

Bloque 2

Termometría y Calorimetría

Termometría y Calorimetría.

La termometría se encarga de la medición de la temperatura de cuerpos o sistemas. Para este fin, se utiliza el termómetro. Es un instrumento que se basa en alguna propiedad física que varía con la temperatura. La calorimetría estudia las relaciones entre el calor entregado o quitado a un cuerpo y las variaciones de temperatura que esto provoca.

Temperatura

La **temperatura** es una magnitud referida a las nociones comunes de caliente o frío. Por lo general, un objeto más "*caliente*" tendrá una temperatura mayor, y si fuere frío tendrá una temperatura menor. La temperatura es una propiedad intensiva, es decir que no depende del tamaño del sistema, sino que es una propiedad que le es inherente y no depende ni de la cantidad de sustancia ni del material del que este compuesto.

Físicamente es una magnitud escalar relacionada con la energía interna de un sistema termodinámico. Más específicamente, está relacionada directamente con la parte de la energía interna conocida como "*energía sensible*", que es la energía asociada a los movimientos de las partículas del sistema, sea en un sentido traslacional, rotacional, o en forma de vibraciones. A medida que es mayor la energía sensible de un sistema se observa que está más "caliente" es decir, que su temperatura es mayor.

En el caso de un sólido, los movimientos en cuestión resultan ser las vibraciones de las partículas en sus sitios dentro del sólido. En el caso de un gas ideal monoatómico se trata de los movimientos de traslación de sus partículas (para los gases multiatómicos los movimientos rotacional y de vibraciones deben tomarse en cuenta también).

Dicho lo anterior, se puede definir la temperatura como la cuantificación de la actividad molecular de la materia.

El desarrollo de técnicas para la medición de la temperatura ha pasado por un largo proceso histórico, ya que es necesario darle un valor numérico a una idea intuitiva como es lo frío o lo caliente.

Multitud de propiedades fisicoquímicas de los materiales o las sustancias varían en función de la temperatura a la que se encuentren, como por ejemplo su estado (sólido, líquido, gaseoso, plasma), su volumen, la solubilidad, la presión de vapor, su color o la conductividad eléctrica. Así mismo es uno de los factores que influyen en la velocidad a la que tienen lugar las reacciones químicas.

La temperatura se mide con termómetros, los cuales pueden ser calibrados de acuerdo a una multitud de escalas que dan lugar a unidades de medición de la temperatura. En el Sistema

Internacional de Unidades, la unidad de temperatura es

el kelvin (K), y la escala correspondiente es la escala Kelvin o escala absoluta, que asocia el valor "cero kelvin" (0 K) al "cero absoluto", y se gradúa con un tamaño de grado igual al del grado Celsius. Sin embargo, fuera del ámbito científico el uso de otras escalas de temperatura es común. La escala más extendida es la escala Celsius (antes llamada centígrada); y, en mucha menor medida, y prácticamente sólo en los Estados Unidos, la escala Fahrenheit. También se usa a veces la escala Rankine (°R) que establece su punto de referencia en el mismo punto de la escala Kelvin, el cero absoluto, pero con un tamaño de grado igual al de la Fahrenheit, y es usada únicamente en Estados Unidos, y sólo en algunos campos de la ingeniería.



Ley cero de la termodinámica

Antes de dar una definición formal de temperatura, es necesario entender el concepto de equilibrio térmico. Si dos partes de un sistema entran en contacto térmico es probable que ocurran cambios en las propiedades de ambas. Estos cambios se deben a la transferencia de calor entre las partes. Para que un sistema esté en equilibrio térmico debe llegar al punto en que ya no hay intercambio neto de calor entre sus partes, además ninguna de las propiedades que dependen de la temperatura debe variar.

Una definición de temperatura se puede obtener de la Ley cero de la termodinámica, que establece que si dos sistemas A y B están en equilibrio térmico, con un tercer sistema C, entonces los sistemas A y B estarán en equilibrio térmico entre sí. Este es un hecho empírico más que un resultado teórico. Ya que tanto los Si los sistemas A, B, y C están todos en equilibrio térmico, es razonable decir que comparten un valor común de alguna propiedad física. Llamamos a esta propiedad temperatura.

Sin embargo, para que esta definición sea útil es necesario desarrollar un instrumento capaz de dar un significado cuantitativo a la noción de temperatura cualitativa de esa propiedad que presuponemos comparten los sistemas A y B. A lo largo de la historia se han hecho numerosos intentos, sin embargo en la actualidad predominan el sistema inventado por Anders Celsius en 1742 y el inventado por William Thomson (mejor conocido como lord Kelvin) en 1848.

Las escalas de medición de la temperatura se dividen fundamentalmente en dos tipos, las **relativas** y las **absolutas**. Los valores que puede adoptar la temperatura en cualquier escala de medición, **no** tienen un nivel máximo, **si** un nivel mínimo: el cero absoluto. Mientras que las escalas absolutas se basan en el cero absoluto, las relativas tienen otras formas de definirse.

a) Relativas

- **Grado Celsius** (°C). Para establecer una base de medida de la temperatura Anders Celsius utilizó los puntos de fusión y ebullición del agua. Se considera que una mezcla de hielo y agua que se encuentra en equilibrio con aire saturado a 1 atm está en el punto de fusión. Una mezcla de agua y vapor de agua (sin aire) en equilibrio a 1 atm de presión se considera que está en el punto de ebullición. Celsius dividió el intervalo de temperatura que existe entre éstos dos puntos en 100 partes iguales a las que llamó grados centígrados °C. Sin embargo, en 1948 fueron renombrados grados Celsius en su honor; así mismo se comenzó a utilizar la letra mayúscula para denominarlos.

En 1954 la escala Celsius fue redefinida en la Décima Conferencia de Pesos y Medidas en términos de un sólo punto fijo y de la temperatura absoluta del cero absoluto. El punto escogido fue el punto triple del agua que es el estado en el que las tres fases del agua coexisten en equilibrio, al cual se le asignó un valor de 0,01 °C. La magnitud del nuevo grado Celsius se define a partir del cero absoluto como la fracción $1/273,16$ del intervalo de temperatura entre el punto triple del agua y el cero absoluto. Como en la nueva escala los puntos de fusión y ebullición del agua son 0,00 °C y 100,00 °C respectivamente, resulta idéntica a la escala de la definición anterior, con la ventaja de tener una definición termodinámica.

- **Grado Fahrenheit** (°F). Toma divisiones entre el punto de congelación de una disolución de cloruro amónico (a la que le asigna valor cero) y la temperatura normal corporal humana (a la que le asigna valor 100). Es una unidad típicamente usada en los Estados Unidos; erróneamente, se asocia también a otros países anglosajones como el Reino Unido o Irlanda, que usan la escala centígrada.
- Otras escalas termométricas son: **Grado Réaumur** (°Ré, °Re, °R). (Usado para procesos industriales específicos, como el del almíbar), el Grado Roemer, el Grado Newton, el Grado Leiden y el Grado Delisle.

b) Absolutas

Las escalas que asignan los valores de la temperatura en dos puntos diferentes se conocen como *escalas a dos puntos*. Sin embargo en el estudio de la termodinámica es necesario tener

una escala de medición que no dependa de las propiedades de las sustancias. Las escalas de éste tipo se conocen como **escalas absolutas** o **escalas de temperatura termodinámicas**.

- **Kelvin (K)** El Kelvin es la unidad de medida del SI. La escala Kelvin absoluta es parte del cero absoluto y define la magnitud de sus unidades, de tal forma que el punto triple del agua es exactamente a 273,16 K. (*Aclaración: No se le antepone la palabra grado ni el símbolo °*).
- **Grado Rankine (°R o °Ra)**. Escala del Sistema Inglés, con intervalos de grado equivalentes a la escala Fahrenheit. Con el origen en -459,67 °F (aproximadamente)(desuso)

Termómetros y escalas termométricas.

Para fabricar un termómetro se debe elegir un material que presente alguna variable termométrica, de manera que sirva para cuantificar la variación de la temperatura.

Una variable que resulta adecuada es la dilatación, que se presenta en todos los cuerpos. Resulta además conveniente utilizar un líquido, que se mantenga en ese estado dentro del rango de temperaturas que se medirán. Las sustancias que se emplean corrientemente son: mercurio y alcohol.

Para comprender como se calibra un termómetro, tomemos como ejemplo la escala Celsius de temperatura.

Se eligen dos temperaturas extremas, que puedan repetirse fácilmente. A esas temperaturas se denomina "puntos fijos" y para la escala Celsius se toma la temperatura de fusión del hielo y la temperatura de vapor de agua en condiciones normales de presión. A estas temperaturas la escala Celsius asigna el 0 y el 100 respectivamente.

Para calibrar el termómetro, se lo coloca en un recipiente con hielo molido de manera que haya un contacto íntimo con el bulbo del termómetro y se lo deja un cierto tiempo para que se estabilice el mercurio al cabo del cual se marca el nivel alcanzado. Se coloca luego el bulbo del mercurio en contacto con vapor de agua en ebullición a presión normal, dejando también un cierto tiempo para que el mercurio alcance el equilibrio, y luego se marca el nivel alcanzado. El tramo comprendido entre esas dos marcas se divide en 100 partes iguales correspondiendo cada segmento a una variación de 1° Celsius.

Las otras escalas difieren de esta en que asignan diferentes valores a los puntos fijos, así por ejemplo, la escala Fahrenheit al punto fijo inferior le asigna el valor 32° F y al punto fijo superior le asigna el valor 212° F.

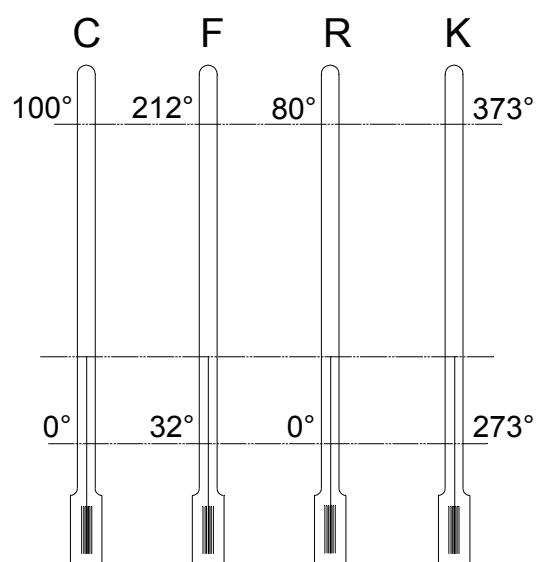
La escala Reaumur, asigna al punto fijo inferior el valor de 0° R y al punto fijo superior el valor de 80° R.

Finalmente, la escala Kelvin o absoluta, al punto fijo asigna el valor 273,15° K y al punto fijo superior el valor 373,15° K.

La relación entre las temperaturas expresadas en las diferentes escalas, se puede obtener mediante la siguiente expresión:

$$\frac{C}{100} = \frac{R}{80} = \frac{F - 32}{180}$$

A partir de esta expresión, tomando de a dos las igualdades, se puede obtener ecuaciones que nos permiten convertir de una escala de temperatura a otra.



La escala Celsius y Kelvin, tienen los grados iguales, pero esta última tiene el cero en $-273,15^{\circ}\text{C}$. Por este motivo, si se conoce la temperatura en grados Celsius, basta con sumarle 273,15, para obtener los grados en la escala Kelvin y si están expresados en grados Kelvin, con solo restarle 273,15 se obtiene la temperatura en grados Celsius.

$$^{\circ}\text{K} = ^{\circ}\text{C} + 273,15$$

$$^{\circ}\text{C} = ^{\circ}\text{K} - 273,15$$

Calor

El **calor** es una forma de transmisión energía y no debe confundirse con temperatura. La temperatura es un efecto del calor. Cuando se entrega energía en forma de calor a un cuerpo, una parte se ocupa en dilatarlo, otra cantidad aumenta su temperatura y en ciertos casos puede cambiar el estado de la materia.

Esa energía en movimiento entre 2 cuerpos o sistemas, se debe a la existencia de una diferencia de temperatura entre ellos. El calor siempre se transfiere entre diferentes cuerpos o diferentes zonas de un mismo cuerpo que se encuentran a **distintas temperaturas** y el flujo de calor siempre ocurre desde el cuerpo de **mayor temperatura hacia el cuerpo de menor temperatura**, ocurriendo la transferencia de calor hasta que ambos cuerpos se encuentren en equilibrio térmico.

El calor puede ser transferido por diferentes mecanismos, como lo son la **radiación**, la **conducción** y la **convección**. Cuando se transfiere calor, en los procesos reales todos se encuentran presentes en mayor o menor grado. A la hora de estudiarlos, se los aborda por separado.

Hasta el siglo XIX se explicaba el efecto del calor en la variación de la temperatura de un cuerpo por medio de un fluido invisible llamado **calórico**. Este se producía cuando algo se quemaba y, además, que podía pasar de un cuerpo a otro. La teoría del calórico afirmaba que una sustancia con mayor temperatura que otra, necesariamente, poseía mayor cantidad de calórico. Fueron Benjamin Thompson y James Prescott Joule quienes establecieron que el trabajo podía convertirse en calor o en un incremento de la energía térmica determinando que, simplemente, era otra forma de la energía.

Calorimetría

La **calorimetría** es una parte de la física que estudia las cantidades de calor intercambiadas entre cuerpos y su manifestación por medio de la temperatura.

Cuando un cuerpo recibe o cede calor su temperatura se modifica de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Q = m \cdot C_m \cdot \Delta t$$

Esta ecuación recibe el nombre de "**ecuación fundamental de la calorimetría**" y expresa que la cantidad de calor que recibe o cede un cuerpo es igual al producto de su **masa (m)**, por la **variación de temperatura (Δt)** que experimenta y por el **calor específico medio (C_m)** del cuerpo.

Unidades de medida

La unidad de medida del calor en el Sistema Internacional de Unidades es la misma que la de la energía y el trabajo: el Joule

Otra unidad ampliamente utilizada para la cantidad de energía térmica intercambiada es la caloría (cal), que es la **cantidad de energía que hay que suministrar a un gramo de agua a 1 atmósfera de presión para elevar su temperatura de 14,5 a 15,5 grados Celsius**. La caloría también es conocida como caloría pequeña, en comparación con la kilocaloría (kcal), que se conoce como caloría grande.

$$1 \text{ kcal} = 1.000 \text{ cal}$$

Joule, tras múltiples experimentaciones en las que el movimiento de unas palas, impulsadas por un juego de pesas, se movían en el interior de un recipiente con agua, estableció el *equivalente mecánico del calor*, determinando el incremento de temperatura que se producía en el fluido como consecuencia de los rozamientos producidos por la agitación de las palas:



$$1 \text{ cal} = 4,184 \text{ J}$$

$$1 \text{ kcal} = 427 \text{ kgm}$$

El joule (J) es la unidad de energía en el Sistema Internacional de Unidades, (S.I.); kilográmetro (kgm) es la unidad de energía del sistema técnico.

El BTU, (o unidad térmica británica) es una medida para el calor muy usada en Estados Unidos y en muchos otros países de América. Se define como *la cantidad de calor que se debe agregar a una*

libra de agua para aumentar su temperatura en un grado Fahrenheit, y equivale a 252 calorías.

Relación entre unidades

1 kgm = 9,8 J	1 cal = 4,186 J
1 J = 10^7 erg	1 kcal = 1000 cal =
1 kgm =	10^3 cal
$9,8 \cdot 10^7$ erg	1 BTU = 252 cal

Calor específico

Se define como calor específico medio de una sustancia o cuerpo, a la cantidad de calor necesaria para que 1 gramo de sustancia o cuerpo aumente su temperatura en 1°C . Para determinar el C_m de un cuerpo o sustancia se despeja de la ecuación fundamental de la calorimetría:

$$C_m = \frac{Q}{m \cdot \Delta t}$$

Entonces, conociendo la masa de un cuerpo, la cantidad de calor entregada y la variación de temperatura sufrida se puede hallar el calor específico. Las unidades en que se expresa el calor específico son $[\text{kcal} / \text{kg} \cdot ^\circ\text{C}]$.

El calor específico no se mantiene constante, es decir, no es igual la cantidad de calor necesaria para calentar una sustancia de 10 a 11°C que para calentarla de 50 a 51°C , ni la que se necesita para calentarla de 200 a 201°C . El calor específico varía con la temperatura, por ese motivo se determina el calor específico medio para un determinado salto de temperatura, con la ecuación dada anteriormente.

El calor específico medio del agua es por definición, la unidad de cantidad de calor: "**la caloría**".

Las unidades más habituales de calor específico son:

$$[c_e] = \text{kcal/kg } ^\circ\text{C} ; \text{ cal/g } ^\circ\text{C} ; \text{ kJ/kg } ^\circ\text{C}$$

El *calor específico de un material varía con la temperatura*; no

obstante, en muchos procesos termodinámicos su variación es tan pequeña que puede considerarse que el calor específico es constante.

Asimismo, para los gases, pueden analizarse diferentes tipos de calentamiento que serán estudiados más adelante.

Tabla del calor específico de algunas sustancias

$C_{\text{agua}} = 1 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$	$C_{\text{hierro}} = 0,114 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$
$C_{\text{hielo}} = 0,5 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$	$C_{\text{latón}} = 0,094 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$
$C_{\text{aire}} = 0,24 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$	$C_{\text{mercurio}} = 0,033 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$
$C_{\text{aluminio}} = 0,217 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$	$C_{\text{cobre}} = 0,092 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$
$C_{\text{plomo}} = 0,03 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$	$C_{\text{plata}} = 0,056 \text{ cal/g.}^\circ\text{C}$

De esta forma, y recordando la definición de caloría, se tiene que el **calor específico del agua** es aproximadamente: $C_{H_2O} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$

Cambios de fase

En la naturaleza existen tres estados usuales de la materia: sólido, líquido y gaseoso. Al aplicarle calor a una sustancia, ésta puede cambiar de un estado a otro. A estos procesos se les conoce como **cambios de fase**. Los posibles cambios de fase son:

- de estado sólido a líquido, llamado fusión,
- de estado líquido a sólido, llamado solidificación,
- de estado líquido a gaseoso, llamado evaporación o **vaporización**,
- de estado gaseoso a líquido, llamado condensación,
- de estado sólido a gaseoso, llamado sublimación progresiva,
- de estado gaseoso a sólido, llamado sublimación regresiva o deposición,
- de estado gaseoso a plasma, llamado ionización.

Calor latente

El **calor latente** es la energía requerida por la unidad masa de una sustancia para cambiar de fase.

Cuando es de **sólido a líquido** se llama **calor de fusión**, si es de **líquido a gaseoso**, **calor de vaporización**. Se debe tener en cuenta que esta energía en forma de calor se invierte para el cambio de fase y no para un aumento de la temperatura; por tanto al cambiar de gaseoso a líquido y de líquido a sólido se libera la misma cantidad de energía.

Antiguamente se usaba la expresión **calor latente** para referirse al calor de fusión o de vaporización. *Latente* en latín quiere decir *escondido*, y se llamaba así porque, al no notarse un cambio de temperatura mientras se produce el cambio de fase (a pesar de añadir calor), éste se quedaba escondido. La idea proviene de la época en la que se creía que el calor era una sustancia fluida denominada **calórico**. Por el contrario, el calor que se aplica cuando la sustancia no cambia de fase, aumenta la temperatura y se llama **calor sensible**.

Temperaturas y Calores Latentes de algunas sustancias				
sustancias	$t_f[^\circ\text{C}]$	$C_{Lf}[\text{cal/g}]$	$t_e[^\circ\text{C}]$	$C_{Le}[\text{cal/g}]$
H ₂ O	0,00	79,71	100,00	539,60
O ₂	-219,00	3,30	-182,90	50,90
Hg	-39,00	2,82	357,00	65,00
Cu	1083,00	42,00	2566,90	

Veamos el calentamiento del agua, en sus diferentes estados. Cuando se aplica calor al hielo, va ascendiendo su temperatura hasta que llega a 0 °C (temperatura de cambio de fase), a partir de entonces, aun cuando se le siga aplicando calor, la temperatura no cambia hasta que se haya fundido del todo. Esto se debe a que el calor se emplea en la fusión del hielo.

Una vez fundido el hielo la temperatura volverá a subir hasta llegar a 100 °C; desde ese momento se mantendrá estable hasta que se evapore toda el agua.

Esta cualidad se utiliza en la cocina, en refrigeración, en bombas de calor y es el principio por el que el sudor enfría el cuerpo.

El calor de fusión se mide en:

$$[C_{Lf}] = [\text{kcal/kg} ; \text{cal/g}]$$

Transmisión de calor

El calor puede ser transmitido de tres formas distintas: por conducción, por convección o por radiación.

- Conducción térmica: es el proceso que se produce por contacto térmico entre dos cuerpos, debido al contacto directo entre las partículas individuales de los cuerpos que están a diferentes temperaturas, lo que produce que las partículas lleguen al equilibrio térmico. Ej: cuchara metálica en la taza de té.

- Convección térmica: sólo se produce en fluidos (líquidos o gases), ya que implica movimiento de volúmenes de fluido de regiones que están a una temperatura, a regiones que están a otra temperatura. El transporte de calor está inseparablemente ligado al movimiento del propio medio. Ej.: los calefactores dentro de la casa.
- Radiación térmica: es el proceso por el cual se transmite a través de ondas electromagnéticas. Implica doble transformación de la energía para llegar al cuerpo al que se va a propagar: primero de energía térmica a radiante y luego viceversa. Ej.: La energía solar.

La conducción pura se presenta sólo en materiales sólidos.

La convección siempre está acompañada de la conducción, debido al contacto directo entre partículas de distinta temperatura en un líquido o gas en movimiento.

En el caso de la conducción, la temperatura de calentamiento depende del tipo de material, de la sección del cuerpo y del largo del cuerpo. Esto explica porqué algunos cuerpos se calientan más rápido que otros a pesar de tener exactamente la misma forma, y que se les entregue la misma cantidad de calor.

Medida experimental del calor – Calorímetro.

Para determinar, de manera directa, el calor que se pone de manifiesto en un proceso de laboratorio, se suele emplear un calorímetro. En esencia, se trata de un recipiente que contiene el líquido en el que se va a estudiar la variación de energía por transferencia de calor y cuyas paredes y tapa deben aislar, al máximo, del exterior (es decir que son adiabáticas).

Un termo de paredes dobles de vidrio, cuyas superficies han sido previamente metalizadas por deposición y que presenta un espacio vacío entre ellas es, en principio, un calorímetro aceptable para una medida aproximada de la transferencia de calor que se manifiesta en una transformación tan sencilla como esta. El termo se llama vaso Dewar y lleva el nombre del físico y químico escocés **James Dewar** pionero en el estudio de las bajas temperaturas. En la tapa aislante suele haber un par de orificios para introducir un termómetro, con el que se mide el incremento (o decremento) de la temperatura del líquido del interior, y un agitador para tratar de alcanzar el equilibrio térmico en su interior, lo más rápido posible, usando un sencillo mecanismo de convección forzada.

No sólo el líquido contenido en el calorímetro absorbe calor, también lo absorbe las paredes del calorímetro. Lo mismo sucede cuando pierde calor. Esta *intervención* del calorímetro en el proceso se representa por su equivalente en agua. La presencia de esas paredes, no ideales, *equivale* a añadir al líquido que contiene, los gramos de agua que asignamos a la influencia del calorímetro y que llamamos "equivalente en agua". El "equivalente en agua" viene a ser "la cantidad de agua que absorbe o desprende el mismo calor que el calorímetro".

Supongamos la siguiente situación: a un calorímetro, que contiene una cierta cantidad de agua " m_a " a una temperatura inicial " t_1 ", se agrega una bloque de masa " m " a una temperatura " t ", se modificaran las temperaturas, tanto del agua como del bloque y se equilibrarán en una nueva temperatura " t_2 ". Para esta situación se cumple la siguiente ecuación:

$$m \cdot C_{e_m} \cdot (t_2 - t) = m_a \cdot C_{e_a} \cdot (t_2 - t_1)$$

Esta ecuación se obtiene del balance de energía entre el calor cedido por una masa y el ganado por la otra.

Bibliografía:

- Wikipedia.
- Fisicanet.com.ar
- Curso de Termodinámica, de L. A. Facorro Ruiz, Ed. Nueva librería, 14ª edición.