

Física I
Clase 9
Módulo 2

Turno H
Prof. Pedro Mendoza Zélis

Calorimetría y cambios de fase

Concepto de calor

El calor es un mecanismo por el que la energía se transfiere entre un sistema y su entorno como consecuencia de una diferencia de temperatura entre ellos.

También es la cantidad de energía Q transferida a través de ese mecanismo

Unidades de calor

El **calor** es es una medida de transferencia de energía y, por lo tanto, su unidad en el **SI es J (Joules)**

Sin embargo, antes de que los científicos descubrieran la relación entre los procesos mecánicos y termodinámicos, el calor se definía en función de las variaciones de temperatura que se producían en un objeto

La caloría (cal) es el calor necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C

Joule determinó la equivalencia entre la caloría y el sistema internacional:

$$1 \text{ Cal} = 4.186 \text{ J}$$

Definición de calor específico

La cantidad de energía necesaria para elevar un grado la temperatura de un kilogramo de una sustancia cualquiera **depende** de la sustancia en cuestión.

Supongamos que se transfiere una cantidad de energía Q a una masa m de una determinada sustancia, cambiando como consecuencia su temperatura en ΔT .

El calor específico c de la sustancia se define como

$$c \equiv \frac{Q}{m\Delta T}$$

$c \rightarrow$ calor específico

$C = m c \rightarrow$ capacidad calorífica

Las unidades del calor específico son en el SI (J/kg•°C)

Podemos expresar la cantidad de energía transferida Q entre un sistema de masa m y su entorno en función de la variación de temperatura resultante ΔT :

$$Q = mc\Delta T$$

Valores de calor específico para diferentes sustancias

TABLA 17.1 Calores específicos de algunas sustancias a 25 °C y presión atmosférica

Sustancia	Calor específico, c	
	J/kg · °C	cal/g · °C
Elementos sólidos		
Aluminio	900	0,215
Berilio	1830	0,436
Cadmio	230	0,055
Cobre	387	0,0924
Germanio	322	0,077
Oro	129	0,0308
Hierro	448	0,107
Plomo	128	0,0305
Silicio	703	0,168
Plata	234	0,056
Otros sólidos		
Latón	380	0,092
Madera	1700	0,41
Vidrio	837	0,200
Hielo (− 5,0°C)	2090	0,50
Mármol	860	0,21
Líquidos		
Alcohol (etílico)	2400	0,58
Mercurio	140	0,033
Agua (15,0°C)	4186	1,00

El calor específico de los gases son diferentes si el proceso es a presión o volumen constante. En sólidos y líquidos, las diferencias suelen ser pequeñas (menores al 1%)

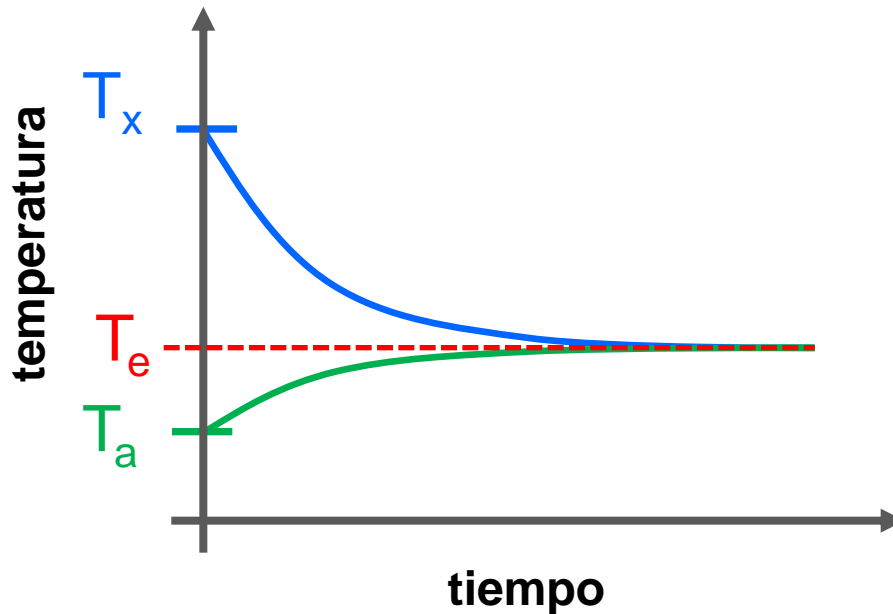
Cómo medir el calor específico, calorimetría:

Sustancia cuyo calor
específico desconocemos

- Calor específico: c_x
- Masa: m_x
- Temperatura inicial: T_x

Agua

- Calor específico: c_a
- Masa: m_a
- Temperatura inicial: T_a



Cómo medir el calor específico: calorimetría

Técnica para medir el calor específico de un líquido o un sólido:

- 1. Aumentar la temperatura de la sustancia hasta un determinado valor**
- 2. Introducir la sustancia en un recipiente que contenga agua de masa conocida y a una temperatura conocida**
- 3. Medir la temperatura de la combinación cuando se alcanza el equilibrio**

Si se supone que el recipiente está bien aislado (de manera que no pierda energía en forma de calor ni por ningún otro medio), podemos utilizar el modelo de sistema aislado. A este recipiente se denomina calorímetro.

**Principio de conservación de la energía para este sistema aislado:
la energía en forma de calor que transfiere la sustancia más caliente Q_x (de calor específico desconocido) es igual a la energía que absorbe el agua Q_a con signo opuesto:**

$$Q_x + Q_a = 0$$

Cómo medir el calor específico, calorimetría:

Sustancia cuyo calor
específico desconocemos

- Calor específico: c_x
- Masa: m_x
- Temperatura inicial: T_x

Agua

- Calor específico: c_a
- Masa: m_a
- Temperatura inicial: T_a

$$Q_x + Q_a = 0$$

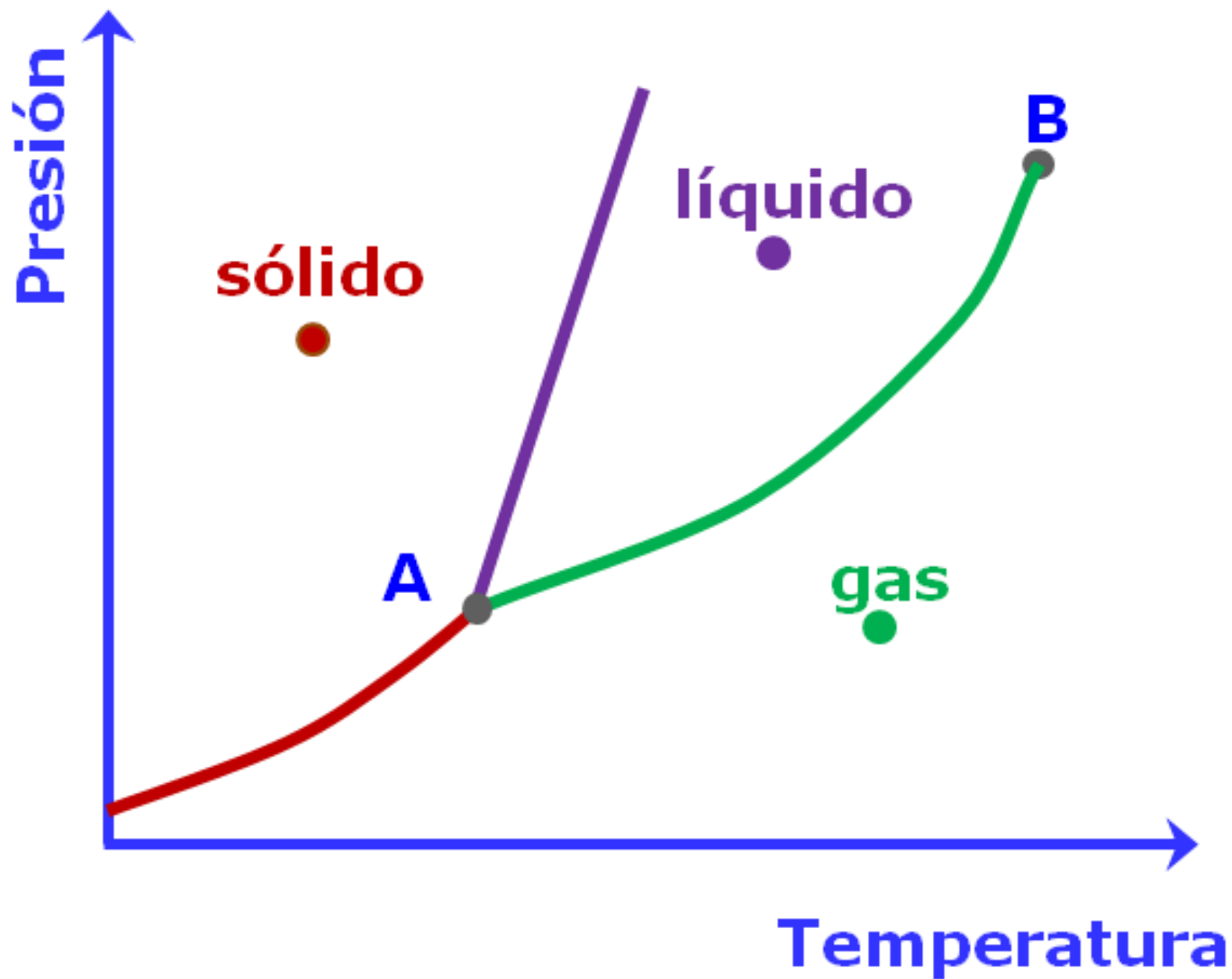
Si la temperatura final de equilibrio después de haber combinado sustancia y agua es T_e :

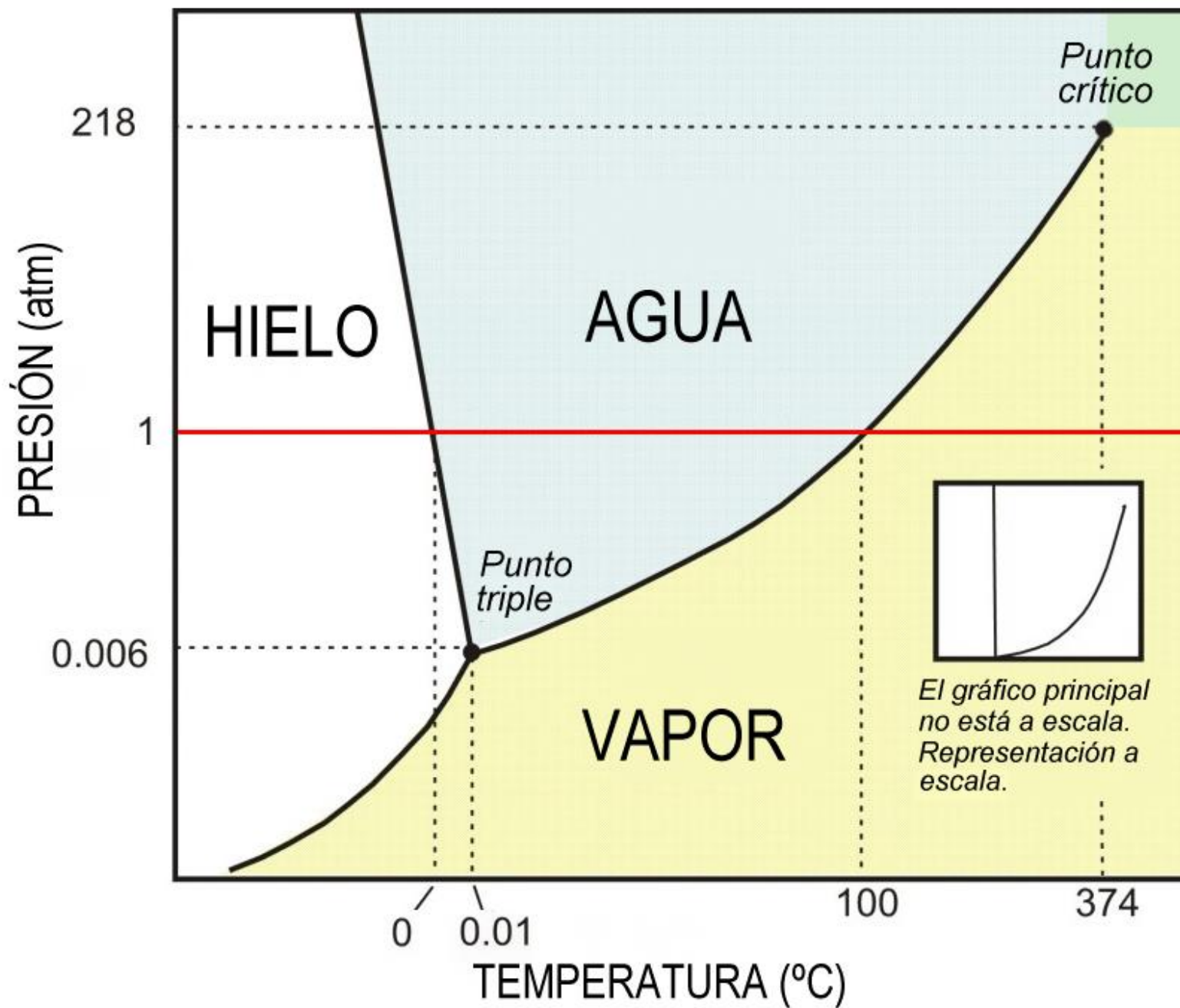
$$m_x c_x (T_e - T_x) + m_a c_a (T_e - T_a) = 0$$

$$m_x c_x (T_e - T_x) = -m_a c_a (T_e - T_a)$$

$$c_x = \frac{-m_a c_a (T_e - T_a)}{m_x (T_e - T_x)}$$

$$c_x = \frac{m_a c_a (T_e - T_a)}{m_x (T_x - T_e)}$$





Cambio de fase: en ellos la materia pasa de un estado a otro, intercambiando calor pero a una temperatura constante, llamada “temperatura de cambio de estado”.



Transiciones de fase

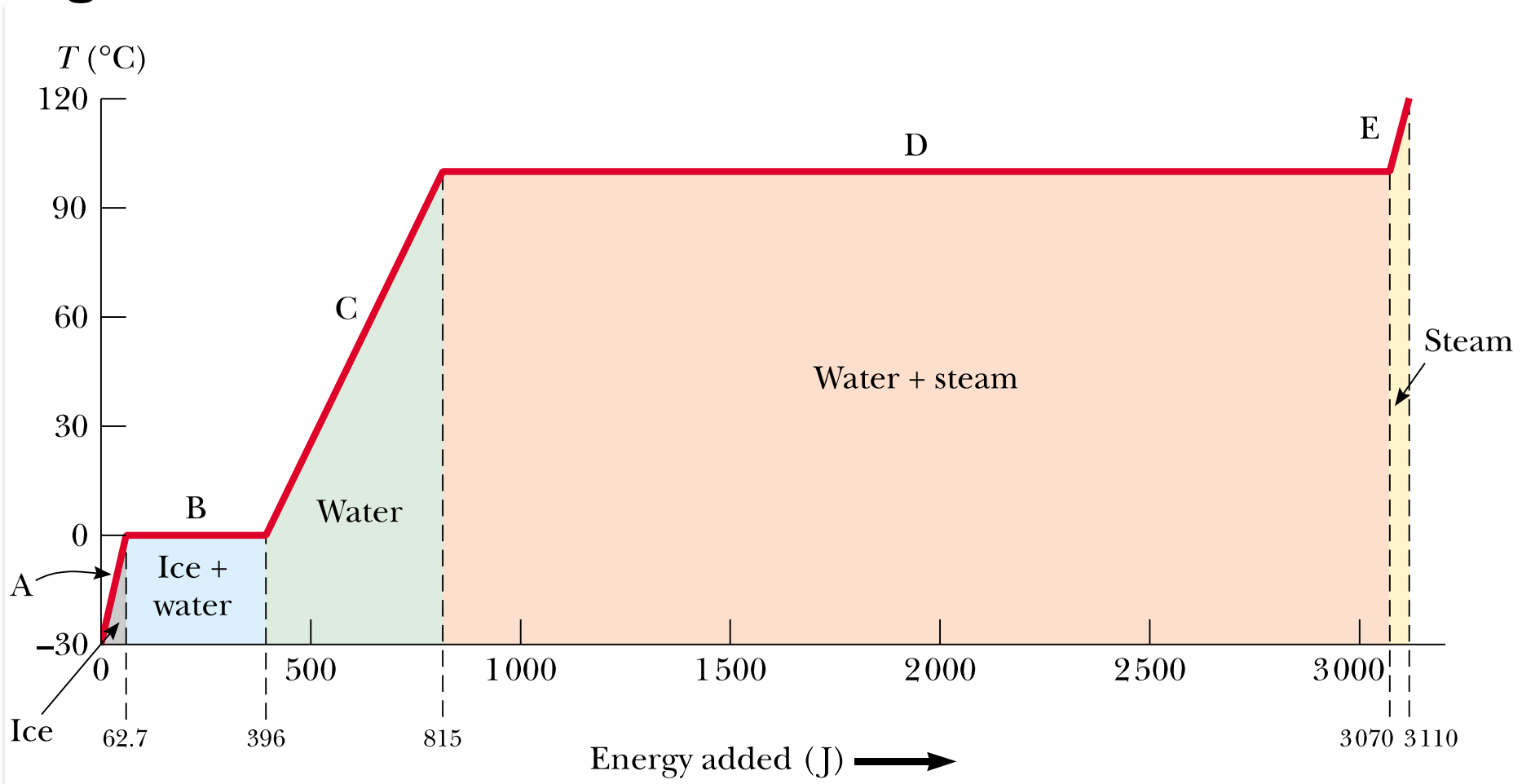
Las sustancias sufren normalmente una variación de temperatura cuando se transfiere energía entre la sustancia y el entorno.

Sin embargo, hay situaciones en las cuales la transferencia de energía no provoca una variación en la temperatura.

Esto puede ocurrir cuando las características físicas de la sustancia cambian entre un estado y otro (es decir, cuando sufren un cambio de fase).

Todos estos cambios implican un cambio en la energía interna, pero no una variación de temperatura.

Cambio de temperatura y transición de fase en agua



Calor latente y cambios de fase

Sustancias diferentes responden de manera diferente a la adición o substracción de energía, debido a que su composición molecular interna es diferente.

Además, la cantidad de energía transferida durante un cambio de fase depende de la cantidad de sustancia involucrada.

Si se requiere una cantidad Q de energía transferida para producir un cambio de fase en una masa m de sustancia, la relación:

$$L \equiv \frac{Q}{m}$$

caracteriza una importante propiedad térmica de la sustancia: el calor latente
La Energía intercambiada se denomina Calor Latente de cambio de estado (L).

El valor de L para una sustancia depende de la naturaleza del cambio de fase, así como de las propiedades de la sustancia !!

Valores del calor latente para varias sustancias

Sustancia	Punto de Fusión (°C)	Calor de Fusión (kJ / kg)	Punto de Fusión (°C)	Calor de Vaporización (kJ / kg)
Agua	0	334	100	2256
Hidrógeno	-259	58.6	-253	452
Nitrógeno	-210	25.5	-196	201
Oxígeno	-219	13.8	-183	213
Etanol	-114	104.2	78	854
Mercurio	-39	11.8	357	272
Azufre	119	38.1	444	326
Plomo	327	24.5	1750	871
Plata	960	88.3	2193	2336
Oro	1063	64.5	2660	1578
Cobre	1083	134	1187	5069

Calor latente de fusión y calor latente de vaporización

El **calor latente de fusión** L_f es el término que se utiliza cuando el cambio de fase en cuestión se refiere a una **fusión** o a una **solidificación** (es decir, una transición de fase de líquido a sólido).

Es la energía necesaria para romper todos los enlaces intermoleculares de un kilogramo de una sustancia, de forma que pueda pasar de fase sólida a líquida.

El **calor latente de vaporización** L_v es el término que se utiliza cuando el cambio de fase en cuestión se refiere a una **vaporización** o **condensación** (es decir, una transición de fase de líquido a gas).

Es la energía que hay que suministrar a un kilogramo de una sustancia en fase líquida para romper todos los enlaces del líquido de modo que se convierta en gas

Calor latente y cambios de fase

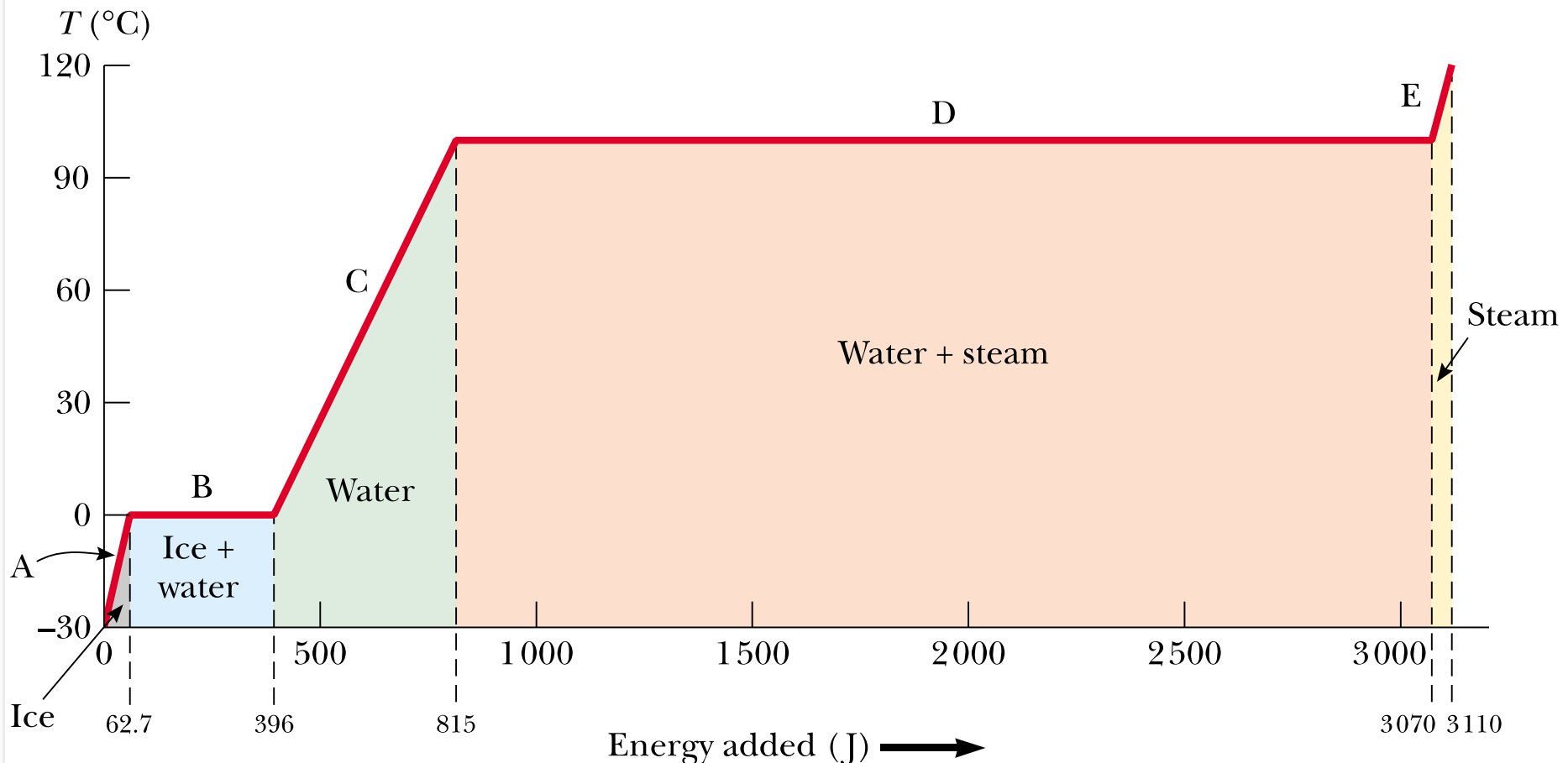
A partir de la definición de calor latente, y de nuevo tomando el calor como nuestro mecanismo de transferencia de energía, podemos decir que la transferencia de energía necesaria para que se produzca un cambio de fase en una masa m de sustancia es:

$$Q = \pm mL$$

El signo de la ecuación anterior debe escogerse de acuerdo con la dirección en la que fluya la energía:

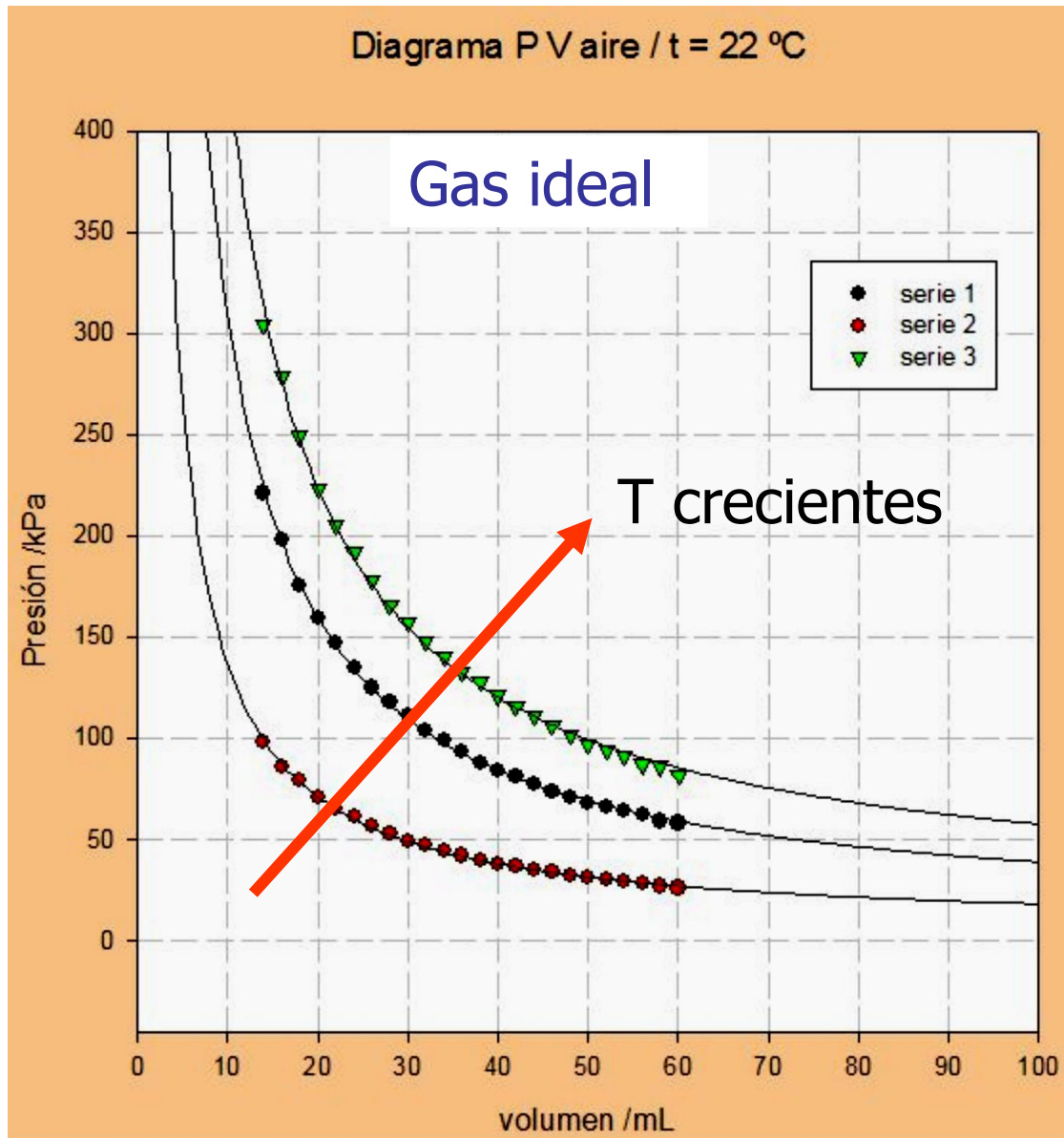
- **positiva:** si se está introduciendo energía en el sistema (por ejemplo, en la fusión de un bloque de hielo para convertirse en agua)
- **negativa:** si se está extrayendo energía del sistema (por ejemplo, en la congelación de agua líquida para convertirse en hielo)

Sustancia	Punto de Fusión	Calor de Fusión	Punto de Fusión	Calor de Vaporización
Agua	0 (°C)	334 (kJ / kg) 80 (cal/gr)	100 (°C)	2256 (kJ / kg) 540 (cal/gr)



Gases reales

Comportamientos de Gas ideal y Gas real



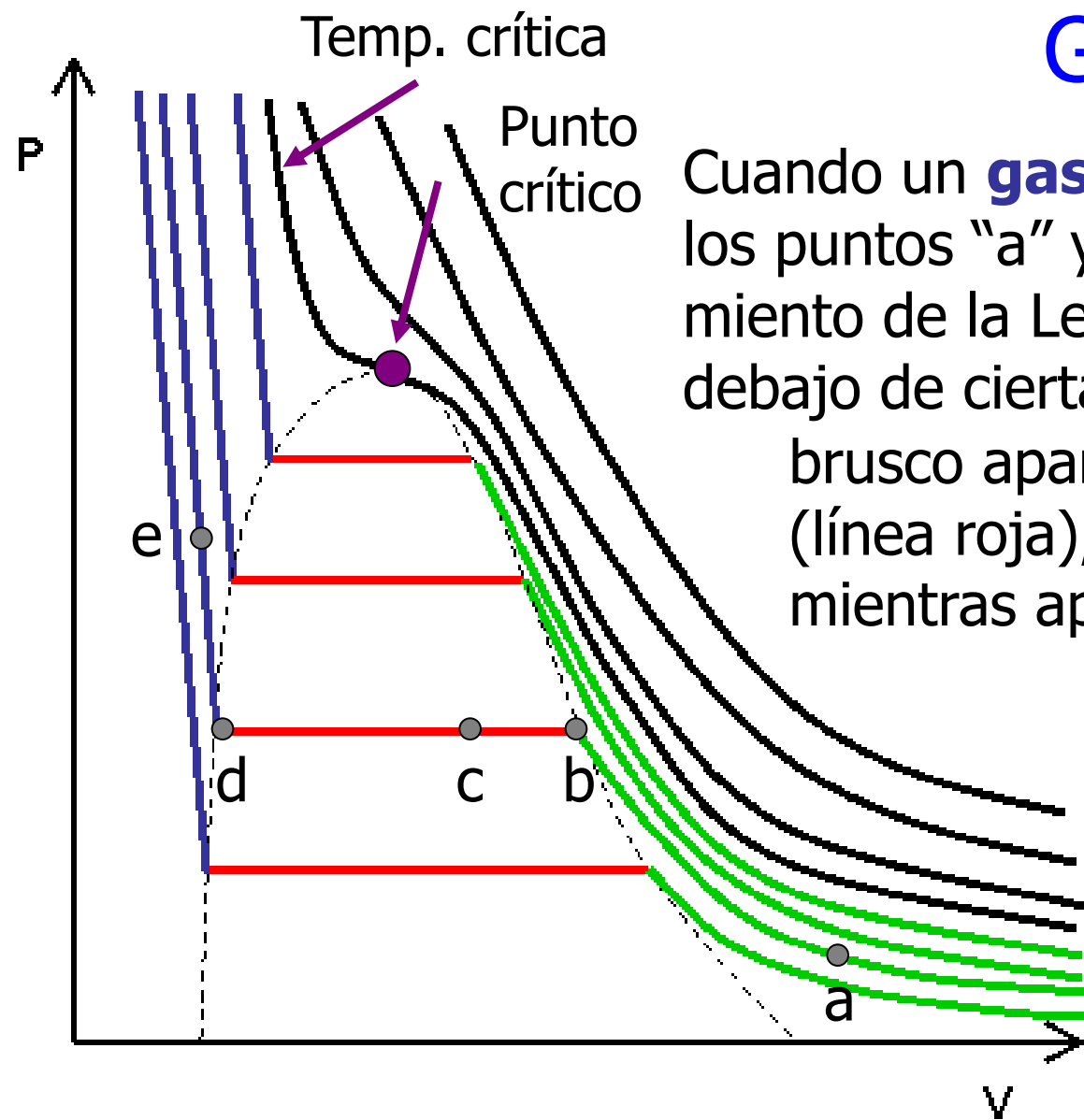
$$p V = n R T$$



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

Cuando un **gas ideal** se comprime isotérmicamente, aumenta su presión de acuerdo con la Ley de Boyle, manteniendo su condición de gas.

Gas real



Cuando un **gas real** se comprime entre los puntos "a" y "b" sigue el comportamiento de la Ley de Boyle, pero por debajo de cierta T crítica ocurre un

brusco apartamiento de esta Ley (línea roja), manteniéndose $p = \text{cte}$ mientras aparecen gotas de líquido coexistiendo con vapor (segmento b-d).

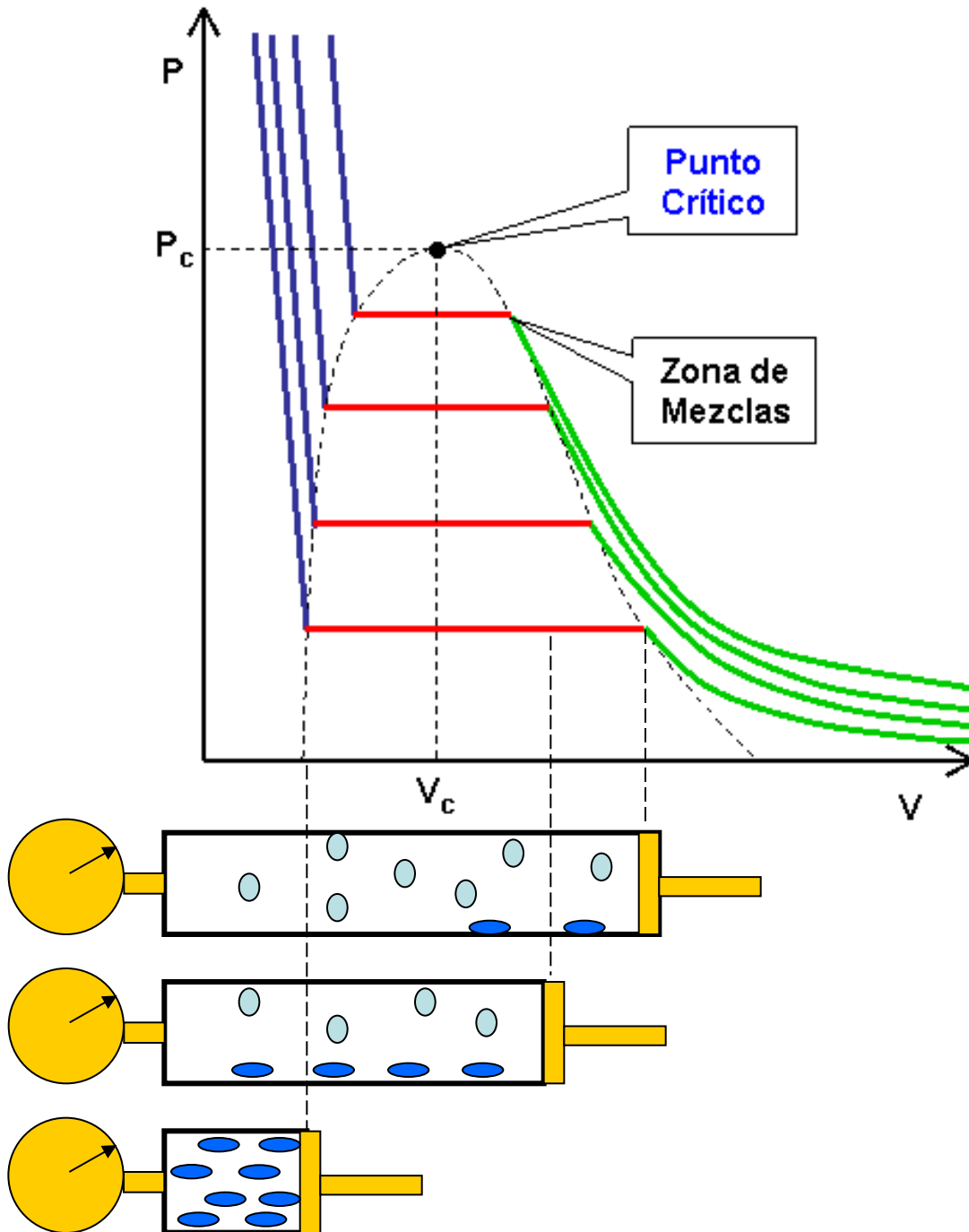
Superado este punto, es necesario aumentar mucho la presión para disminuir el volumen, entonces la curva azul crece casi verticalmente (segmento d-e).

Isotermas de un gas real

En la zona verde, el recipiente contiene sólo gas real.

En el tramo rojo ($p = \text{cte}$) coexisten líquido y gas.

En la zona azul sólo hay líquido.



Características de un gas real

- Las moléculas que constituyen un gas real ocupan un volumen no despreciable, → disminuye el volumen libre por mol disponible en el recipiente → término correctivo para el volumen

$$V' = V - n b \quad \left\{ \begin{array}{l} V' = \text{volumen disponible,} \\ V = \text{volumen del recipiente,} \\ n = \text{número de moles,} \\ b = \text{volumen ocupado por 1 mol} \end{array} \right.$$

- En un gas real existen fuerzas de atracción debida a las otras moléculas que, en las cercanías de las paredes producen una disminución del número de colisiones contra las mismas → disminuye la presión → término correctivo para la presión

$$p' = p + a \frac{n^2}{V^2}$$

Gases reales: ecuación de Van der Waals

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - n b) = n R T$$

donde:

p es la presión del fluido,

V es el volumen total del recipiente en el que se encuentra el fluido,

a mide la atracción entre las partículas y se determina experimentalmente para cada gas,

b es el volumen ocupado por un mol de partículas y se determina experimentalmente para cada gas,

n es el número de moles,

R es la constante universal de los gases ideales,

T es la temperatura absoluta.

Constantes de la ecuación de Van der Waals para diferentes elementos

	<i>a</i> (L ² bar/mol ²)	<i>b</i> (L/mol)
Acetato de etilo	20.72	0.1412
Acetileno	4.448	0.05136
Acetona	14.09	0.0994
Acetonitrilo	17.81	0.1168
Ácido acético	17.82	0.1068
Agua	5.536	0.03049
Amoníaco	4.225	0.03707
Anhídrido acético	20.16	0.1263
Argón	1.363	0.03219

Benceno	18.24	0.1154
Bromobenceno	28.94	0.1539
Bromuro de hidrógeno	4.510	0.04431
Butano	14.66	0.1226
Cianógeno	7.769	0.06901
Ciclohexano	23.11	0.1424
Cloro	6.579	0.05622
Clorobenceno	25.77	0.1453
Cloroetano	11.05	0.08651
Clorometano	7.570	0.06483