

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.