

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.

Calor y energía interna

Concepto de energía interna

La energía interna es la energía asociada a los componentes microscópicos de un sistema (átomos y moléculas) cuando se observan desde un sistema de referencia que está en reposo con respecto al sistema. La energía interna incluye las energías cinéticas y potencial; la energía cinética del movimiento aleatorio traslacional, rotacional, y vibratorio de las moléculas que forman el sistema, así como la energía potencial vibratoria asociada con fuerzas entre los átomos en las moléculas; y la energía potencial eléctrica asociada con las fuerzas intermolecular.

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.

No tiene sentido utilizar el término calor a menos que haya habido una transferencia de energía como consecuencia de una diferencia de temperatura.

Por ejemplo, cuando usted calienta una sustancia, transfiere energía hacia ella al colocarla en contacto con alrededores que tienen una mayor temperatura. Tal es el caso, por ejemplo, cuando coloca una pava con agua fría en el quemador de la cocina. El quemador está a una temperatura mayor que el agua y, por lo tanto, el agua gana energía.



También se usa el término **calor** para representar la cantidad de energía transferida Q por este método.

Unidades de calor

El calor es una medida de transferencia de energía y, por lo tanto, su unidad en el SI debería de ser el joule (J).

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 antigua unidad la caloría

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).

El equivalente mecánico del calor

La conexión entre energía mecánica e interna la sugirió por primera vez Benjamín Thompson, fue James Prescott Joule quien estableció la equivalencia de la reducción en energía mecánica y el aumento de energía interna.

$$1 \text{ cal} = 4,186 \text{ J}$$

Esta equivalencia entre caloría y joule, se la conoce como **equivalente mecánico del calor**.

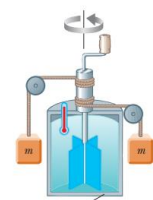


Figura 20.1 Experimento de Joule para determinar el equivalente mecánico del calor. Los bloques que caen hacen girar la rueda de paletas, lo que a su vez causa el aumento de temperatura del agua.

Capacidad térmica y Calor específico

Definición de capacidad térmica

La capacidad térmica C de una muestra particular se define como la cantidad de energía necesaria para elevar la temperatura de dicha muestra en 1°C .

$$Q = C \cdot \Delta T$$

Cantidad de energía transferida Q

Salto térmico ΔT .

Unidad de capacidad térmica

$$[C] = \frac{[Q]}{[\Delta T]} = \frac{\text{cal}}{^{\circ}\text{C}} \text{ o } \frac{\text{J}}{^{\circ}\text{C}}$$

La unidad de capacidad térmica C es $(\text{cal}/^{\circ}\text{C})$, y en el SI o $(\text{J}/^{\circ}\text{C})$

Definición de calor específico

El calor específico c de la sustancia se define como la capacidad térmica por unidad de masa.

$$c = \frac{C}{m}$$

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

$$c = \frac{Q}{m \cdot \Delta T}$$

Las unidades del calor específico son en el SI $(\text{J}/\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$

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 .

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

Criterio de signos

- Cuando la temperatura aumenta, Q y ΔT se consideran positivos, lo que corresponde a una energía que entra en el sistema.
- Cuando la temperatura disminuye, Q y ΔT se consideran negativos, lo que corresponde a una energía que sale del sistema.

Valores de calor específico para diferentes sustancias

TABLA 20.1

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

Sustancia	Calor específico c		Sustancia	Calor específico c	
	$\text{J}/\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$	$\text{cal}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}$		$\text{J}/\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}$	$\text{cal}/\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}$
<i>Sólidos elementales</i>			<i>Otros sólidos</i>		
Aluminio	900	0.215	Latón	380	0.092
Berilio	1 830	0.436	Vidrio	837	0.200
Cadmio	230	0.055	Hielo (-5°C)	2 090	0.50
Cobre	387	0.092 4	Mármol	860	0.21
Germanio	322	0.077	Madera	1 700	0.41
Oro	129	0.030 8	<i>Líquidos</i>		
Hierro	448	0.107	Alcohol (etílico)	2 400	0.58
Plomo	128	0.030 5	Mercurio	140	0.033
Silicio	703	0.168	Agua (15°C)	4 186	1.00
Plata	234	0.56	<i>Gas</i>		
			Vapor (100°C)	2 010	0.48

Experimentalmente, los valores de calor específico medidos dependen de las condiciones del experimento. En general, las medidas hechas en condiciones de presión constante son diferentes a las medidas

realizadas en condiciones de volumen constante. En sólidos y líquidos, las diferencias suelen ser menores a unos pocos por-ciento.

El calor específico varía con la temperatura. Sin embargo, si los intervalos de temperatura no son muy grandes, la variación de temperatura se desprecia y c se trata como una constante. Por ejemplo, el calor específico del agua varía solo en aproximadamente 1% de 0°C a 100°C a presión atmosférica.

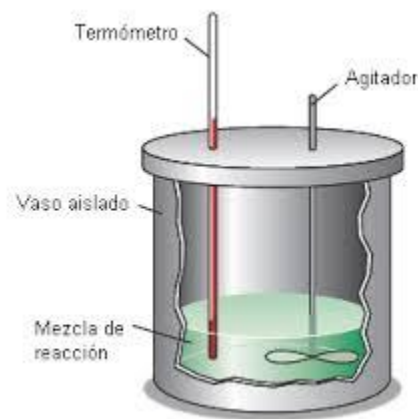
Calorimetría

Técnica que se utiliza para medir el calor específico de un líquido o un sólido.

Como medir el calor específico

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 (de calor específico desconocido) es igual a la energía que absorbe el agua.

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

Sustancia cuyo calor específico desconocemos:

c_x calor específico

m_x masa

T_x temperatura inicial

Agua

c_a calor específico

m_a masa

T_a temperatura inicial

$$T_x > T_a$$

T Temperatura final de equilibrio después de haber combinado sustancia y agua.

$$m_a \cdot c_a \cdot (T - T_a) = -m_x \cdot c_x \cdot (T - T_x)$$

Despejamos c_x

$$c_x = -\frac{m_a \cdot c_a \cdot (T - T_a)}{m_x \cdot (T - T_x)} \quad \text{o} \quad c_x = \frac{m_a \cdot c_a \cdot (T - T_a)}{m_x \cdot (T_x - T)}$$

Sustituyendo los valores conocidos en la parte derecha de la ecuación, podemos calcular el calor específico de la sustancia. (En este proceso suponemos que la masa de agua es grande, y podemos utilizar un modelo simplificado en el que ignoramos la energía transferida al recipiente).

Ejemplo: Un lingote de 0.050 0 kg de metal se calienta a 200.0°C y después se deja caer en un calorímetro que contiene 0.400 kg de agua inicialmente a 20.0°C. La temperatura de equilibrio final del sistema mezclado es 22.4°C. Encuentre el calor específico el metal. (calorímetro ideal $\pi = 0$)

Sustancia cuyo calor específico desconocemos:

c_x calor específico

m_x masa

T_x temperatura inicial

Agua

c_a calor específico

m_a masa

T_a temperatura inicial

$$T_x > T_a$$

T Temperatura final de equilibrio después de haber combinado sustancia y agua.

$$m_a \cdot c_a \cdot (T - T_a) = -m_x \cdot c_x \cdot (T - T_x)$$

$$0.400 \text{ kg} \cdot \frac{4186 \text{ J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot (22,4^\circ\text{C} - 20,0^\circ\text{C}) = -0,050 \text{ kg} \cdot c_x \cdot (22,4^\circ\text{C} - 200,0^\circ\text{C})$$

$$c_x = 453 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}}$$

Equivalente en agua del calorímetro

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:

Cómo determinarlo: Tenemos dos modos

- 1- Pesamos los elementos del calorímetro, luego averiguamos los calores específicos y calculamos.

m_R, c_R masa y calor específico del recipiente

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

m_V, c_V masa y calor específico del vidrio (Termómetro)

$$\pi(g) = m_R \frac{c_R}{c_a} + m_{RE} \frac{c_{RE}}{c_a} + m_V \frac{c_V}{c_a}$$

- 2- Otro método para determinar el “equivalente en agua del calorímetro (π)”, consiste en agregar una masa de agua M_A inicialmente a una temperatura T_A al calorímetro que contiene otra masa de agua m_a inicialmente a una temperatura T_a , se agita y se llega a una temperatura de equilibrio final del sistema mezclado T .

$$T_A > T_a$$

$$(m_a + \pi) \cdot c_a \cdot (T - T_a) = -M_A \cdot c_a \cdot (T - T_A)$$

Se cancelan los calores específicos del agua y se despeja el “equivalente en agua del calorímetro (π)”,

$$\pi = \frac{M_A \cdot (T_A - T)}{(T - T_a)} - m_a$$

Calor latente y cambios 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 posible estado y otro (es decir, cuando sufren un cambio de fase)

Cambios de fase comunes:

- Fusión: de sólido a líquido
- Vaporización: de líquido a gas

Todos estos cambios implican un cambio en la energía interna, pero no una variación de temperatura. La energía que se transmite a la sustancia durante la fusión o la vaporización se traduce en un aumento de la energía potencial intermolecular a medida que se rompen enlaces, más que en un movimiento aleatorio de las partículas.

Sustancias diferentes responden de manera diferente a la adición o sustracción 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:

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

Caracteriza una importante propiedad térmica de la sustancia: **el calor latente** (L)

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

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)

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.

Los calores latentes varían significativamente de una sustancia a otra.

TABLA 20.2

Calores latentes de fusión y vaporización

Sustancia	Punto de fusión (°C)	Calor latente de fusión (J/kg)	Punto de ebullición (°C)	Calor latente de vaporización (J/kg)
Helio	-269.65	5.23×10^3	-268.93	2.09×10^4
Nitrógeno	-209.97	2.55×10^4	-195.81	2.01×10^5
Oxígeno	-218.79	1.38×10^4	-182.97	2.13×10^5
Alcohol etílico	-114	1.04×10^3	78	8.54×10^5
Agua	0.00	3.33×10^3	100.00	2.26×10^6
Azufre	119	3.81×10^4	444.60	3.26×10^5
Plomo	327.3	2.45×10^4	1 750	8.70×10^5
Aluminio	660	3.97×10^3	2 450	1.14×10^7
Plata	960.80	8.82×10^4	2 193	2.33×10^6
Oro	1 063.00	6.44×10^4	2 660	1.58×10^6
Cobre	1 083	1.34×10^5	1 187	5.06×10^6

Valores del calor latente para varias sustancias

Ejemplo: Calcular la energía requerida para convertir un cubo de hielo de 1.00 g de -30.0°C a vapor a 120.0°C .

Datos

$$c_a = 4186\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$$

$$c_h = 2090\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C}$$

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

$$L_f = 3,33 \times 10^5\text{ J/kg}$$

$$L_v = 2,26 \times 10^6\text{ J/kg}$$

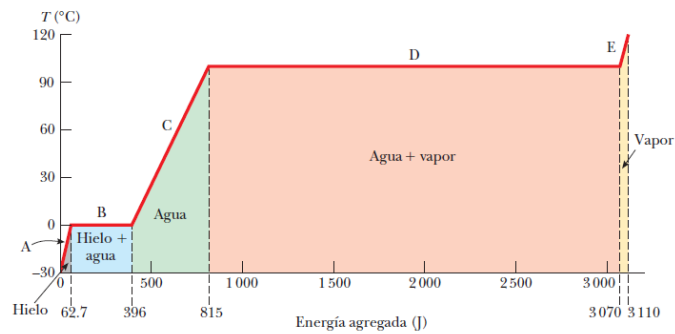


Figura 20.2 Gráfica de temperatura con energía agregada cuando 1.00 g de hielo, inicialmente a -30.0°C , se convierte a vapor a 120.0°C .

Primero calculamos la energía requerida en cada tramo

$$Q_1 = m_h \cdot c_h \cdot (T_F - T_I) = 1,00 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot 2090\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C} \cdot [0^\circ\text{C} - (-30^\circ\text{C})] = 62.7\text{ J}$$

$$Q_2 = m_h \cdot L_h = 1,00 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot 3,33 \times 10^5\text{ J/kg} = 333\text{ J}$$

$$Q_3 = m_a \cdot c_a \cdot (T_F - T_I) = 1,00 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot 4186\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C} \cdot (100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) = 418,6\text{ J}$$

$$Q_4 = m_v \cdot L_v = 1,00 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot 2,26 \times 10^6\text{ J/kg} = 2,26 \times 10^3\text{ J}$$

$$Q_5 = m_v \cdot c_v \cdot (T_F - T_I) = 1,00 \times 10^{-3}\text{ kg} \cdot 2,01 \times 10^3\text{ J/kg}\cdot^\circ\text{C} \cdot (120^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}) = 40.2\text{ J}$$

Sumamos la energía requerida en cada tramo

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 = 62.7\text{ J} + 333\text{ J} + 418,6\text{ J} + 2,26 \times 10^3\text{ J} + 40.2\text{ J} = \mathbf{3,11 \times 10^3\text{ J}}$$

La energía requerida para convertir un cubo de hielo de 1.00 g de -30.0°C a vapor a 120.0°C es :

$$\mathbf{Q = 3,11 \times 10^3\text{ J}}$$