Q". Las cantidades de calor pueden ser expresadas en cualquier unidad de energía: Joule, erg, kilográmetro, kilowatt-hora, etc. No obstante ello, existe una unidad especialmente destinada a las cantidades de calor: la "caloría". Una caloría es la cantidad de calor que debe intercambiar 1 g de agua a 14,5°C para que su temperatura llegue hasta 15,5°C. Una caloría equivale a 4,18 J aproximadamente (1 cal \approx 4,18 J \Rightarrow 1 J \approx 0,24 cal).

Calor específico

Para definir esta magnitud escalar vamos a recurrir a un "experimento pensado": Parte a) Supongamos que disponemos de varios cuerpos del mismo material, de distintas masas $m_1, m_2, m_3,...$, conocidas , y que se encuentren a la misma temperatura inicial t_0 . Imaginemos que a todos estos cuerpos les queremos producir la misma variación de temperatura Δt . Si midiéramos la cantidad de calor requerida para que cada cuerpo experimente el cambio de temperatura Δt establecido, encontraríamos valores diferentes $Q_1, Q_2, Q_3,...$ Desde un punto de vista matemático, podríamos comprobar que los valores de Q son directamente proporcionales a los de m. Simbólicamente:

Si Δt = constante $\Rightarrow Q \propto m$ ó, de manera equivalente, $Q = k_I \cdot m$ (1-a) Parte b) Supongamos ahora que tenemos varios cuerpos del mismo material y de la misma masa. Si le entregáramos a cada cuerpo una de estas cantidades de calor Q_1 , Q_2 , Q_3 ,..., encontraríamos que los mismos experimentarían las variaciones de temperatura Δt_1 , Δt_2 , Δt_3 ,... podríamos comprobar que, matemáticamente hablando, los valores de Q son directamente proporcionales a los de Δt . Simbólicamente:

Si
$$m$$
 = constante $\Rightarrow Q \propto \Delta t$
ó su equivalente $Q = k_2$. Δt (1-b)

Es posible demostrar que las expresiones (1) y (2) quedan contenidas en una sola que indica que los valores de Q son directamente proporcionales al producto de "m" por " Δt ". En forma simbólica:

$$Q \propto m.\Delta t$$

Para convertir la proporcionalidad en una igualdad es necesario definir una constante de proporcionalidad. Si simbolizamos a la constante con "c", la expresión anterior nos queda:

$$Q = c.m.\Delta t \tag{2}$$

La ecuación (3) se conoce como *ecuación calorimétrica* y la constante de proporcionalidad "c" se llama calor específico. La ecuación (3) es la que <u>define</u> al calor específico.

Cada sustancia tiene un calor específico determinado, el calor específico es una propiedad intensiva (vale decir que es independiente de la masa de sustancia de la que se trate), es una magnitud escalar no aditiva.

Si de la ecuación (3) despejamos "c" nos queda:

$$c = \frac{Q}{m.\Delta t} \qquad (3)$$

Las unidades de "c" pueden obtenerse de la ecuación (4)

$$[c] = \frac{[Q]}{[m].[\Delta t]} = \frac{cal}{g.{}^{0}C}; \frac{J}{kg.K}; \frac{kJ}{kg.K}; etc.$$

Numéricamente, el calor específico de una sustancia determinada representa qué cantidad de calor debe intercambiar una unidad de masa de la misma para que su temperatura varíe en una unidad. Por ejemplo, el calor específico del aluminio es $c_{Al} = 0,217 \text{ cal/g.}^{\circ}\text{C}$, esto significa que para elevar la temperatura de un gramo de aluminio en un grado centígrado se le debe entregar 0,217 calorías.

De las definiciones de caloría y de calor específico surge que el calor específico del agua es $c_a = 1 \frac{cal}{a \cdot c}$.

La ecuación calorimétrica (2) puede ser aplicada en aquellas situaciones en las que hay intercambio de calor, hay variación de la temperatura pero no hay cambio de estado de agregación.

Dado que la masa y el calor específico no toman valores negativos, el signo de la cantidad de calor Q coincide con el de la variación de la temperatura. Por este motivo resulta que:

- a) Si $t_f > t_i \Rightarrow \Delta t > 0 \Rightarrow Q > 0$ (calor absorbido)
- b) Si $t_f < t_i \Rightarrow \Delta t < 0 \Rightarrow Q < 0$ (calor cedido)

En resumen: LAS CANTIDADES DE CALOR ABSORBIDAS SON POSITIVAS mientras que LAS CANTIDADES DE CALOR CEDIDAS SON NEGATIVAS.

Capacidad calorífica

Ya se ha señalado que si a determinado cuerpo se le suministran diferentes cantidades de calor (sin que cambie de estado de agregación) y se registra en cada caso el cambio de temperatura, se obtiene que las dos magnitudes mencionadas son directamente proporcionales y se ha expresado la igualdad (1-b) $Q = k_2 \Delta t$. La constante de proporcionalidad k_2 se simboliza con C y se llama <u>capacidad calorífica del cuerpo</u>.

$$Q = C.\Delta t \tag{4}$$

Mediante la igualación de los segundos miembros de las igualdades (2) y (4) y simplificando Δt se obtiene

$$C = c.m$$
 (5)

El valor numérico de la capacidad calorífica de un cuerpo representa la cantidad de calor que debe intercambiar dicho cuerpo para que su temperatura cambie en una unidad. Puede ser expresado en cal /°C.

A diferencia del calor específico, la capacidad calorífica es una magnitud aditiva, vale decir que al unir un cuerpo de capacidad calorífica C_1 con otro de capacidad calorífica C_2 se obtiene un nuevo cuerpo de capacidad calorífica $C_1 + C_2$.

Cambios de estado de agregación de las sustancias puras

Los cambios de estado de las sustancias puras pueden ser descriptos mediante dos leyes simples:

- a) La temperatura a la que cambia de estado caga sustancia pura depende de la presión. Como consecuencia, si la presión no cambia durante el cambio de estado, la temperatura permanece constante.
- b) La cantidad de calor que intercambia una sustancia pura al cambiar de estado de agregación es directamente proporcional a la masa de sustancia que cambia de estado.

$$Q_x \propto m$$
 (6)

En los cambios de estado a presión constante se intercambia una cantidad de calor Q que no se puede calcular con la ecuación calorimétrica (2) dado que, al no haber cambio de temperatura, daría siempre Q = 0. La expresión (6) nos provee una ecuación para poder hallar Q:

$$Q_x = L_x.m (7)$$

El subíndice x, que acompaña a la Q, depende del cambio de estado que se efectúe:

para la fusión escribiremos Q_f , para la vaporización Q_v , para la condensación Q_c y para la solidificación Q_s . La constante de proporcionalidad " L_x " (la " $_x$ " tiene el significado ya mencionado) se denomina "calor latente de $_x$ ", su valor numérico indica qué cantidad de calor requiere una unidad de masa de la sustancia para que se produzca su cambio de estado sin cambiar la temperatura.

Por ejemplo, el calor latente de vaporización del agua es L_{ν} = 540 cal/g, esto significa que para que un gramo de agua a 100°C se convierta en vapor a 100°C debe recibir 540 cal.

Los calores latentes correspondientes a cambios de estado contrarios son opuestos (tienen el mismo valor absoluto y distinto signo). Para el caso del agua, ya vimos que el calor latente de vaporización es L_v = 540 cal/g, el calor latente de condensación es L_c = -540 cal/g; el calor latente de fusión del hielo es L_f = 80 cal/g, el calor latente de solidificación es L_s = -80 cal/g. Observemos que, tal como ya se ha señalado, son positivos aquellos calores latentes correspondientes a procesos en los que la sustancia absorbe calor y son negativos los correspondientes a procesos con cesión de calor.

Calorímetro de mezclas

Los calorímetros son dispositivos destinados a la medición de cantidades de calor, calores específicos, calores latentes de cambios de estado, calores de reacción, etc. En su forma más simple, un calorímetro de mezclas es un recipiente térmicamente aislado provisto de un termómetro y un agitador.

Dentro del calorímetro se colocan dos o más cuerpos a diferentes temperaturas y se espera que alcancen el equilibrio térmico. Cuando esto ha sucedido, se cumple que la suma de las cantidades de calor intercambiadas dentro del calorímetro es igual a cero

$$\sum Q_i = 0 \qquad (8)$$

Al aplicar la ecuación (8), es necesario tener en cuenta que uno de los cuerpos que intercambian calor es el propio calorímetro (junto con el termómetro, el agitador, etc). Para expresar, en la ecuación (8), la cantidad de calor intercambiada por el calorímetro se define el "equivalente en agua".

El equivalente en agua de un calorímetro es la masa de agua (que simbolizaremos con la letra π) capaz de intercambiar la misma cantidad de calor que el calorímetro en el mismo intervalo térmico, vale decir que tiene la misma capacidad calorífica que el calorímetro.

Con el equivalente en agua, es posible expresar la cantidad de calor intercambiada por el calorímetro con la ecuación:

$$Q_c = \pi . c_a . \Delta t$$

En esta expresión, " c_a " es el calor específico del agua cuyo valor es de 1 cal/g. $^{\circ}$ C (surge de la definición de "caloría").

La calidad de un calorímetro es tanto mejor cuanto más aísle al contenido del exterior y cuanto más pequeño sea su equivalente en agua. Un calorímetro sería ideal si fuera perfectamente aislante y tuviera $\pi = 0$.

Problemas

- 1. Halla la cantidad de calor que debe suministrarse a un cubito de hielo de 30 g, que tiene una temperatura de -18 °C, para convertirlo en vapor de agua a 120 °C.
 - Datos: c_h = 0,55 cal/g.°C, c_a = 1 cal/g.°C, c_v = 0,5 cal/g.°C, L_f = 80 cal/g, L_v = 540 cal/g.
- 2. En un refugio de alta montaña dos andinistas deben fundir un trozo de hielo de 1 kg, que se halla a –4 °C, con la finalidad de obtener agua. Calcule qué cantidad de calor se requiere para obtener agua a 95 °C. Si el agua comenzase a hervir a esa temperatura ¿cuál podría ser la causa? (c_h = 0,5 kcal/kg.°C; c_a = 1 kcal/kg.°C; L_f =80 kcal/kg)
- 3. Dentro de un calorímetro hay 200 g de agua en equilibrio a 20 °C. Se agrega una masa de agua caliente, de 150 g, a 80 °C. La temperatura final de equilibrio es de 42 °C ¿cuánto vale el equivalente en agua del calorímetro?
- 4. En un calorímetro de equivalente en agua 30 g, se tienen 20 g de agua a 20 °C. Se vuelcan en su interior simultáneamente 100 g de una sustancia a 100 °C y 10 g de esa misma sustancia a 150 °C. Se observa que la mezcla alcanza una temperatura final de 30 °C. Calcule el calor específico de la sustancia.
- 5. En un calorímetro, de equivalente en agua \P = 30 g, hay 20 gramos de agua a 25 °C. Se agregan 100 g de una sustancia a 100 °C. La temperatura final de equilibrio resulta de 40 °C. ¿Cuál es el calor específico de la sustancia?
- 6. Dentro de un calorímetro, de equivalente en agua ¶ = 20 g, hay 180 g de agua y 50 g de hielo en equilibrio a 0 °C. Se agregan 80 g de vapor de agua a 120 °C. Halla el estado final de la mezcla.
- 7. El alcohol etílico hierve a 78,3 °C. Se hace llegar vapor de alcohol etílico a un calorímetro, de \P = 20 g, que contiene 100 g de aceite a 20 °C. El calor específico del aceite es de 0,5 cal/g.°C y el calor latente de vaporización del alcohol etílico es L_v = 202 cal/g. La temperatura final, luego de haber condensado 7 g de alcohol etílico, es de 44,48 °C. ¿Cuál es el calor específico del alcohol etílico?
- 8. El benceno hierve a 80 °C. Se hace llegar vapor de benceno a 80 °C al calorímetro del problema anterior, con el mismo contenido inicial (100 g de aceite a 20 °C). La temperatura final luego de condensar 7 g de benceno es de 30 °Cel calor específico del benceno es 0,4 cal/g.°C. Calcule el calor latente de vaporización del benceno.
- 9. Un meteorito, de 5 kg, llega al piso con una velocidad de 2000 m/s. ¿Cuántas calorías se liberan en el impacto si toda su energía cinética se transforma en calor?
- 10. Dentro de un calorímetro, de equivalente en agua $\P = 30$ g, hay 270 g de agua a 15 °C. Se introduce un trozo de metal, de calor específico c = 0,1 cal/g.°C y masa m = 200 g, a una temperatura de 95 °C. ¿Cuál es la temperatura final del

sistema?

- 11. Un hombre de 75 kg utiliza energía a un ritmo de 2400 kcal por día. Suponga que el 10 % de esa energía es utilizada en forma de trabajo y el resto se transforma en calor. Si el cuerpo no contara con los medios para liberarse de ese calor ¿cuánto aumentaría en promedio la temperatura corporal? (El calor específico correspondiente a los tejidos animales es aproximadamente igual al del agua)
- 12. ¿Por qué cuando alguien quiere apagar una vela o probar si la plancha está caliente tiene la precaución de mojarse los dedos?

 Respuestas:
 - 1) 22.197 cal
 - 2) 177 kcal
 - 3) $\P = 59.1 g$
 - 4) 0,06 cal/g.°C
 - 5) $c_x = 0.125 \text{ cal/g.}^{\circ}\text{C}$
 - 6) Estado final: $t_f = 100 \, ^{\circ}\text{C}$ masa de agua = 282,22... g masa de vapor = 27,77... g masa de hielo = 0
 - 7) $c = 0.6 \text{ cal/g.}^{\circ}\text{C}$
 - 8) Q = 2.388,9 kcal
 - 9) $t_f = 20 \, ^{\circ}\text{C}$
 - 10)/
 - 11) 1,2 °C/hora