

PRÁCTICAS DE TERMODINÁMICA (T)

T1A Ley de Boyle-Mariotte: Determinación del coeficiente de compresibilidad isoterma de un gas.

T1B Leyes de Gay-Lussac: Determinación de los coeficientes de dilatación térmica y piezotérmico de un gas.

T2A Dilatación térmica de sólidos.

T2B Dilatación térmica de líquidos.

T3A Calor específico de sólidos.

T3B Calor específico de líquidos.

T4 Determinación de la entalpia de vaporización del agua

T5 Prácticas ilustrativas de demostración de Termodinámica

Apéndice I: Descripción de un multímetro

Apéndice II: Codificación por colores de las resistencias

T1A LEY DE BOYLE-MARIOTTE:

DETERMINACIÓN DE COEFICIENTES TERMOMECAÑICOS DE UN GAS

OBJETIVOS

Verificar experimentalmente la ley de Boyle-Mariotte para el aire.

Determinar experimentalmente el coeficiente de compresibilidad isoterma del aire.

MATERIAL

Dispositivo para comprobación de la ley de Boyle-Mariotte, termómetro, barómetro.

FUNDAMENTO TEÓRICO

El Principio Cero de la Termodinámica indica que los parámetros externos de un sistema no son suficientes para especificar el estado termodinámico del sistema, siendo necesario la introducción de un nuevo parámetro interno al que denominamos temperatura.

Un sistema termodinámico simple, como un gas confinado que posee solamente dos grados de libertad, viene determinado por las variables presión, volumen y temperatura (P , V , T). La ecuación térmica de estado del sistema, que proporciona toda la información acerca de las propiedades térmicas, se puede expresar genéricamente de la forma:

$$V = f(P, T) \quad (1)$$

También existen otras ecuaciones que relacionan dos variables del sistema mientras que la tercera permanece constante, y que suministran una información parcial del comportamiento del sistema. Entre este tipo de ecuaciones para el gas ideal destacan las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac.

Cuando en un sistema termodinámico se altera alguna de las variables que sirven para especificar su estado, esa variación afecta a las demás variables de estado. Si tenemos un proceso en el que existen pequeños cambios en la presión, ΔP , y en la temperatura, ΔT , dará lugar a cambios en el volumen, ΔV , verificando que:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

De forma análoga se pueden escribir ecuaciones similares para P y T , considerando, respectivamente, a (V, T) y a (V, P) como variables independientes. Hemos de resaltar que las derivadas parciales de la ecuación (2) tienen un importante significado físico, ya que nos permiten definir las velocidades de cambio de unas variables respecto de las otras, que se expresan mediante los llamados coeficientes termomecánicos del sistema. Para sistemas hidrostáticos, se definen de la siguiente forma:

- Coeficiente de dilatación térmica, o de dilatación isobárica, α , es la razón entre el incremento unitario del volumen en función de la temperatura, a presión constante,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3)$$

- Coeficiente de compresibilidad isoterma, κ_T , es la razón, cambiada de signo, del incremento unitario del volumen y el incremento de la presión, cuando permanece constante la temperatura,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (4)$$

Notad que introducimos el signo negativo en la ecuación (4) para obtener valores positivos del coeficiente de compresibilidad, ya que $\partial V / \partial P$ es negativo.

- Coeficiente piezotérmico, β , es el cociente entre el incremento unitario de la presión y el incremento de la temperatura, permaneciendo constante el volumen,

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

Estos tres coeficientes termomecánicos están relacionados de la forma:

$$\alpha = \beta \kappa_T P \quad (6)$$

La deducción de la ecuación térmica de estado puede realizarse teóricamente mediante una descripción microscópica del sistema, utilizando métodos de la Teoría Cinética o de la Mecánica Estadística, o bien de forma empírica a partir de la medida de las propiedades térmicas de un sistema, es decir, de los coeficientes termomecánicos.

El establecimiento de la ecuación empírica de los gases ideales se basa en los experimentos realizados por Robert Boyle y Edmé Mariotte en el siglo XVII, por Jaques Charles en el siglo XVIII y por Louis-Joseph Gay-Lussac a principios del siglo XIX.

Robert Boyle (1627-1691) puso de manifiesto por primera vez la ley de compresibilidad de los gases y expresa que: *“Para una temperatura y masa de gas fijas, el producto de la presión por el volumen permanece constante”*,

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = K_1 \quad (T = \text{constante}) \quad (7)$$

siendo K_1 una constante. Esta ley fue descubierta de forma independiente por Edmé Mariotte (1620-1684), por lo que actualmente se conoce como ley de Boyle-Mariotte, y nos indica que para un gas considerado ideal, a temperatura constante, la presión varía de modo inversamente proporcional al volumen. La ley de Boyle-Mariotte también se puede expresar de la forma:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{K_1}{P^2} = -\frac{V}{P} \quad (8)$$

Aunque la ley de Boyle-Mariotte es rigurosamente cierta sólo para gases ideales, es suficientemente precisa para cualquier aplicación práctica a presión atmosférica y temperaturas próximas a la ambiente.

METODOLOGÍA

El dispositivo experimental para la comprobación de la ley de Boyle-Mariotte consta de dos recipientes de vidrio conectados entre sí mediante un tubo flexible en forma de U lleno de mercurio (Hg) y que pueden deslizarse cada uno por un carril graduado (en mm) (ver Figura 1).

El recipiente de la izquierda es un depósito cilíndrico cerrado que contiene el gas, aire en este caso, cuya masa permanece constante. El recipiente de la derecha consiste en un tubo abierto con mercurio, de tal forma que al desplazarse hacia arriba o hacia abajo permite cambiar la presión y el volumen del gas a temperatura ambiente.

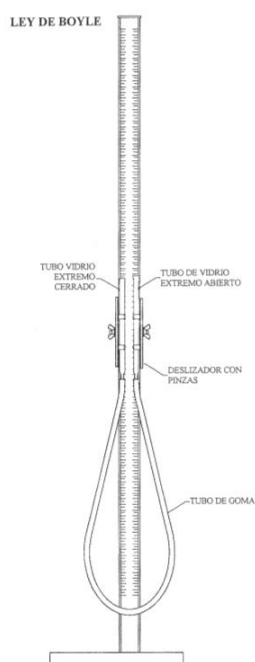


Figura 1.- Dispositivo experimental de la ley de Boyle-Mariotte

El recipiente de la izquierda es un depósito cerrado que contiene el gas, aire en este caso, cuya masa permanece constante. El recipiente de la derecha consiste en un tubo abierto con mercurio, de tal forma que al desplazarse hacia arriba o hacia abajo permite cambiar la presión y el volumen del gas a temperatura ambiente.

Para calcular el volumen del gas del depósito de la izquierda se conoce que el diámetro interior del depósito es aproximadamente 7.5 mm según el fabricante (en cualquier caso debéis medir este valor, ya que puede variar de un dispositivo a otro) y midiendo la altura h del depósito cerrado desde el nivel del Hg hasta la parte superior del tubo cerrado, se puede obtener el volumen del aire.

Si se desplaza el depósito de la derecha hacia arriba, el nivel del Hg en el recipiente de la izquierda aumenta, de tal manera que existirá un desnivel H entre las superficies libres del Hg de ambos recipientes. La presión del aire encerrado en el depósito de la izquierda será la presión atmosférica más o menos la presión debida a la diferencia de alturas de los niveles de Hg que existe entre los recipientes de las dos ramas del dispositivo. La presión atmosférica en el laboratorio se medirá con un barómetro.

Para medir la presión atmosférica con el barómetro del laboratorio, en primer lugar se debe de comprobar que la punta de la parte inferior del barómetro toca ligeramente el mercurio, a continuación, se debe enrasar el menisco superior del mercurio con el tornillo superior metálico, la presión (en decímetros de Hg) se leerá en la escala de la derecha correspondiente al valor del cero de la parte superior del tornillo. A esta presión se le debe de restar la corrección correspondiente a la temperatura (ver tabla situada en la pared del laboratorio al lado del barómetro).

Para construir una isoterma, a temperatura ambiente constante, y verificar la ley de Boyle-Mariotte se va cambiando la presión del gas (moviendo hacia arriba o hacia abajo la rama derecha de Hg) y se van midiendo los volúmenes del gas (aire) encerrado en el cilindro de la rama izquierda del dispositivo. Se efectuarán varias medidas (P, V) para posteriormente realizar una representación gráfica.

Tened en cuenta que tenéis que obtener el coeficiente de compresibilidad isoterma a través de la derivada de la eq.(4), por lo que es conveniente que realicéis medidas para dos valores cercanos de la presión en varias zonas de la isoterma.

Recordad que debéis de quitar el tapón del tubo abierto al realizar las medidas y mantenerlo cerrado al terminar de realizar las medidas.

RESULTADOS

Haz un esquema del dispositivo experimental que estás utilizando, y señala claramente las medidas que vas a realizar y su relación con la ley de Boyle-Mariotte.

Construye una tabla con los valores del volumen y de la presión del gas a la temperatura ambiente. Utiliza unidades del sistema internacional.

Realiza la adecuada representación gráfica que permita comprobar experimentalmente si se verifica la ley de Boyle-Mariotte para el aire.

Representa gráficamente PV en función de P , V en función de $1/P$ y P en función de V , y analiza el significado físico de las distintas gráficas.

Calcula gráficamente el coeficiente de compresibilidad isoterma κ_T , a partir de la ec. (4). Para determinar la pendiente de la gráfica P - V en un punto determinado, elije dos puntos sobre la isoterma suficientemente cercanos, y considera la derivada como el cociente de $\Delta V / \Delta P$. Calcula el valor de κ_T para tres puntos distintos de la gráfica P - V . Compara tu resultado de κ_T con el que se obtiene de la ecuación (8) para un gas ideal.

Suponiendo que el aire del interior del depósito se comporta como un gas ideal, calcula el número de moles n del aire que se encuentra en el depósito del dispositivo basándote en la ecuación de estado de los gases ideales.

La ley de Boyle-Mariotte se puede expresar según la expresión (7). Elije dos parejas de valores de presiones y volúmenes del aire del depósito y comprueba experimentalmente si se verifica esta ley.

Comprueba si se verifica la ecuación (6) para el aire, a partir de los datos experimentales que has obtenido para κ_T , α y β . Utiliza los valores experimentales de α y β obtenidos por tus compañeros en la práctica de la verificación de las leyes de Gay-Lussac.

CUESTIONES

- 1.- Define lo que se entiende por fluido ideal en el contexto de la teoría cinética de los gases.
- 2.- Explica a la vista de tus resultados experimentales si el aire del depósito tiene o no el comportamiento de un gas ideal.
- 3.- Indica las posibles fuentes de error en la realización de este experimento.
- 4.- Comenta para qué rango de presiones y temperaturas, los gases reales se comportan como un gas ideal, y verifican la ley de Boyle-Mariotte.
- 5.- Comenta el significado de que κ_T sea una función de estado. Según los resultados obtenidos, ¿depende κ_T de la presión y del volumen?

T1B LEYES DE CHARLES Y GAY-LUSSAC:

DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES TERMOMECAÑICOS DE UN GAS

OBJETIVOS

Comprobar las leyes de Gay-Lussac de los gases ideales.

Determinar experimentalmente el coeficiente de dilatación isobárico y el coeficiente piezotérmico del aire.

MATERIAL

Dispositivo para comprobar las leyes de Gay-Lussac, termómetro, barómetro, microondas.

FUNDAMENTO TEÓRICO

El Principio Cero de la Termodinámica indica que los parámetros externos de un sistema no son suficientes para especificar el estado termodinámico del sistema, siendo necesario la introducción de un parámetro interno al que denominamos temperatura.

Un sistema termodinámico simple, como un gas confinado que posee solamente dos grados de libertad, viene determinado por las variables presión, volumen y temperatura (P , V , T). La ecuación térmica de estado del sistema, que proporciona toda la información acerca de las propiedades térmicas, se puede expresar genéricamente de la forma:

$$V = f(P, T) \quad (1)$$

También existen otras ecuaciones que relacionan dos variables del sistema mientras que la tercera permanece constante, y que suministran una información parcial del comportamiento del sistema. Entre este tipo de ecuaciones para el gas ideal destacan las leyes de Boyle-Mariotte y de Gay-Lussac.

Cuando en un sistema termodinámico se altera alguna de las variables que sirven para especificar su estado, esa variación afecta a las demás variables de estado. Si tenemos un proceso en el que existen cambios en la presión, ΔP , y en la temperatura, ΔT , dará lugar a cambios en el volumen, ΔV , verificando que:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \quad (2)$$

De forma análoga se pueden escribir ecuaciones similares para P y T , considerando, respectivamente, a (V, T) y a (V, P) como variables independientes. Hemos de resaltar que las derivadas parciales de la ecuación (2) tienen un importante significado físico, ya que nos permiten definir las velocidades de cambio de unas variables respecto de las otras, que se expresan mediante los llamados coeficientes termomecánicos del sistema. Para sistemas hidrostáticos, se definen de la forma:

Coeficiente de dilatación térmica, o de dilatación isobárica, α , es la razón entre el incremento unitario del volumen en función de la temperatura, a presión constante,

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (3)$$

Coeficiente de compresibilidad isoterma, κ_T , es la razón, cambiada de signo, del incremento unitario del volumen y el incremento de la presión, cuando permanece constante la temperatura,

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (4)$$

Hemos introducido el signo negativo en la ecuación (4) para obtener valores positivos del coeficiente de compresibilidad, ya que $\partial V / \partial P$ es negativo.

Coefficiente piezotérmico, β , es el cociente entre el incremento unitario de la presión y el incremento de la temperatura, permaneciendo constante el volumen,

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \quad (5)$$

Estos tres coeficientes termomecánicos están relacionados de la forma:

$$\alpha = \beta \kappa_T P \quad (6)$$

La deducción de la ecuación térmica de estado puede realizarse teóricamente mediante una descripción microscópica del sistema, utilizando métodos de la Teoría Cinética o de la Mecánica Estadística, o bien de forma empírica a partir de la medida de los coeficientes térmicos.

El establecimiento de la ecuación de estado empírica de los gases ideales se basa en los experimentos realizados por Robert Boyle y Edmé Mariotte en el siglo XVII, por Jaques Charles en el siglo XVIII y por Louis-Josep Gay-Lussac a principios del siglo XIX.

Jaques Charles (1746-1823) demostró experimentalmente en 1788 la ley de expansión de los gases, que dice:

“Manteniendo constante la presión, el volumen de una masa determinada de un gas varía proporcionalmente con su temperatura”,

$$V = K_2 T \quad (P = \text{constante}) \quad (7)$$

Esta ley fue publicada por Gay-Lussac en 1802, aunque hacía referencia a un trabajo no publicado de Jaques Carles, por lo que a veces se la conoce como primera ley de Gay-Lussac.

Por otra parte, Louis-Josep Gay-Lussac (1778-1850) realizó experimentos que relacionaban la presión y la temperatura de un gas a volumen constante, y en 1802 publicó esta ley de la forma:

“Manteniendo el volumen constante, la presión de una cantidad dada de un gas varía proporcionalmente con la temperatura”,

$$P = K_3 T \quad (V = \text{constante}) \quad (8)$$

esta ecuación se conocen como la segunda ley de Gay-Lussac.

METODOLOGÍA

El dispositivo para la comprobación de los gases ideales consta de dos recipientes de vidrio conectados entre sí mediante un tubo flexible en forma de U lleno de mercurio (Hg). Cada recipiente está unido a una regla graduada (en mm) y puede desplazarse a lo largo de la misma. El recipiente de la izquierda consiste en un tubo conectado a una bola de vidrio, que es donde se encuentra el gas, aire en nuestro caso. La bola de vidrio está sumergida en un vaso, al cual se le puede añadir agua caliente y variar la temperatura del gas. El recipiente de la derecha consiste en un depósito abierto de Hg que al desplazarse hacia arriba o hacia abajo permite cambiar la presión y el volumen del gas.

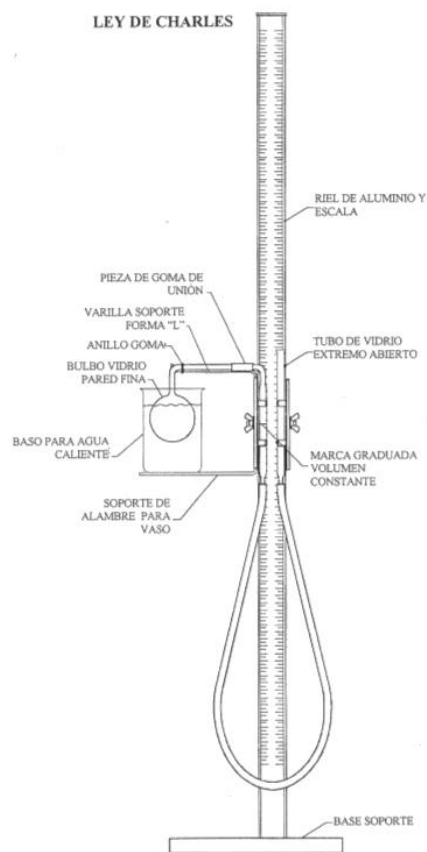


Figura 1.- Dispositivo experimental para comprobar las leyes de Gay-Lussac

Hemos de tener en cuenta que con este dispositivo no se puede obtener directamente la presión del gas, sino solamente diferencias de presión. Para obtener la presión del gas es necesario conocer la presión atmosférica, ya que la presión del gas será la presión atmosférica más o menos la presión debida a la diferencia de alturas H entre el nivel de Hg de las dos ramas del dispositivo. La presión atmosférica se mide con un barómetro que se encuentra en el laboratorio. Para realizar esta medida, en primer lugar se debe de comprobar que la punta de la parte inferior del barómetro toca ligeramente el mercurio, a continuación se debe engrasar el menisco superior del mercurio con el tornillo superior metálico, la presión (en decímetros de Hg) se leerá en la escala de la derecha que coincida con el valor del cero del tornillo. A esta presión se le debe de restar la corrección correspondiente a la temperatura (ver tabla situada en la pared al lado del barómetro).

Por otra parte, la altura del mercurio en la rama izquierda del dispositivo nos va a informar sobre las variaciones de volumen del gas. Para calcular el volumen del gas tenéis que medir el diámetro medio de la bola de vidrio (aunque el fabricante ha indicado un valor de 50 mm puede variar de un dispositivo a otro), estimar el diámetro de los tubitos finos de vidrio en forma de T, y el diámetro interior del depósito de la rama izquierda (que coincide con el tubo de la derecha) y que según el fabricante tiene un diámetro interior de 7.5 mm (medid también esta magnitud, ya que puede variar).

Para comprobar la primera ley de Gay-Lussac, ec. (7), se construye una curva isobara, es decir, se obtiene experimentalmente la relación entre el volumen del gas con la temperatura a presión constante. Para ello se fija una cierta presión del gas, que viene dado por una diferencia de alturas H (fija, que nosotros decidimos) entre los dos niveles de Hg de los recipientes, y se mide el nivel inicial del volumen del gas y su temperatura. A continuación se calienta agua en el microondas, se introduce en el recipiente que rodea la bola de vidrio y se deja enfriar. Es conveniente medir el volumen inicial del gas a la temperatura más alta. Conforme disminuye la

temperatura se debe de medir el volumen de gas que se necesita para mantener la presión constante. Esto se realiza subiendo o bajando la rama de Hg de la derecha hasta que la diferencia de alturas entre las dos ramas alcance el valor de la presión elegido inicialmente. El rango de temperaturas será aproximadamente entre 60°C y 30 °C .

Para comprobar experimentalmente la segunda ley de Gay-Lussac, ec. (8), construimos una isocora, que consiste en determinar parejas de valores presión y temperatura manteniendo el volumen del gas constante. Para realizar estas medidas echamos agua caliente al vaso donde está sumergida la bola de cristal, y conforme se va enfriando el gas, medimos la diferencia de presión que se necesita para mantener el volumen constante. Ello se consigue subiendo o bajando la rama de Hg de la derecha de forma que el nivel del Hg de la rama izquierda, que indica el volumen del gas, permanezca siempre a la misma altura.

Se recomienda realizar en primer lugar las medidas correspondientes a la 2ª ley de Gay-Lussac a través de la isocora (volumen constante), y en segundo lugar las medidas correspondientes a la ley de Charles mediante medidas correspondientes a la isobara (presión constante).

Tened en cuenta que tenéis que obtener los coeficientes termomecánicos a través de la derivada de las eqs.(3) y (4), por lo que es conveniente que realicéis medidas para dos valores cercanos en varias zonas de la isobara y de la isocora.

Recordad que debéis de quitar el tapón del tubo abierto al realizar las medidas, y volver a taparlo al terminar de realizar el experimento.

RESULTADOS

Haz un esquema del dispositivo experimental que estás utilizando, y señala claramente las medidas que vas a realizar y su relación con las leyes de Gay-Lussac.

Construye una tabla de datos con los valores de la isobara, volumen y temperatura a presión constante. Utiliza unidades del sistema internacional.

Comprueba gráficamente que se verifica la primera ley de Gay-Lussac. A partir de la pendiente de dicha recta, calcula el coeficiente de dilatación térmica, α , para varias temperaturas. Para determinar la pendiente de la gráfica $V-T$ en un punto determinado, elije dos puntos sobre la isobara suficientemente cercanos, y considera la derivada como el cociente de $\Delta V/\Delta T$. Compara tu resultado de α con el que se obtiene para un gas ideal.

Realiza una tabla con los valores de la isocora, presión y temperatura para volumen del gas constante.

Comprueba gráficamente que se verifica la segunda ley de Gay-Lussac. Calcula a partir de la representación gráfica el coeficiente piezotérmico, β , para varias temperaturas. Compara el resultado de β con el que se obtendría para un gas ideal.

Calcula los errores absolutos y relativos de las diferentes magnitudes.

A partir de la curva isobara y la isocora, calcula el número de moles del gas encerrado en el depósito utilizando la ley de Clapeyron, ¿son compatibles ambos valores? ¿Cuál consideras que es más exacto y por qué?

CUESTIONES

1.- Escribe las leyes de Charles y de Gay-Lussac en forma de derivadas parciales, y junto con la ley de Boyle-Mariotte, deduce la ecuación de Clapeyron, que es la ecuación de estado de los gases ideales.

2.- Según los resultados obtenidos ¿se puede concluir que α y β dependen de la presión y del volumen?

3.- ¿Son necesarias determinaciones de los coeficientes termomecánicos del gas a diferentes temperaturas? ¿Se aparta el aire del comportamiento del gas ideal? Justifica tu respuesta.

4.- Deduce la relación entre los coeficientes termomecánicos, ec. (6).

T2A DILATACIÓN TÉRMICA DE SÓLIDOS

OBJETIVOS

Estudiar cómo varían las dimensiones de un sólido cuando cambia su temperatura.

Determinar el coeficiente de dilatación lineal de varios metales.

MATERIAL

Tubos huecos de diferentes materiales (aluminio, latón y cobre), dilatómetro, generador de vapor, termómetro, manoplas.

FUNDAMENTO TEÓRICO

En general, el volumen de los cuerpos aumenta al elevar su temperatura, si permanece constante la presión ejercida sobre ellos. A nivel microscópico, la dilatación térmica de los sólidos sugiere un aumento en la separación media entre sus átomos y moléculas constituyentes.

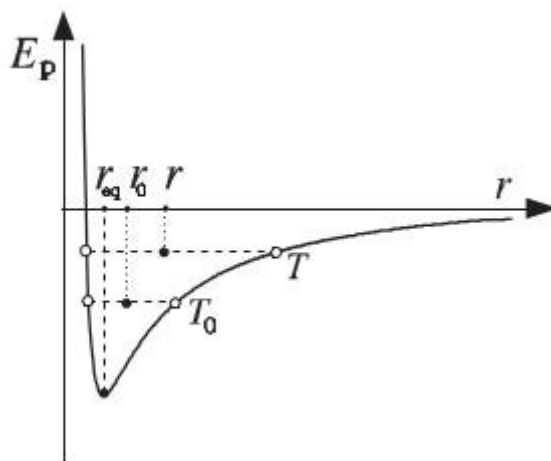


Figura 1.- Energía potencial asociada a dos átomos adyacentes en un sólido

La energía potencial, E_p , asociada a dos átomos contiguos, expresada en función de su separación r , viene representada gráficamente por una curva asimétrica (Figura 1) en la que los segmentos horizontales, correspondientes a diferentes temperaturas del sólido, indican los posibles valores de la separación interatómica. Para una energía de vibración dada, por ejemplo T_0 , la separación entre los átomos cambiará periódicamente entre unos valores mínimo y máximo de la distancia y, en virtud de la asimetría de la curva de la energía potencial, la separación media entre los átomos (r_0) será mayor que la correspondiente al equilibrio (r_{eq}). Si la temperatura del cuerpo aumenta (T), tendrá una energía de vibración mayor, y la separación media entre los átomos (r) será todavía más grande, lo que implica la dilatación del sólido a escala macroscópica. Si la curva $E_p(r)$ representada en la figura 1 fuese simétrica, la separación media entre los átomos sería igual a la correspondiente al equilibrio independientemente de la amplitud de las vibraciones de los átomos, es decir, de su temperatura, y no existiría dilatación.

Un aspecto interesante del estudio de la dilatación térmica es su conexión con las propiedades atómicas y moleculares de los sólidos, ya que la dilatación térmica es una consecuencia de la asimetría de la curva de energía potencial característica del estado sólido.

En un sistema termodinámico gobernado por las variables presión, volumen y temperatura (P, V, T), se define el coeficiente de dilatación térmica isobárica, α , como la razón entre el incremento unitario del volumen y el incremento de la temperatura, manteniendo la presión constante:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

este coeficiente α expresa la velocidad de cambio del volumen de un cuerpo con respecto a la temperatura.

A partir de la ecuación (1) se puede obtener el volumen de un sólido en función de la temperatura a la que se encuentra, cuando la presión ejercida sobre el mismo permanece constante, y viene dado por:

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow V = V_0 e^{\alpha (T - T_0)} \quad (2)$$

siendo V_0 el volumen del cuerpo a la temperatura T_0 y V el volumen a la temperatura T .

En muchas situaciones prácticas, podemos simplificar la ecuación (2) si se verifica que: (i) el proceso es isobárico, (ii) el coeficiente de dilatación es muy pequeño y permanece prácticamente constante y (iii) que la variación de volumen sea suficientemente pequeña.

En este caso tendremos:

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \frac{\Delta V}{\Delta T} \Rightarrow V = V_0 (1 + \alpha \Delta T) \quad (3)$$

En esta práctica vamos a analizar cómo varía la longitud de un tubo hueco en función de la temperatura. En este caso, se define el coeficiente de dilatación lineal, α_L , de la forma:

$$\alpha_L = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P \quad (4)$$

Bajo las mismas condiciones enunciadas anteriormente, se puede simplificar el cálculo de α_L , obteniendo:

$$\alpha_L = \frac{1}{L_0} \frac{\Delta L}{\Delta T} \Rightarrow L = L_0 (1 + \alpha_L \Delta T) \Rightarrow \frac{\Delta L}{L_0} = \alpha_L \Delta T \quad (5)$$

siendo L_0 la longitud inicial del tubo a la temperatura T_0 , L la longitud a la temperatura T , $\Delta L = L - L_0$ y $\Delta T = T - T_0$. α_L se interpreta como el aumento unitario de longitud que experimenta una varilla cuando su temperatura aumenta 1 K. En general α_L depende de la temperatura, aunque en un intervalo no muy grande de temperaturas se puede considerar constante. La expresión (5) permite obtener experimentalmente el valor del coeficiente de dilatación lineal sin más que medir la longitud de la barra a una determinada temperatura y sus incrementos de longitud en función de la variación de la temperatura.

METODOLOGÍA

El dispositivo experimental consiste en un tubo hueco, de longitud inicial L_0 a la temperatura ambiente T_0 , a través del cual circula vapor de agua procedente de un generador de vapor.

ATENCIÓN: El generador de vapor NO se debe abrir. En caso necesario contactar con un profesor o técnico de laboratorio.

El tubo se mantiene sujeto por uno de sus extremos mientras que el extremo opuesto puede desplazarse libremente y se conecta a un dilatómetro de reloj. El dilatómetro consiste en una barra fija por uno de sus extremos y apoyada sobre un soporte. Cuando calentamos la varilla su longitud aumenta, lo que produce un giro del tope alrededor de su eje en el sentido de las agujas del reloj; una aguja, solidaria con el tope, se desplaza sobre una escala, previamente calibrada, y permite medir las variaciones de longitud de la barra. Si por el contrario la temperatura del tubo disminuye, el dilatómetro girará en sentido opuesto a las agujas del reloj. Se conoce que 1 división del dilatómetro equivale a una distancia de 0.01 mm. Se ha de tener en cuenta que la longitud inicial del tubo L_0 corresponde a la temperatura a la cual ponemos a cero el dilatómetro y comenzamos a realizar las medidas.

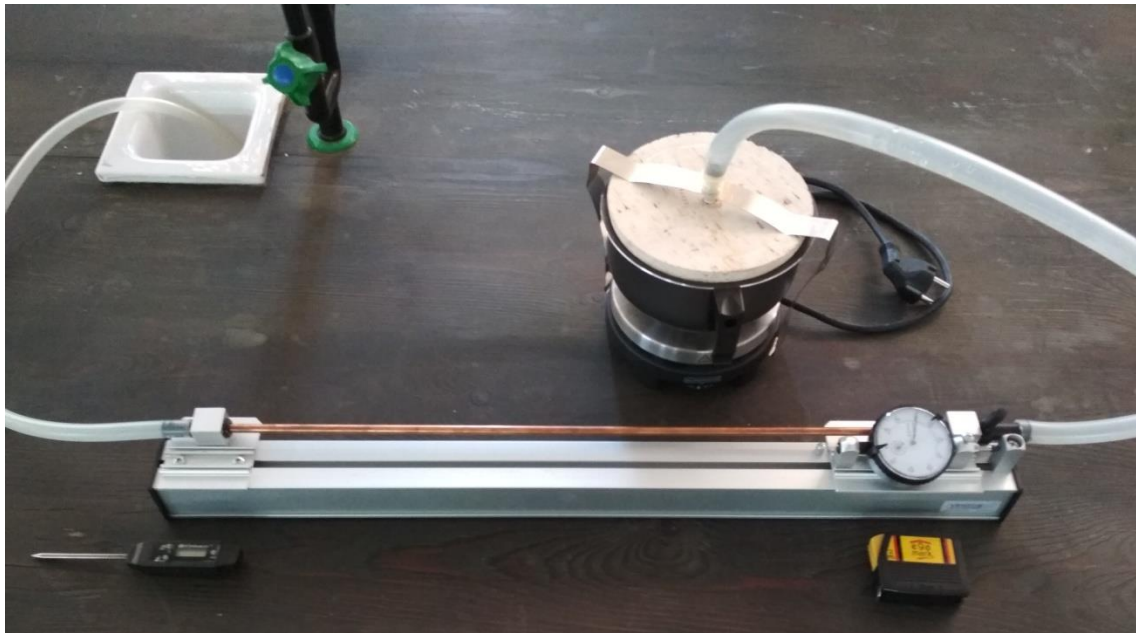


Figura 2.- Dispositivo experimental

El experimento consiste en calentar el tubo hasta la temperatura del vapor del agua, y a medida que se enfríe el tubo se irán registrando valores de temperatura y longitud de la barra.

PRECAUCIÓN: NO tocar el tubo con las manos, ya que puede estar caliente. Usar las manoplas.

Para la correcta realización del experimento, hay que tener en cuenta lo siguiente:

Comprobar que el tubo está instalado correctamente entre los conectores girándolo durante unos segundos para probar que está bien conectado.

Comprobar que el generador de vapor tiene agua hasta la mitad del cazo. No tapar ni doblar el tubo de salida del vapor o las mangueras de conexión.

Conectar una manguera del generador de vapor al tubo y la otra manguera del tubo cercano al dilatómetro al desagüe.

Conectar a la red eléctrica la placa calefactora del generador de vapor y poner el nivel de calentamiento en 4. Dejar que pase, durante unos minutos, vapor de agua a través del tubo hasta que se establezca la temperatura del mismo, y el tubo se dilate al máximo.

Apagar la placa calefactora y desconectar las dos mangueras que están conectadas al tubo.

Introducir un termómetro en el interior del tubo por el extremo opuesto al dilatómetro. Poner el indicador del dilatómetro a cero y registrar la temperatura. A medida que se enfría el tubo, a partir aproximadamente de 70 °C, anota los valores de las parejas temperatura y marcas del dilatómetro. Se procederá de este modo hasta que la temperatura descienda hasta unos 30 °C. Realiza este experimento para las tres barras suministradas.

RESULTADOS

Representa gráficamente ΔL en función de ΔT y comprueba si existe una relación lineal entre ambas magnitudes. Utiliza un programa gráfico para realizar las representaciones gráficas.

A partir de la ecuación (5), realiza la gráfica adecuada para obtener el coeficiente de dilatación lineal. Calcula sus errores, tanto absoluto como relativo.

Realiza el experimento para tres tubos de diferente material.

Comprueba y discute cómo concuerdan tus resultados experimentales del coeficiente de dilatación lineal con los valores tabulados en la literatura para cada material del tubo.

CUESTIONES

- 1.- Explica las posibles causas del error experimental del coeficiente de dilatación lineal que has obtenido.
- 2.- ¿Por qué las medidas experimentales se han realizado durante el proceso de enfriamiento del tubo y no durante el calentamiento?
- 3.- ¿Qué crees que sucede con el diámetro interior del tubo cuando aumenta la temperatura: aumenta o disminuye de tamaño?
- 4.- Calcula a partir del coeficiente de dilatación del acero, ¿cuánto se dilatará un puente de acero de 40 m de longitud que está expuesto a variaciones de temperatura de 40 °C?
- 5.- Enumera dispositivos e instrumentos que hagan uso de la dilatación lineal de sólidos.
- 6.- La aproximación de que α sea aproximadamente constante, ¿es igual de válida en todos los casos analizados en este experimento?

T2B DILATACIÓN TÉRMICA DE LÍQUIDOS

OBJETIVOS

Determinar del coeficiente de dilatación cúbica de un líquido.

MATERIAL

Matraz aforado graduado de 100 ml, calefactor eléctrico, agitador magnético, mosca magnética, vaso de precipitado, milipipeta, termómetro-termopar Delta HD 2328.0, lupa, agua destilada, guantes, pinzas, líquidos problema.

FUNDAMENTO TEÓRICO

En general, el volumen de los cuerpos aumenta al elevar su temperatura, si permanece constante la presión ejercida sobre ellos. A nivel microscópico, la dilatación térmica de los sólidos/líquidos sugiere un aumento en la separación media entre sus átomos y moléculas constituyentes.

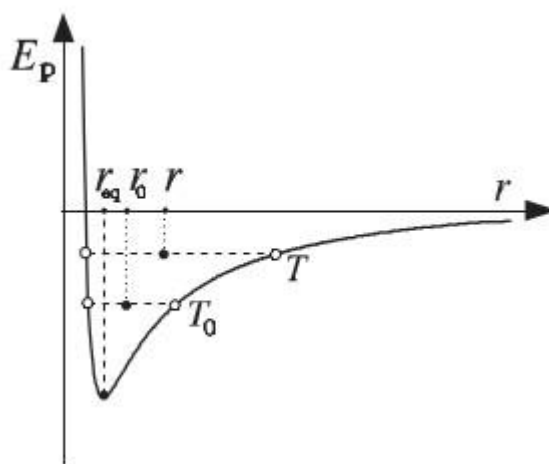


Figura 1.- Energía potencial asociada a dos átomos adyacentes en un sólido/líquido

La energía potencial, E_p , asociada a dos átomos contiguos, expresada en función de su separación r , viene representada gráficamente por una curva asimétrica (Figura 1) en la que los segmentos horizontales, correspondientes a diferentes temperaturas del sólido/líquido, indican los posibles valores de la separación interatómica. Para una energía de vibración dada, por ejemplo T_0 , la separación entre los átomos cambiará periódicamente entre unos valores mínimo y máximo de la distancia y, en virtud de la asimetría de la curva de la energía potencial, la separación media entre los átomos (r_0) será mayor que la correspondiente al equilibrio (r_{eq}). Si la temperatura del cuerpo aumenta (T), tendrá una energía de vibración mayor, y la separación media entre los átomos (r) será todavía más grande, lo que implica la dilatación del sólido/líquido a escala macroscópica. Si la curva $E_p(r)$ representada en la figura 1 fuese simétrica, la separación media entre los átomos sería igual a la correspondiente al equilibrio independientemente de la amplitud de las vibraciones de los átomos, es decir, de su temperatura, y no existiría dilatación.

Al igual que los sólidos, los líquidos aumentan de volumen al aumentar la temperatura. Sin embargo, como la fuerza de interacción entre las moléculas de los líquidos es menor que las que existen en un sólido, el coeficiente de dilatación volumétrica para los líquidos es unas diez veces mayor que el de los sólidos. Hemos de notar que los líquidos presentan una dilatación muy irregular, por lo que, a diferencia de los sólidos, no es posible considerar constante el coeficiente de dilatación, salvo para pequeños intervalos de temperatura. Por otra parte, al estudiar la dilatación de los líquidos es preciso evaluar la influencia del aumento de volumen que experimenta el recipiente que los contiene.

El coeficiente de dilatación cúbica de los líquidos mide el cambio relativo de volumen cuando cambia la temperatura permaneciendo constante la presión. En un sistema termodinámico gobernado por las variables presión, volumen y temperatura (P, V, T), el coeficiente de dilatación cúbica α es uno de los coeficientes termomecánicos de los sistemas hidrostáticos (ver el guión de prácticas de la dilatación de sólidos), y se define:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P \quad (1)$$

Este coeficiente α es una función de estado, es decir, sólo depende de la temperatura T y de la presión P , $\alpha = \alpha(T, P)$, y expresa la velocidad de cambio del volumen de un cuerpo con respecto a la temperatura.

Si se considera un proceso a presión constante, podemos integrar la ec.(1), y obtener volumen V en función de la temperatura T ,

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT \Rightarrow V = V_0 \exp[\bar{\alpha}(T - T_0)] \quad (2)$$

siendo V_0 el volumen del cuerpo a la temperatura T_0 , V el volumen a la temperatura T y $\bar{\alpha}$ el coeficiente de dilatación cúbica medio, a la presión P , en el intervalo de temperaturas (T_0, T) .

En muchas situaciones prácticas, podemos simplificar la ecuación (2) si se verifica que: (i) el coeficiente de dilatación es pequeño y permanece prácticamente constante en el intervalo de temperaturas que estamos considerando y (ii) que la variación de volumen sea suficientemente pequeña ($|V - V_0| \ll V_0$).

La ec.(2) también se puede escribir de la forma:

$$\ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \bar{\alpha}(T - T_0) \quad (3)$$

y si hacemos uso de la aproximación $\ln(V/V_0) = \frac{V}{V_0} - 1$, obtenemos que:

$$\Delta V = V - V_0 \approx \bar{\alpha} V_0 (T - T_0) = \bar{\alpha} V_0 \Delta T \quad (4)$$

Expresión que permite obtener experimentalmente el valor medio del coeficiente de dilatación cúbica sin más que medir el volumen de un líquido a una determinada temperatura y sus variaciones de volumen en función de la variación de la temperatura.

METODOLOGÍA

El dispositivo experimental (figura 2) está constituido por un matraz graduado de 100 ml en el cual se introduce el líquido problema cuyo coeficiente de dilatación cúbica se desea conocer.



Figura 2. Material y montaje de la práctica

Este matraz se enrasa con el líquido problema hasta la primera marca que posee en el cuello, que corresponde con un volumen inicial de 100 cm^3 (o a cualquier otra marca del matraz). En cualquier caso, se debe de conocer el volumen inicial del líquido en el matraz y su temperatura. Para un correcto enrasado la marca del matraz debe quedar tangente a la parte inferior del menisco (puedes ayudarte vertiendo el líquido gota a gota con la minipipeta y utilizar la lupa). El matraz se calienta introduciéndolo en un vaso de precipitados lleno de agua destilada, que a su vez se calienta mediante un calefactor eléctrico (posición HEATER 40%). Se debe de verter la suficiente cantidad de agua en el vaso de precipitado para que la mayor parte del matraz que contiene el líquido problema se encuentre sumergido en el agua (incluyendo la parte del matraz por donde ascenderá el líquido al dilatarse) y que así tenga una temperatura estable.

Para garantizar la uniformidad de la temperatura en el conjunto, el agua se tiene que estar agitando constantemente con el agitador magnético en la posición MOTOR 300 RPM y utilizar la mosca magnética. La temperatura del líquido en el matraz se mide utilizando una sonda termopar (DELTA OHM) muy fina con objeto de no falsear las medidas de volumen del líquido.

Para obtener resultados más fiables, antes de comenzar a realizar las medidas, se debe de dejar transcurrir un cierto tiempo para conseguir el equilibrio térmico de los diferentes líquidos.

Esta práctica se realizará para dos líquidos problema: etanol y agua destilada. En el caso de etanol, se efectuarán medidas desde la temperatura ambiente hasta 45°C . Cuando el líquido problema sea agua destilada, las medidas se realizarán hasta 60°C .

Recuerda que para poder aplicar la ecuación (4), tienes que conocer el volumen del líquido a la temperatura inicial.

RESULTADOS

A partir de la ecuación (4), realiza la gráfica adecuada para obtener el coeficiente de dilatación cúbico medio del alcohol y del agua destilada. Estima sus errores absoluto y relativo.

Comprueba y discute cómo concuerdan tus resultados experimentales del coeficiente de dilatación cúbico medio con los valores tabulados para estos dos líquidos.

CUESTIONES

- 1.- En este experimento se ha despreciado la dilatación del matraz de vidrio que contiene el líquido problema. Explica cómo hay que modificar la ec. (4) para tener en cuenta la dilatación del matraz. A partir de los datos tabulados del coeficiente de dilatación cúbica medio del vidrio, calcula los nuevos coeficientes de dilatación cúbica medios para el etanol y el agua destilada.
- 2.- En la ecuación (4) se ha considerado que el coeficiente de dilatación cúbica no depende de la temperatura. Razona si esta aproximación es válida para el etanol y para el agua destilada.
- 3.- Calcula para el agua destilada el valor del coeficiente de dilatación cúbica a la temperatura ambiente y a 60°C y compáralo con el valor medio obtenido en la práctica.
- 4.- Explica la causa del diferente comportamiento del coeficiente de dilatación cúbica de los dos líquidos problema.
- 5.- ¿Por qué crees que los termómetros basados en la dilatación de un líquido se construyen con alcohol en vez de con agua?
- 6.- Comenta razonadamente el efecto biológico que tiene la dilatación anómala del agua.

T3A CALOR ESPECÍFICO DE SÓLIDOS

OBJETIVOS

Determinación del calor específico de diferentes sólidos.

Determinación de la masa equivalente en agua de un calorímetro de mezclas.

MATERIAL

Calorímetro (vaso Dewar), baño termostático, agitador eléctrico, vasos de precipitado, balanza digital, termómetros analógicos y digital, agua destilada, sólidos problema (aluminio, latón y plomo).

FUNDAMENTO TEÓRICO

El enunciado de Carathéodory del Primer Principio de la Termodinámica establece que *“el trabajo termodinámico total es el mismo para todos los procesos adiabáticos que unen dos estados de equilibrio 1 y 2 de un sistema cerrado”*. Este enunciado conduce a la existencia de una función de estado U , la energía interna, de la forma,

$$\Delta U \equiv U(2) - U(1) = W_{ad}(1 \rightarrow 2) \quad (1)$$

siendo ΔU la variación de la energía interna del sistema, y W_{ad} el trabajo realizado en un proceso adiabático $1 \rightarrow 2$, es decir, que no intercambia calor con el entorno.

Si se unen los dos mismos estados de equilibrio 1 y 2, mediante un proceso Π no adiabático, se encuentra que el trabajo efectuado, $W(1 \rightarrow 2; \Pi)$ no coincide con el cambio de energía interna. A la energía, $Q(1 \rightarrow 2; \Pi)$, que es transferida en el proceso por medios diferentes del trabajo se le denomina calor, y se verifica que:

$$Q(1 \rightarrow 2; \Pi) \equiv W_{ad}(1 \rightarrow 2) - W(1 \rightarrow 2; \Pi) = \Delta U - W(1 \rightarrow 2; \Pi) \quad (2)$$

Esta ecuación también se puede escribir en forma diferencial de la forma:

$$dU = dQ + dW \quad (3)$$

en la que dQ y dW denotan, respectivamente, transferencias de calor y de trabajo en un proceso infinitesimal. Hemos de notar que Q y W no son funciones de estado. El convenio de signos que hemos seguido es el siguiente: cuando la transferencia de calor es hacia el sistema se toma $Q > 0$, y se habla de calor absorbido por el sistema; si la transferencia de calor tiene lugar desde el sistema $Q < 0$, y se habla de calor cedido por el sistema; si el trabajo es realizado sobre el sistema $W > 0$ y si el trabajo es realizado por el sistema $W < 0$. Un sistema que absorbe o cede calor puede o no cambiar su temperatura. La calorimetría estudia la relación entre el calor transferido por un sistema y su cambio de temperatura.

La capacidad calorífica a lo largo de un proceso Π es un coeficiente termodinámico que indica la variación de la temperatura de un sistema cuando absorbe o cede calor, y se define de la forma:

$$C_{\Pi} \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_{rev}}{\Delta T} \right)_{\Pi} \quad (4)$$

donde Q_{rev} es el calor en un proceso reversible. Para calcular el calor transferido en un proceso finito hay que efectuar la integral $\int C_{\Pi} dT$, lo cual requiere el conocimiento de la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura.

Si suponemos que C_{Π} no depende de la temperatura T , tendremos:

$$Q(1 \rightarrow 2; \Pi) = C_{\Pi}(T_2 - T_1) = n\bar{c}_{\Pi}(T_2 - T_1) = mc_{\Pi}(T_2 - T_1) \quad (5)$$

siendo T_1 y T_2 las temperaturas de los estados inicial y final del proceso. En la ecuación (5) también se puede interpretar C_{Π} como la capacidad calorífica media en el intervalo de temperatura (T_1, T_2) a lo largo del proceso Π . Notad que hemos definido el *calor específico* del proceso Π , $c_{\Pi} = C_{\Pi}/m$ como la capacidad calorífica por unidad de masa; también es usual definir la capacidad calorífica molar o calor molar como $\bar{c}_{\Pi} = C_{\Pi}/n$ siendo n el número de moles.

En el caso de un sistema hidrostático las capacidades caloríficas de mayor interés experimental son C_V y C_P que corresponden, respectivamente, a procesos a volumen constante y a presión constante. Ambas magnitudes son positivas, lo cual indica que si a un sistema hidrodinámico mantenido a volumen o a presión constantes se le comunica calor su temperatura siempre aumenta.

En 1819 los científicos Pierre Louis Dulong y Alexis Thérèse Petit establecieron experimentalmente que, a temperatura ambiente, el calor molar a volumen constante de los sólidos, tanto metálicos como no metálicos, es aproximadamente $3\nu R$, siendo R la constante de los gases y ν el número de átomos por molécula ($\nu = 1$ para sólidos metálicos, $\nu = 2$ para sólidos diatómicos como el ClNa , $\nu = 3$ para el cuarzo SiO_2). Por tanto, el calor específico a volumen constante para los sólidos, que se conoce como ley de Dulong-Petit se puede expresar de la forma:

$$c_V \approx \frac{3\nu R}{M} \quad (6)$$

donde M es la masa molar del sólido.

Por otra parte, en 1912 el físico holandés Petrus Josephus Wilhelmus Debye propuso un modelo teórico para explicar el comportamiento del calor específico de los sólidos cristalinos. Según este modelo, los átomos que componen un sólido vibran alrededor de los puntos de la red del cristal, comportándose como osciladores cuánticos cuyas frecuencias van desde 0 hasta un valor máximo f_D , conocida como frecuencia de Debye, la cual es característica de cada sólido. Este modelo conduce a que a altas temperaturas el calor específico de los cristales no metálicos verifique la ley de Dulong-Petit, ec. (6), mientras que para muy bajas temperaturas el calor específico depende de la temperatura, de la siguiente forma:

$$c_V = AT^3 \quad (7)$$

que se conoce como ley T^3 de Debye, siendo A una constante característica del sólido.

En el caso de sólidos metálicos existe también una importante contribución al calor específico debida a los electrones de conducción, y a bajas temperaturas la ec.(7) se modifica de la forma:

$$c_V = BT + AT^3 \quad (8)$$

siendo A y B constantes características del metal.

METODOLOGÍA

El método que vamos a utilizar para obtener el calor específico de un sólido es el llamado método de las mezclas, que consiste en medir el cambio de temperatura que se produce en una masa de agua, en el interior de un calorímetro adiabático, cuando se sumerge un sólido a una temperatura conocida.



Figura 1.- Montaje experimental

Un calorímetro es un recipiente aislado térmicamente, en nuestro caso un vaso Dewar, a fin de reducir al máximo las pérdidas de calor, provisto de un termómetro y un agitador.

A partir del primer principio de la termodinámica, el balance energético correspondiente a introducir el sólido, que se encuentra a una temperatura T_s , en el calorímetro, cuya temperatura inicial es T_0 , si se verifica que $T_s > T_0$, será:

$$m_s c_s (T_s - T_f) = (m_a + k) c_a (T_f - T_0) \quad (9)$$

siendo m_s la masa del sólido, c_s el calor específico del sólido, T_f la temperatura de equilibrio entre el sólido, el calorímetro, sus accesorios y el agua, m_a la masa del agua del calorímetro, c_a el calor específico del agua y k la masa equivalente en agua del calorímetro. Esta expresión expresa que cuando varios cuerpos a diferente temperatura se encuentran en un recinto adiabático se producen intercambios caloríficos entre ellos alcanzándose una temperatura de equilibrio después de cierto tiempo. Cuando se ha alcanzado el equilibrio se debe de cumplir que la suma de las cantidades de calor intercambiadas es cero.

La expresión (9) nos proporciona una relación entre el calor específico del sólido y magnitudes fácilmente medibles en el laboratorio como las masas del agua y del sólido, sus incrementos de temperatura y la masa equivalente en agua del calorímetro.

En primer lugar vamos a determinar la masa equivalente en agua del calorímetro k . Se introduce una masa m_2 de agua destilada conocida en el calorímetro a temperatura T_2 , y seguidamente se introduce otra masa de agua m_1 conocida a la temperatura T_1 , siendo $T_1 > T_2$. Tomaremos aproximadamente $m_1 \approx m_2 \approx 200$ g, $T_1 \approx 60^\circ\text{C}$ y T_2 la temperatura ambiente del laboratorio. La masa de agua m_1 se introduce en el baño termostático hasta que alcanza la temperatura deseada. A continuación, se introduce la masa m_1 en el calorímetro y se comienza a agitar la mezcla continuamente; se ha de medir lo más rápidamente posible la temperatura de la mezcla a intervalos de tiempo muy pequeños. Representa la temperatura en función del tiempo para determinar la temperatura de equilibrio T_f , ten en cuenta que inevitablemente existen pérdidas caloríficas puesto que el calorímetro no es un sistema adiabático ideal. Se debe de verificar que:

$$m_1 c_a |T_1 - T_f| = (m_2 + k) c_a |T_2 - T_f| \quad (10)$$

Y a partir de esta expresión podemos obtener la masa equivalente en agua del calorímetro k .

A continuación con el calorímetro seco y vacío, se introduce en él una masa $m_a \approx 200$ g de agua destilada a temperatura ambiente T_0 , y se conecta el agitador eléctrico. Se introduce el sólido problema, de masa m_s , en el baño termostático de agua durante un tiempo suficientemente largo (varios minutos) para que la temperatura del sólido esté en equilibrio con la temperatura del baño, T_s . Seguidamente se introduce rápidamente el sólido en el calorímetro, se cuelga de un gancho sin que toque el fondo de calorímetro y de tal manera que quede completamente sumergido en el agua, y se anota la temperatura final de equilibrio T_f . A partir de la ec. (9) y conociendo el calor específico del agua podemos calcular el calor específico del sólido problema.

RESULTADOS

Determina la masa equivalente en agua del calorímetro k . Aunque para minimizar el error en el cálculo de k sería conveniente repetir varias veces el experimento, sólo lo haremos una vez en aras al limitado tiempo de que disponemos en la práctica.

Calcula el calor específico c_s de los sólidos problema. Realiza varias medidas de c_s para cada sólido. Calcula los errores absolutos y relativos de k y c_s . Cita posibles fuentes de error en la realización de esta experiencia.

Con la ayuda de una tabla de calores específicos de sólidos y conociendo los valores del calor específico que has obtenido experimentalmente averigua de qué sólidos se tratan.

Compara los valores obtenidos para el calor específico de los sólidos con el resultado que se obtendría aplicando la ley de Dulong y Petit.

CUESTIONES

- 1.- ¿Qué entiendes por calor específico de un sólido? ¿Por qué no hemos especificado si el calor específico es a presión o volumen constantes?
- 2.- ¿Las capacidades caloríficas son magnitudes extensivas o intensivas? Justifica tu respuesta.
- 3.- Relaciona C_V y C_P con la energía interna, la entropía y la entalpía de un sistema.
- 4.- Explica el significado físico de la masa equivalente en agua del calorímetro.
- 5.- Sugerir un método que minimice la pérdida de calor del metal cuando se traslada desde el baño de vapor al calorímetro.
- 6.- Define qué es la caloría. Relaciona esta unidad con la unidad correspondiente en el sistema internacional.
- 7.- Realiza una tabla con el calor específico de varios sólidos. Comenta el comportamiento del aluminio y el plomo en relación con su calor específico.

T3B CALOR ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS

OBJETIVOS

Determinación del calor específico a presión constante de diferentes líquidos.

Determinación de la masa equivalente en agua de un calorímetro.

MATERIAL

Calorímetro (vaso Dewar), fuente de alimentación de corriente alterna, resistencia calefactora, agitador eléctrico, baño termostático, voltímetro, amperímetro, cronómetro, termómetro sonda, balanza, agua destilada, líquidos problema (etanol y metanol), linterna.

FUNDAMENTO TEÓRICO

El enunciado de Carathéodory del Primer Principio de la Termodinámica establece que *“el trabajo termodinámico total es el mismo para todos los procesos adiabáticos que unen dos estados de equilibrio 1 y 2 de un sistema cerrado”*. Este enunciado conduce a la existencia de una función de estado U , la energía interna, de la forma,

$$\Delta U \equiv U(2) - U(1) = W_{ad}(1 \rightarrow 2) \quad (1)$$

siendo ΔU la variación de la energía interna del sistema, y W_{ad} el trabajo realizado en un proceso adiabático $1 \rightarrow 2$, es decir, que no intercambia calor con el entorno.

Si se unen los dos mismos estados de equilibrio 1 y 2, mediante un proceso Π no adiabático, se encuentra que el trabajo efectuado, $W(1 \rightarrow 2; \Pi)$ no coincide con el cambio de energía interna. A la energía, $Q(1 \rightarrow 2; \Pi)$, que es transferida en el proceso por medios diferentes del trabajo se le denomina calor, y se verifica que:

$$Q(1 \rightarrow 2; \Pi) \equiv W_{ad}(1 \rightarrow 2) - W(1 \rightarrow 2; \Pi) = \Delta U - W(1 \rightarrow 2; \Pi) \quad (2)$$

Esta ecuación también se puede escribir en forma diferencial de la forma:

$$dU = dQ + dW \quad (3)$$

en la que dQ y dW denotan, respectivamente, transferencias de calor y de trabajo en un proceso infinitesimal. Hemos de notar que Q y W no son funciones de estado. El convenio de signos que hemos seguido es el siguiente: cuando la transferencia de calor es hacia el sistema se toma $Q > 0$, y se habla de calor absorbido por el sistema; si la transferencia de calor tiene lugar desde el sistema $Q < 0$, y se habla de calor cedido por el sistema; si el trabajo es realizado sobre el sistema $W > 0$ y si el trabajo es realizado por el sistema $W < 0$. Un sistema que absorbe o cede calor puede o no cambiar su temperatura. La calorimetría estudia la relación entre el calor transferido por un sistema y su cambio de temperatura.

La capacidad calorífica a lo largo de un proceso Π es un coeficiente termodinámico que indica la variación de la temperatura de un sistema cuando absorbe o cede calor, y se define de la forma:

$$C_{\Pi} \equiv \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{Q_{rev}}{\Delta T} \right)_{\Pi} \quad (4)$$

donde Q_{rev} es el calor en un proceso reversible. Para calcular el calor transferido en un proceso finito hay que efectuar la integral $\int C_{\Pi} dT$, lo cual requiere el conocimiento de la dependencia de la capacidad calorífica con la temperatura.

Si suponemos que C_{Π} no depende de la temperatura T , tendremos:

$$Q(1 \rightarrow 2; \Pi) = C_{\Pi}(T_2 - T_1) = n\bar{c}_{\Pi}(T_2 - T_1) = mc_{\Pi}(T_2 - T_1) \quad (5)$$

siendo T_1 y T_2 las temperaturas de los estados inicial y final del proceso. En la ecuación (5) también se puede interpretar C_{Π} como la capacidad calorífica media en el intervalo de temperatura (T_1, T_2) a lo largo del proceso Π . Notad que hemos definido el *calor específico* del proceso Π , $c_{\Pi} = C_{\Pi}/m$ como la capacidad calorífica por unidad de masa; también es usual definir la capacidad calorífica molar o calor molar como $\bar{c}_{\Pi} = C_{\Pi}/n$ siendo n el número de moles.

En el caso de un sistema hidrostático las capacidades caloríficas de mayor interés experimental son C_V y C_P que corresponden, respectivamente, a procesos a volumen constante y a presión constante. Ambas magnitudes son positivas, lo cual indica que si a un sistema hidrodinámico mantenido a volumen o a presión constantes se le comunica calor su temperatura siempre aumenta.

Para la mayoría de los líquidos c_P aumenta al aumentar la temperatura, salvo para el agua y el mercurio. Para el agua y el mercurio, c_P inicialmente disminuye al aumentar la temperatura y después aumenta, presentando un valor mínimo de c_P a 35 °C para el agua y a 300 °C para el mercurio. El calor específico de los líquidos es mayor que el c_P de su correspondiente sólido. A diferencia de los sólidos (modelo de Debye) y gases (modelo del gas ideal) no existe ningún modelo que explique el comportamiento del calor específico de los líquidos.

Para la mayoría de los líquidos c_P es prácticamente independiente de la presión, mientras que c_V aumenta ligeramente al aumentar la presión. Mientras que para algunos líquidos (agua, mercurio) c_P es prácticamente independiente de la temperatura, para otros (benceno, glicerina) dicha dependencia no es despreciable.

METODOLOGÍA

El método, para la medida del calor específico de un líquido, que vamos a utilizar en esta práctica es el método eléctrico. Consiste en suministrar una cierta cantidad de calor a un líquido contenido en un calorímetro adiabático, mediante una resistencia eléctrica sumergida en el seno del mismo.

Un calorímetro es un recipiente aislado térmicamente, en nuestro caso un vaso Dewar, a fin de reducir al máximo las pérdidas de calor, provisto de un termómetro y un agitador.

La energía calorífica disipada por la resistencia eléctrica será función de la tensión \mathcal{V} aplicada entre sus bornes, de la intensidad I que circule por ella y del tiempo t que esté en funcionamiento. El calor disipado por la resistencia eléctrica se invertirá en calentar el líquido y el calorímetro con sus accesorios. El balance energético correspondiente a este proceso se describe de la forma:

$$\mathcal{V}It = (mc + kc_a)(T_1 - T_0) = (mc + kc_a)\Delta T \quad (6)$$

siendo m la masa del líquido en el calorímetro, c el calor específico del líquido problema, k la masa equivalente en agua del calorímetro, c_a el calor específico del agua, T_0 la temperatura inicial ($t = 0$) y T_1 la temperatura en el instante t . La expresión (6) nos proporciona una relación sencilla entre el calor específico c de un líquido y magnitudes fácilmente medibles en el laboratorio.



Figura 1.- Montaje experimental

Iniciamos el experimento calculando la masa equivalente en agua del calorímetro k .

En primer lugar vamos a determinar la masa equivalente en agua del calorímetro k . Para ello, se introduce en el calorímetro una cierta masa m de agua destilada, correspondiente a un volumen aproximadamente de 500 cm^3 , lo cual se determina por pesada en una balanza digital.

Antes de montar el circuito eléctrico se debe realizar un esquema del mismo, donde la fuente de alimentación (de corriente alterna) tiene que conectarse en serie con la resistencia que queremos calentar. Cuando se ha entendido perfectamente el esquema del circuito, se monta el circuito eléctrico donde la fuente de alimentación y la resistencia están en serie, y se coloca el amperímetro en serie y el voltímetro en paralelo con la resistencia calefactora. La información que se os ha proporcionado sobre la utilización de un multímetro (Apéndice I) os será de utilidad. Tenéis que tener en cuenta que la fuente de alimentación del circuito es de corriente alterna, por tanto las medidas del voltaje y de la intensidad realizadas con el multímetro deben de ser seleccionadas para corriente alterna.

IMPORTANTE: La resistencia calefactora debe de estar totalmente sumergida en el líquido.

Para asegurarnos completamente de que la resistencia calefactora está sumergida en el líquido se utilizará la linterna.

Se fija un valor del voltaje y de la intensidad de corriente, de forma que lo podamos medir fácilmente con el voltímetro y el amperímetro (por ejemplo, fijamos la diferencia de potencial a $\mathcal{V} = 200 \text{ V}$ y medimos la correspondiente intensidad de corriente I). Se conecta la resistencia y se pone en marcha el agitador (que debe de estar en funcionamiento durante todo el experimento para que la temperatura del líquido sea lo más uniforme posible), una vez que el líquido alcanza una temperatura $T_0 \approx 25^\circ\text{C}$, se comienza a contar el tiempo. Y se toman medidas de temperatura T y tiempo t a intervalos regulares hasta que la temperatura alcance el valor aproximado de 50°C . En este caso, el balance energético será:

$$\mathcal{V}It = (m + k)c_a\Delta T \quad (7)$$

La representación de $\mathcal{V}It$ en función de ΔT dará lugar a una línea recta, y a partir del valor de su pendiente podremos determinar la masa equivalente en agua del calorímetro k .

En la realización de este experimento la resistencia calefactora del calorímetro siempre tiene que estar sumergida en el líquido, y hay que agitar continuamente el líquido del interior del calorímetro para uniformizar su temperatura.

A continuación se repite el proceso descrito anteriormente para obtener el calor específico c con los líquidos problema. Se sustituyendo el agua por cada uno de los líquidos problema (se utiliza un volumen de 500 cm^3), se conecta la resistencia calefactora, se pone en marcha el agitador, y se comienza a tomar lecturas de la temperatura en función del tiempo. A partir de la ecuación (6) se puede obtener el valor del calor específico del líquido a través de una adecuada representación gráfica.

RESULTADOS

Realiza una tabla de resultados de la temperatura en función del tiempo para el agua y los líquidos problema.

Determina la masa equivalente en agua del calorímetro k a partir de una representación gráfica. Calcula su error absoluto y relativo.

Calcula gráficamente el calor específico c de los líquidos problema con su correspondiente error absoluto y relativo.

A partir de los valores del calor específico que has obtenido experimentalmente y haciendo uso de las tablas de calor específico a presión constante de los líquidos, trata de determinar a qué líquido corresponde.

Cita posibles fuentes de error (accidental y sistemático) en la realización de este experimento.

CUESTIONES

- 1.- ¿Qué entiendes por calor específico de una sustancia?
- 2.- ¿Las capacidades caloríficas son magnitudes extensivas o intensivas? Justifica tu respuesta.
- 3.- Relaciona C_V y C_P con la energía interna, la entropía y la entalpía de un sistema.
- 4.- Explica el significado físico del equivalente en agua del calorímetro.
- 5.- Busca el calor específico de diversos líquidos y realiza una tabla. ¿Qué implicaciones de tipo práctico tiene el que un líquido tenga un calor específico alto, como por ejemplo el agua?
- 6.- Mientras se suministra energía eléctrica al calorímetro ¿existen pérdidas de calor? ¿A qué mecanismos pueden ser debidas? ¿Cómo podrían evitarse las pérdidas de energía del calorímetro hacia el exterior?

T4 DETERMINACIÓN DE LA ENTALPÍA DE VAPORIZACIÓN DEL AGUA

OBJECTIVO

Verificar la ecuación de Clausius-Clapeyron de la variación de la presión del vapor del agua con la temperatura.

Determinación de la entalpía de vaporización del agua.

Obtención de la temperatura de ebullición del agua a la presión atmosférica.

MATERIAL

Vaso de precipitado de 1 litro, tubo de ensayo con divisiones de 0.1 ml, calefactor eléctrico, agitador magnético, termómetro tipo termopar, agua destilada, agua destilada hervida, hielo, jeringa.

FUNDAMENTO TEÓRICO

Cuando una sustancia cambia su estado de agregación, por ejemplo de líquido a vapor o de sólido a líquido, decimos que experimenta una transición de fases. El calor que es liberado o absorbido durante esta transición, a temperatura y presión constantes, se denomina entalpía de la transformación y está asociado con la energía requerida para que la sustancia realice el cambio de fase desde un estado a otro. Hemos de destacar que los cambios de fase son procesos donde no aumenta la temperatura, ya que el calor suministrado se invierte totalmente en el cambio de fase. En general, el concepto de transición de fases es más amplio que el simple cambio de estado de agregación, e incluye otros tipos de transformaciones de la materia, como por ejemplo entre distintos estados cristalinos, de paramagnético a ferromagnético, o cuando un metal pasa de conducción óhmica a superconductor.

La entalpía de una transformación, ΔH , es la cantidad de energía requerida por una sustancia para cambiar de fase. Si se produce un cambio de sólido a líquido hablaremos de entalpía de fusión y si el cambio se produce de líquido a gaseoso corresponderá a la entalpía de vaporización, como es el caso que vamos a analizar en el laboratorio para el agua.

El objetivo de esta práctica consiste en determinar la entalpía *molar* de vaporización del agua, $\Delta \bar{H}_{\text{líquido} \rightarrow \text{vapor}}$, en un experimento donde conviven la fase líquida y de vapor. Para agilizar la nomenclatura designaremos a la entalpía *molar* de vaporización por $\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_{\text{líquido} \rightarrow \text{vapor}}$, la cual la podemos expresar como la diferencia de entalpía molar entre el estado gaseoso y el estado líquido, $\Delta \bar{H}_v = \bar{H}_{\text{vapor}} - \bar{H}_{\text{líquido}}$, y es la cantidad de energía necesaria para evaporar un mol de un determinado líquido. Hemos de recalcar que en este proceso de vaporización, la energía en forma de calor se invierte en el cambio de fase y no en un aumento de la temperatura. El científico escocés Joseph Black (1728-1799) introdujo por primera vez este concepto y le llamó calor latente, ya que en latín "*latente*" quiere decir escondido, y en esa época no se entendía muy bien el proceso de cambio de fase en el que no tiene lugar un cambio de temperatura a pesar de añadir calor al sistema.

Un diagrama de fases es un gráfico que proporciona información sobre las condiciones de presión y temperatura para las cuales una sustancia puede existir en cualquiera de sus posibles estados, tal y como se puede observar en la Fig.1 para un elemento típico de un solo componente. Las líneas continuas representan líneas de equilibrio entre dos fases. Como en este experimento vamos a analizar la dependencia de la presión con la temperatura en un sistema donde existe líquido y vapor, nos vamos a fijar en la línea azul corresponde al equilibrio líquido – vapor; la temperatura de esta línea de equilibrio se denomina temperatura de ebullición, T_e , de la sustancia a la presión de trabajo. Los diagramas de fases permiten predecir los cambios del punto de fusión, del punto de ebullición y del punto de sublimación de una sustancia que se producen debido a variaciones de la presión externa.

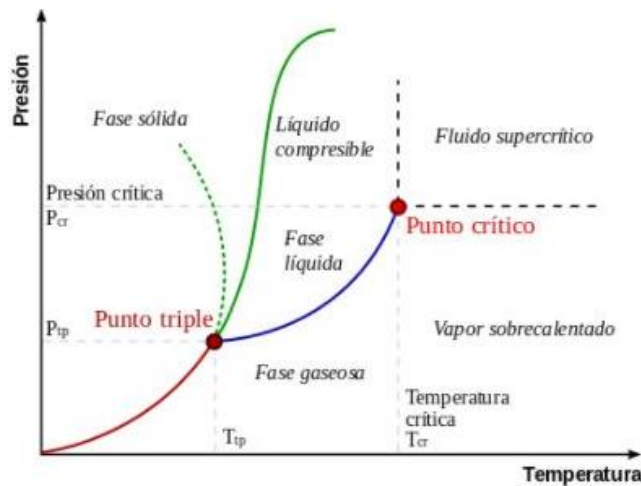


Fig.1. Modelo de diagrama de fases típico de una sustancia de un solo componente en función de la temperatura y la presión. La línea roja muestra la línea de equilibrio de la interfase sólido-gas. La línea verde muestra la forma habitual del equilibrio en la interfase sólido-líquido, mientras que la línea verde discontinua muestra el comportamiento anómalo para el agua. La línea azul muestra la línea de equilibrio de la interfase líquido-gas

El propósito de este experimento es obtener la entalpía molar de vaporización $\Delta \bar{H}_v$ del agua pura asociada a la transición líquido-vapor basándonos en la ecuación de Clausius-Clapeyron. Suponiendo un comportamiento de gas ideal para el vapor de agua, y realizando medidas de temperatura y volumen en un sistema aislado, podremos determinar la curva de presión de vapor del agua en función de la temperatura, lo cual nos permitirá determinar la entalpía de vaporización.

Si tenemos un sistema cerrado en el que coexisten dos fases en equilibrio, a las que llamaremos α y β (agua líquida y vapor de agua en nuestro experimento), se verifica que el potencial químico, μ , es el mismo en ambas fases del sistema, y sólo depende de la presión P y de la temperatura T :

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P) \quad (1)$$

La ecuación de Clapeyron nos permite calcular la pendiente de la línea de equilibrio de vaporización del diagrama de fases, dP/dT , para valores de la presión y la temperatura que se encuentren alejados del punto triple y del punto crítico (ver la Fig.1). Para deducir esta ecuación, vamos a suponer que realizamos un cambio infinitesimal de la presión y la temperatura sobre la línea de equilibrio del diagrama de fases, lo cual producirá un cambio infinitesimal en la energía libre de Gibbs molar, \bar{G} , y si tenemos en cuenta que en nuestro sistema sólo se puede producir trabajo mecánico debido a un cambio de volumen, tendremos que:

$$d\bar{G} = \bar{V}dP - \bar{S}dT \quad (2)$$

siendo \bar{V} el volumen molar y \bar{S} la entropía molar del sistema.

Después de un cambio infinitesimal dP y dT las dos fases siguen en equilibrio,

$$d\mu_{\alpha}(T, P) = d\mu_{\beta}(T, P) \quad (3)$$

y como el potencial químico coincide con la energía libre de Gibbs molar, \bar{G} , cuando ambas fases coexisten, podemos reemplazar la ec.(2) en la ec.(3) y obtenemos que:

$$\bar{V}_{\alpha}dP - \bar{S}_{\alpha}dT = \bar{V}_{\beta}dP - \bar{S}_{\beta}dT \quad (4)$$

si reagrupamos los términos, tendremos:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_\beta - S_\alpha}{\bar{V}_\beta - \bar{V}_\alpha} = \frac{\Delta S_{\alpha\beta}}{\Delta \bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (5)$$

donde $\Delta \bar{S}_{\alpha\beta}$ y $\Delta \bar{V}_{\alpha\beta}$ son, respectivamente, el cambio de entropía molar y de volumen molar al pasar de la fase α a la fase β . Si tenemos presente la relación existente entre la entropía molar de cambio de fase y la entalpía molar, $\Delta \bar{S} = \Delta \bar{H}/T$, podremos enunciar la ecuación de Clapeyron de la forma:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_{\alpha\beta}}{T \Delta \bar{V}_{\alpha\beta}} \quad (6)$$

En este experimento estamos interesados en analizar el proceso de vaporización (v) de un líquido, y la ecuación de Clapeyron determina la variación presión de vapor, P_v , del líquido con la temperatura,

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{T \Delta \bar{V}_v} \quad (7)$$

es decir, que relaciona la pendiente de la línea de equilibrio de vaporización en un diagrama de fases con la entalpía de vaporización.

Si consideramos que se trata de un proceso de vaporización a bajas presiones, es lícito suponer que la fase vapor en la mezcla se comporta como un gas ideal y que el volumen molar del líquido es despreciable comparado con el volumen molar del vapor:

$$\Delta \bar{V}_v \cong \bar{V}_v = \frac{RT}{P_v} \quad (8)$$

siendo R la constante de los gases ideales. Aplicando estas dos aproximaciones a la ec.(7) de Clapeyron, obtenemos la ecuación de Clausius-Clapeyron para la variación de la presión del vapor con la temperatura:

$$\frac{dP_v}{dT} = \frac{P_v \Delta \bar{H}_v}{RT^2} \quad (9)$$

Si suponemos que la entalpía de vaporización $\Delta \bar{H}_v$ es constante en el intervalo de temperaturas en las que realizamos el experimento, es posible obtener una solución analítica de la ecuación anterior, de la forma:

$$\ln P_v = - \frac{\Delta \bar{H}_v}{RT} + C \quad (10)$$

siendo C una constante de integración.

Para obtener la constante C consideramos que a la presión atmosférica del laboratorio P_0 la temperatura de ebullición del agua es T_{eb}^0 (que es la temperatura a la cual las fases líquida y gaseosa coexisten a una cierta presión), y el resultado de la ecuación de Clausius-Clapeyron será de la forma:

$$\ln \frac{P_v}{P_0} = \frac{\Delta \bar{H}_v}{R} \left(\frac{1}{T_{eb}^0} - \frac{1}{T} \right) \quad (11)$$

De esta forma obtenemos un método simple para determinar la entalpía molar de vaporización, ya que la presión de vapor del agua se puede obtener a través de medidas de temperatura y volumen en un sistema aislado, como veremos en la metodología, suponiendo un comportamiento de gas ideal para el vapor.

A través de una adecuada representación gráfica de las variables de la ecuación (11) es posible obtener la entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición a la presión del laboratorio.

METODOLOGIA

El experimento que vamos a realizar en el laboratorio consiste en un recinto cerrado (tubo de ensayo invertido) donde existe un gas (aire) en contacto con un líquido (agua destilada hervida en nuestro caso) a una determinada temperatura T . En la figura 2 se

muestra el dispositivo experimental que se va a utilizar, junto con una ampliación del tubo de ensayo graduado. La fase gaseosa, que se encuentra en el interior del tubo de ensayo, consiste en una cantidad fija de aire y una cantidad variable de vapor de agua, que varía con la temperatura del sistema.

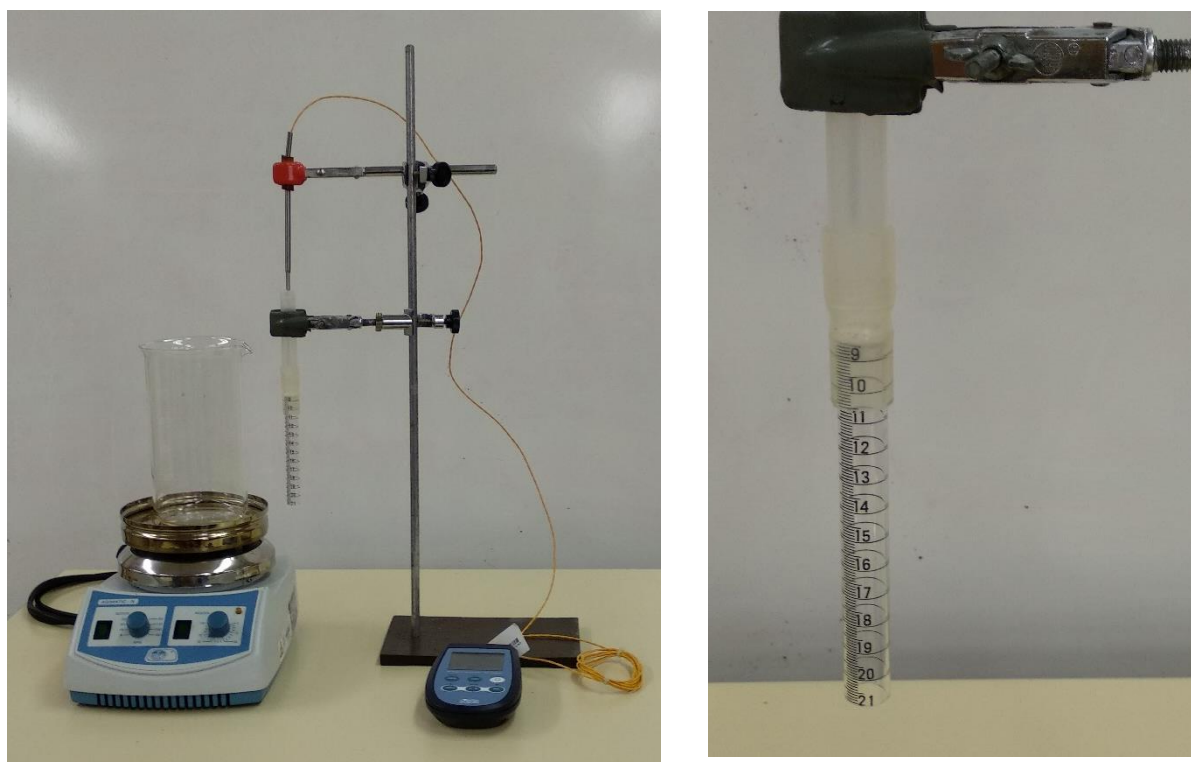


Fig.2. Dispositivo experimental que utilizaremos en la práctica. Detalle del tubo de ensayo graduado, que se introducirá dentro del matraz, que encierra una cantidad fija de aire, y que permite medir el volumen de gas en función de la temperatura

Seguidamente describiremos cómo medir el volumen de la fase gaseosa en función de la temperatura, que nos va a permitir obtener la presión de vapor del agua, y aplicando la ecuación de Clausius-Clapeyron obtener la entalpía de vaporización.

En primer lugar se llena el vaso de precipitado con agua destilada y se coloca sobre el calefactor apagado. A continuación, se introduce agua destilada hervida en el tubo de ensayo hasta aproximadamente 2/3 de su volumen total, se tapona con un dedo su extremo abierto y se invierte, colocándolo en esta posición dentro del vaso de precipitado, teniendo cuidado de que el tubo de ensayo quede completamente sumergido dentro del agua. Se debe de utilizar agua destilada hervida previamente para llenar el tubo de ensayo con el fin de evitar las burbujas de aire. De esta manera en el interior del tubo de ensayo se forma una cámara con una mezcla gaseosa de aire y vapor de agua. Aislamos el vaso de precipitado del exterior, para garantizar el equilibrio térmico, tapándolo con una plancha de poliuretano, a través de la cual se hace pasar un termopar que permite medir la temperatura del agua y de la mezcla gaseosa del interior del tubo de ensayo. El termopar se debe de situar de forma que su extremo libre se encuentre próximo al tubo de ensayo y hacia la mitad del mismo.

Se enciende el calefactor, al 40-50% de su potencia máxima, hasta que el agua alcance una temperatura aproximada de 65 °C. El agitador debe de estar activado a 200 rev/minuto para mantener una distribución de temperaturas homogénea en todo el sistema.

Precaución: Desconectar el calefactor cuando se llegue a 65 °C, ya que una temperatura mayor puede romper el vidrio.

Al alcanzar la temperatura de 65 °C, se detiene el calefactor, aunque el agitador debe permanecer actuando en todo momento. Entonces el agua se enfriará por convección térmica. Seguidamente se procederá a realizar medidas del volumen V de la cámara gaseosa del interior del tubo de ensayo en función de la temperatura T para todas las divisiones posibles de la escala del tubo, en un rango entre 65 °C y 50 °C. La medida del volumen del gas del tubo de ensayo se realiza por visualización directa del menisco del agua en el interior del tubo de ensayo.

La presión total P_{mezcla} del sistema gaseoso del interior del tubo de ensayo se considera aproximadamente constante e igual a la presión atmosférica, P_0 , en el intervalo de temperaturas utilizado en este experimento, despreciando el peso de la columna de agua del tubo. La presión atmosférica se mide con un barómetro de mercurio que está situado en el laboratorio grande. Para realizar esta medida en primer lugar se debe de comprobar que la punta de la parte inferior del barómetro toca ligeramente el mercurio, a continuación, se debe enrasar el menisco superior del mercurio con el tornillo superior metálico, la presión (en decímetros de Hg) se leerá en la escala de la derecha correspondiente al valor del cero de la parte superior del tornillo. A esta presión se le debe de restar la corrección correspondiente a la temperatura (ver tabla situada en la pared justo al lado del barómetro).

Nuestro sistema de estudio, la mezcla gaseosa del interior del tubo de ensayo consistente en un mezcla de aire y vapor de agua, verifica la ley de Dalton de las presiones parciales, que se enuncia de la forma:

“La presión total de una mezcla, P_{mezcla} , de gases ideales inertes es la suma de las presiones parciales que cada uno de los gases ejercería si estuviese sólo, ocupando todo el volumen de la mezcla a la misma temperatura”. De esta forma podremos escribir que:

$$P_{mezcla} = P_{aire} + P_v \cong P_0 \quad (12)$$

y la presión del vapor de agua, P_v , vendrá dada en función de la presión del aire, P_{aire} ,

$$P_v = P_0 - P_{aire} \quad (13)$$

Si suponemos que el aire se comporta como un gas ideal, para una determinada temperatura T y volumen V , tendremos:

$$P_{aire} = \frac{n_{aire}RT}{V} \quad (14)$$

siendo n_{aire} número de moles de aire. Para calcular el número de moles de aire encerrado en el tubo de ensayo, tenemos en cuenta por un lado que esta magnitud es constante, y que a $T_0 = 0$ °C suponemos que no existe vapor de agua, $P_v = 0$, y toda la mezcla gaseosa del tubo de ensayo es aire, y ocupa un volumen V_0 , es decir,

$$n_{aire} = \frac{P_{aire}V_0}{RT_0} = \frac{P_0V_0}{RT_0} \quad (15)$$

como la cantidad de aire en el tubo de ensayo es constante, a partir de las ecs. (13)-(15) podemos obtener la presión de vapor del agua:

$$P_v = P_0 \left(1 - \frac{V_0 T}{T_0 V} \right) \quad (16)$$

en función del volumen V del tubo de ensayo y de la temperatura T . Llegados a este punto, lo único que nos falta por medir es el volumen V_0 del aire a $T_0 = 0$ °C. Para ello vamos incorporando hielo al vaso de precipitado para bajar la temperatura de la mezcla. Se ha de tener cuidado de quitar agua del vaso con la jeringuilla para que no rebose al añadir el hielo. Por otra parte es complicado bajar la temperatura del tubo hasta 0 °C debido al intercambio calorífico con el exterior. Por ello, se debe de medir el volumen del tubo de ensayo para temperaturas menores de 10 °C, e ir bajando esta temperatura lo máximo posible, y evaluando los resultados obtenidos.

RESULTADOS

A partir de los datos experimentales que has obtenido del volumen y la temperatura de la mezcla gaseosa en el tubo de ensayo, calcula la presión de vapor del agua en función de la temperatura. Calcula el error correspondiente a través de la propagación de errores.

Evalúa el error que se ha cometido al suponer que la presión de vapor del agua es nula a 0 °C.

Representa gráficamente la solución de la ecuación de Clausius-Clapeyron de tal forma que te permita obtener gráficamente la entalpía de vaporización del agua y la temperatura de ebullición a la presión atmosférica del laboratorio. Calcula sus errores absoluto y relativo.

Compara tus resultados gráficos con la ecuación semiempírica de Antoine que describe la relación entre la presión de vapor y la temperatura. Para el agua pura en el rango de temperatura utilizado en el experimento, la ecuación de Antoine tiene la forma:

$$\ln P_v = 16.573 - \frac{3988.842}{T-39.47} \quad (17)$$

estando expresado la presión en kPa y la temperatura en grados kelvin.

Obtén la entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición del agua a la presión atmosférica a través de la adecuada representación gráfica de la ecuación de Antoine.

Compara la entalpía de vaporización y la temperatura de ebullición a presión atmosférica obtenida a través de tus datos experimentales, a través de la ecuación de Antoine y de los datos reportados en la literatura.

CUESTIONES

- 1.- Explica el significado físico del potencial químico de una sustancia y de la energía de Gibbs.
- 2.- Comenta las implicaciones del comportamiento anómalo del agua en el diagrama de fases.
- 3.- Expón las características principales de la ecuación de Clausius-Clapeyron.
- 4.- Indica las posibles fuentes de error que se ha cometido al realizar este experimento y de dónde procede la contribución mayor al error total.
- 5.- Realiza una tabla de la entalpía de vaporización de diferentes sustancias.

T5 EXPERIENCIAS DE DEMOSTRACIÓN DE TERMODINÁMICA

OBJETIVOS

Realizar experiencias sencillas cualitativas, y a través de un proceso de investigación y consulta bibliográfica, se ha de entender y explicar su fundamento físico. La idea es razonar los procesos físicos que tienen lugar y cómo explicar los fenómenos que observamos.

La metodología para la realización de estos experimentos será la siguiente: en primer lugar, antes de realizar el experimento se razonará lo que pensáis que va a suceder, a continuación, se realiza el experimento, y finalmente se comprueba si las hipótesis iniciales son ciertas o no, explicando en cualquier caso lo que se observa experimentalmente.

Ilumina el radiómetro con la linterna. Observa lo que

TD1.- Anillo de Gravesande



Comprobar si la bola metálica pasa por el anillo. Calienta la bola metálica y observa lo que sucede. Realiza lo mismo con una moneda que pasa por una ranura.



sucede y explica su funcionamiento.

TD4.- Variación de la presión

TD2.- Pajarito bebedor



TD3.- Radiómetro

Moja la cabeza del pajarito con agua e introduce su pico en un vaso lleno de agua. Observa lo que sucede y explica el fundamento de este juguete.



Introduce un vaso de agua en una campana de vacío, y observa la variación de la temperatura de ebullición con la presión. Otro experimento consiste en Introducir un globo deshinchado (atado) dentro de la campana y explicar su comportamiento.

TD5.- Voltea una lata



Introduce un poco de agua dentro de una lata de refresco, y caliéntala hasta que salga humo. Con unas pinzas, sumerge rápidamente la lata, por la parte del agujero, dentro de un recipiente con agua. Explica lo que sucede.

TD6.- Radiación del calor: radiación infrarroja



Se tienen dos espejos parabólicos uno enfrente del otro. Cerca de uno de ellos hay una fuente emisora de luz, cuyo filamento está a 3000 K y se comporta como un cuerpo negro, que emite radiación. Se coloca papeles de distintos colores en el foco del otro espejo, ¿qué sucede y por qué?

A continuación, coloca entre los espejos diversos filtros: uno de alumbre potásico (que absorbe el infrarrojo) y otro filtro de gelatina (que absorbe casi todo el espectro visible pero deja pasar el infrarrojo). ¿Qué parte del espectro electromagnético es responsable del fenómeno que has observado? Explica tus conclusiones.

TD7.- Conductividad térmica



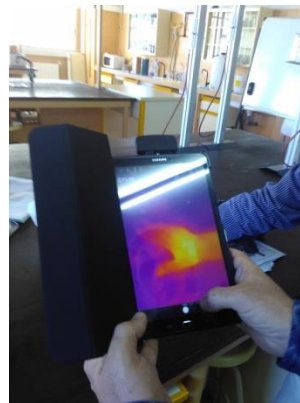
Calienta con un mechero un vaso con agua, de plástico y de poliespan, explica lo que observas. Realiza el mismo experimento con arena. Rodea una lata de refresco llena con un trozo de papel liso y ponlo encima de un mechero, ¿qué sucede? Quema un globo hinchado con y sin agua. ¿Qué sucede y por qué?

TD8.- Introduce un huevo duro en una botella

Si tenemos un huevo duro que no pasa por la boca de una botella, ¿qué podrías hacer para que el huevo entrara sin romperse dentro de la botella? ¿Podrías sacar el huevo entero de dentro de la botella?



TD9.- Experimentos con cámara termográfica



Piensa y realiza diferentes experimentos de transmisión y disipación del calor utilizando una cámara termográfica.

TD10.- Termodinámica del botijo



Explica el funcionamiento del botijo y observalo mediante una cámara termográfica. Se dispone de un botijo normal y otro vidriado.

TD11.- Motor de Stirling



Pon en funcionamiento el motor de Stirling y estudia el fundamento teórico en el que se basa.

TD12.- Tres velas a distintas alturas



Enciende las tres velas y tapa la botella. Comprueba y explica qué vela se apaga la última y por qué?

TD13.- Compresión adiabática



Analiza los procesos termodinámicos que tienen lugar en una compresión adiabática y sus consecuencias.

TD14.- Buzo de Descartes térmico



Tenemos una botella de cristal con agua donde hay una milipipeta que flota. Calienta con un secador el aire de la botella y observa lo que sucede. Explicalo. Tenemos otra botella de plástico con una milipipeta que flota, ¿qué sucederá cuando aprietas la botella?

APÉNDICE I: DESCRIPCIÓN DE UN MULTÍMETRO

El multímetro es un dispositivo, esencial en un laboratorio, que permite medir resistencias, voltajes e intensidades de corriente en continua y en alterna. En el caso de corriente alterna se miden valores eficaces de una señal armónica, que corresponden a $X_p/\sqrt{2}$, siendo X_p el valor del pico o máximo de la magnitud X . En la figura 1 se muestra la fotografía de un multímetro estándar donde se detalla la función de cada parte del mismo.



Figura 1.- Multímetro y sus funciones

Utilización como voltímetro.-

Para medir la caída de tensión o diferencia de potencial entre dos puntos de un circuito se usa el multímetro en la opción de voltímetro. Para hacer la medida debemos de situarlo en paralelo con el elemento cuyo voltaje queramos medir. Se deben de conectar los terminales a las posiciones indicadas en el multímetro: "COM" y "V". Coloca el selector en una posición bajo el indicativo "V-" para medir en corriente continua y en el selector "V~" para medir en corriente alterna. Para comenzar a medir elige siempre la escala más grande. Conecta las terminales del multímetro a cada extremo de la resistencia (conexión en paralelo), de forma que el terminal que sale del "COM" contacte con el punto más cercano al borne negativo de la fuente. Anota el valor que indica la pantalla. Repite el apartado anterior bajando paulatinamente de escala sin llegar a utilizar nunca una escala inferior al valor de la tensión en la resistencia. Ten en cuenta que los valores numéricos de las diferentes escalas representan el valor máximo de voltaje que se puede medir en dicha posición.

Utilización como amperímetro.-

Para medir la intensidad de corriente que circula a través de una resistencia debemos medir colocando el multímetro en serie con la resistencia, de tal forma que toda la intensidad que circula por la resistencia pase también por el amperímetro. Selecciona la opción de medir intensidad con el multímetro colocando sus terminales en las posiciones: "COM" y "mA". Coloca el selector bajo el indicativo "A-" para

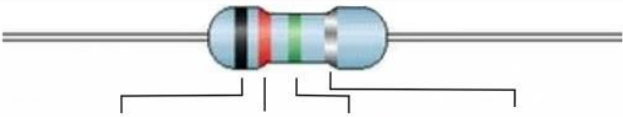
medir en corriente continua y en el selector "A~" para medir en corriente alterna. Para comenzar a medir elige siempre la escala más grande. Abre el circuito del montaje, por ejemplo desconectando de la resistencia el cable unido al borne negativo de la fuente y conecta el extremo libre que ha quedado de dicho cable al terminal del polímetro unido al "COM". Conecta el otro terminal del multímetro al extremo libre de la resistencia, de esta forma el amperímetro estará colocado en serie con la resistencia y circulará por él justo la intensidad de corriente que se desea medir. Anota el valor que indica la pantalla. Repite el apartado anterior reduciendo cada vez la escala de intensidad hasta donde sea posible. Ten en cuenta que los valores numéricos de las diferentes escalas representan el valor máximo de intensidad que se puede medir en dicha posición.

Utilización como óhmetro.-

Para medir el valor de una resistencia el multímetro se coloca en paralelo. Nos aseguraremos de que dicho elemento esté desconectado del circuito, de lo contrario obtendremos una medida errónea y podremos dañar el aparato. Conecta los terminales del multímetro a las posiciones indicadas para medir resistencias: una terminal debe estar conectada en "COM" y la otra en " V/Ω ". El selector debe señalar la posición " Ω ". Los diferentes valores numéricos bajo el indicativo " Ω " representan las diferentes escalas, es decir, el valor máximo de resistencia que se puede medir en dicha posición. Para empezar seleccione la escala de $2M \Omega$. Toca ahora con los terminales del multímetro los extremos de una de las resistencias disponibles (que debe estar sin conectar a ninguna fuente) y anota el resultado que puede leer en la pantalla. Anota la resolución del aparato y tómalala como una estimación de la incertidumbre de la medida. Pasa a continuación a una escala inferior con mayor resolución y repite la medida tantas veces como sea necesario. Nunca debe emplearse una escala menor que el valor de la resistencia pues se corre el riesgo de dañar el instrumento.

APÉNDICE II: CODIFICACIÓN POR COLORES DE LAS RESISTENCIAS

Los valores de las resistencias se indican por un código de color standard fijado por la EIA (Electronic Industries Association). La primera y segunda franja de la resistencia indica la primera y la segunda cifra del valor de la resistencia, la tercera franja el valor multiplicativo en potencias de 10. La última banda indica la tolerancia o el error en % del valor de la resistencia.



Color	1ra. Banda	2da. Banda	3ra. Banda Multiplicador	Tolerancia %
Negro	0	0	x1	
Cafe	1	1	x10	
Rojo	2	2	x100	2%
Naranja	3	3	x1000	
Amarillo	4	4	x10000	
Verde	5	5	x100000	
Azul	6	6	x1000000	
Violeta	7	7	x10000000	
Gris	8	8	x100000000	
Blanco	9	9	x1000000000	
				Dorado 5%
				Plata 10%

Circuitos Básicos

Figura 2.- Código de colores para las resistencias