

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?