

Física e introducción a la biofísica

UBA-CBC

Unidad 3

Termodinámica

Autores:

Gustavo Bender

Inés Díaz

Silvia Reich

Cecilia Sobico

Revisión:

María Inés Braga Menéndez

Agustín Rela

Esta es la cuarta unidad de las cuatro de un libro en elaboración por profesores de la *Cátedra de Física del Ciclo Básico Común de la Universidad de Buenos Aires*. Su contenido se ajusta al programa de la materia *Física e Introducción a la Biofísica*.

Diseño editorial:

Cecilia Sobico

Septiembre de 2010

Índice

Unidad 4 - Termodinámica

1. Calor y temperatura	1
Introducción	1
Temperatura y termómetros	1
Escalas termométricas	2
El calor, energía en tránsito	4
Distintos intercambios de calor	5
a) Variación de la temperatura	5
b) Cambio de estado de agregación	7
c) El sistema reacciona químicamente	8
Calorimetría: las formas de medir calores	9
2. Transmisión del calor	13
2.a - Conducción	13
La ley de Fourier	14
Resistencia térmica	16
a) Conexión en serie	16
b) Conexión en paralelo	17
2.b - Convección	19
Ley de enfriamiento de Newton	20
2.c - Radiación	21
Espectro electromagnético	21
La ley de desplazamiento de Wien	23
Termorregulación y cambio de escala	24
3. Primer principio de la Termodinámica	25
Sistemas termodinámicos	25
Intercambios de energía	26
Trabajo	27
Trabajo en procesos reversibles	28
Cálculo del trabajo en algunas evoluciones típicas	29
Primer principio de la Termodinámica	31
La conservación de la energía	32
Aplicaciones a gases ideales	33
Expansión adiabática libre de un gas ideal	33
Calor específico molar de un gas ideal	33
Variación de la energía interna de un gas ideal	34

4. Segundo principio de la Termodinámica **41**

Introducción	41
Imaginando evoluciones reversibles	43
Un cálculo clave. La definición de entropía.	44
¿Cuál es la propiedad que hace útil el cálculo de las variaciones de entropía?	45
Motor térmico. Máquina frigorífica. Enunciados de Kelvin y de Clausius.	49
Motor térmico	49
Eficiencia de las máquinas térmicas	52
El ciclo de Carnot y la escala termodinámica de las temperaturas	53
Máquina frigorífica	54
Contaminación térmica	56
Estados estacionarios y variación de entropía	56
Entropía. Desorden. Probabilidad. Información.	57

1. Calor y temperatura

Introducción

Todos tenemos una sensación intuitiva y subjetiva de lo que significa el calor o el frío. Así, nos damos cuenta de si un objeto nos puede calentar (como una estufa), o enfriar (como el viento en un día frío). Sin embargo, estas sensaciones quedan por fuera de lo que la física puede describir porque son cualitativas y subjetivas^[1].

Para definir la temperatura de un objeto podemos apelar a dos definiciones: una de tipo macroscópico, y otra de tipo microscópico.

Microscópicamente, la temperatura de un sistema de partículas es una cantidad que se relaciona con la energía cinética de las moléculas, en su movimiento aleatorio desordenado. Estos movimientos son tanto de traslación como de rotación y vibración. (La dependencia de la temperatura con cada una de esas formas de energía cinética en sólidos, líquidos y gases se estudia en cursos más avanzados de termodinámica.) Cuando un cuerpo cambia su temperatura, la energía cinética del movimiento desordenado de las partículas que lo constituyen también varía; nuestro sistema nervioso capta esa diferencia, y lo interpreta como diferentes sensaciones táctiles. Si los ponemos en contacto térmico, se producirá una transferencia de energía o *flujo calórico* que tenderá a nivelar la energía cinética media molecular de ambos cuerpos. Pasará energía del cuerpo de mayor agitación molecular al de menor agitación hasta que, al nivelarse, deja de haber transferencia energética. Entonces, se dice que alcanzaron el *equilibrio térmico*: los cuerpos están a igual temperatura.

Macroscópicamente, la temperatura de un objeto es la cantidad que marca un termómetro en equilibrio térmico con dicho objeto. Después analizaremos distintos termómetros y su funcionamiento.

Temperatura y termómetros

Como dijimos antes, para manejarnos con una cantidad física que represente la temperatura, necesitamos cuantificar la sensación táctil de frío o de calor. Por esta razón la historia de la termodinámica empieza con la creación de instrumentos para medir temperaturas.

Uno de los primeros instrumentos empleados para medir vagamente el 'grado de calor', como se le decía a la temperatura en aquella época, fue el *termoscopio* inventado por Galileo en 1593. Un frasco esférico de vidrio dotado de un cuello fino y largo se mantenía entre las manos de la persona a la que se le quería medir el grado de calor. El aire atrapado en la bola de vidrio se expandía o contraía al calentarse o enfriarse. El termoscopio así calentado se introducía, cuello abajo en un recipiente con agua y se dejaba enfriar. Una vez enfriada la bola al retirarle las manos el agua ascendía; cuanto más subía el agua a lo largo del tubo, mayor había sido el grado de calor de la persona. Este aparato no tenía una escala numérica para determinar la temperatura, aparte, su marca dependía de la presión atmosférica.

Fue Isaac Newton quien creó la primera escala de temperaturas al tratar de encontrar una ley que describiera cómo variaba con el tiempo la temperatura de un cuerpo caliente al ser colocado en un ambiente a temperatura menor. Sin embargo su objetivo era hallar la ley de enfriamiento, no era perfeccionar la medición de temperaturas; esa tarea la llevarían adelante distintos inventores e ingenieros que años después aparecieron a lo largo de Europa batallando, entre sí, para hacer prevalecer cada uno su propia técnica y escala.



Termoscopio de Galileo

Dijo Joseph Black hace 150 años: "Con el uso de este instrumento (el termómetro) hemos aprendido que, si se toman mil, o más, diferentes clases de materia, como metales, piedras, sales, maderas, plumas, lana, agua y una variedad de otros fluidos, aunque estén todos originalmente a diferentes calores, colocados juntos en una misma habitación sin fuego y donde no entre el sol, el calor pasará del más caliente de estos cuerpos al más frío, en el transcurso de unas horas o tal vez de un día, al final del cual, si se les aplica sucesivamente un termómetro, indicará en todos ellos exactamente el mismo grado".

[1] Esto puede verificarse por medio de la siguiente experiencia: si se introduce una mano en un recipiente con agua fría y la otra en otro con agua caliente y luego se introducen ambas manos en un tercer recipiente con agua tibia, la mano fría la sentirá caliente y la mano caliente la sentirá fría, ¿cuál es la percepción correcta?

Escalas Termométricas

Para construir un termómetro deberá contarse con dos elementos:

- Alguna propiedad mensurable de un material que varíe sensiblemente con la temperatura. A ésta se le llama *propiedad termométrica*, por ejemplo, se puede indicar la variación de temperatura por la contracción o dilatación de una masa de aire (termoscopio de Galileo), la variación de longitud de una columna de mercurio o alcohol. Cuando se desean medir temperaturas muy altas o muy bajas los líquidos dejan de ser útiles porque, o bien se congelan, o bien entran en ebullición. Por esta razón a veces se emplean otras propiedades termométricas como la resistividad eléctrica (termocupla), el color del filamento de una lámpara (pirómetro óptico), la presión de un gas a volumen constante, etc.
- Una traducción en números de las variaciones de la propiedad termométrica. A este proceso se lo llama *graduación de la escala*.

Contaminación mercurial.

En 2009 se prohibió en los hospitales argentinos el uso de termómetros y esfigmomanómetros de mercurio, por el efecto contaminante de ese metal cuando se rompe un instrumento. Y en 2010 se prohibió la fabricación e importación de esos aparatos; también su empleo en veterinaria. Sin embargo, los hospitales todavía contribuyen a la contaminación mercurial, a través de la incineración de vendas con desinfectantes.

La historia de los termómetros está llena de distintas sustancias termométricas y de distintas escalas termométricas. Sólo mencionaremos aquí aquellas que se han hecho las más conocidas.

Daniel G. Fahrenheit (1686-1736), físico polaco establecido en Amsterdam, fue uno de los primeros en promover el uso del termómetro de mercurio para registrar variaciones de temperatura. En la escala que lleva su nombre, asignó las temperaturas de 0° y 600° a los puntos de fusión de una mezcla de hielo y sal de amonio y al punto de ebullición del mercurio, respectivamente. En esta escala el agua se congela a 32°F y hierve a 212°F .

Posteriormente, en 1741 el físico y astrónomo sueco Anders Celsius (1704 -1744) desarrolló otra escala de temperaturas basada en los puntos de fusión y ebullición del agua, a los que les asignó las temperaturas de 0°C y 100°C respectivamente, en la escala que lleva su nombre.

La relación entre las escalas de Celsius ($^{\circ}\text{C}$) y la de Fahrenheit ($^{\circ}\text{F}$) puede expresarse de la siguiente manera:

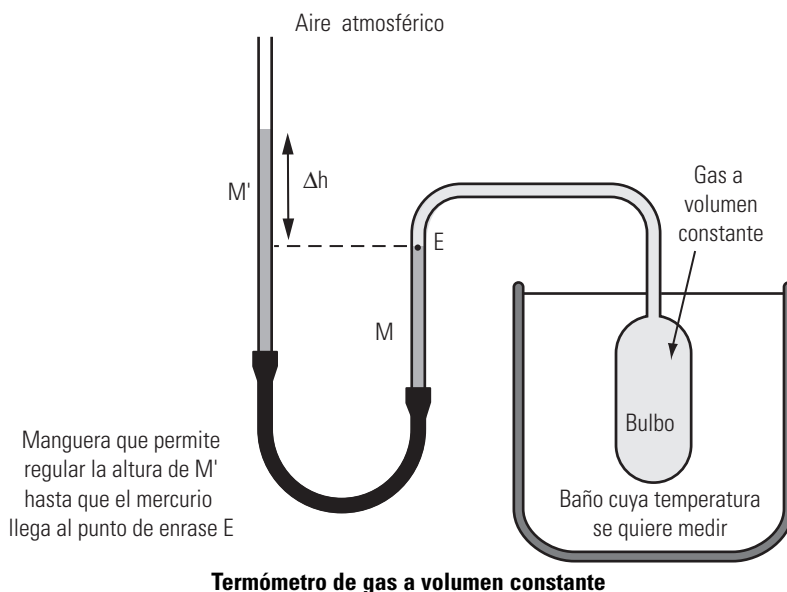
$$t_C = \frac{5^{\circ}\text{C}}{9^{\circ}\text{F}}(t_F - 32^{\circ}\text{F}) \quad \text{y} \quad t_F = \frac{9^{\circ}\text{F}}{5^{\circ}\text{C}} \cdot t_C + 32^{\circ}\text{F}$$

Todos los termómetros de dilatación se basan en el hecho de que el volumen V ocupado por una masa m determinada de cualquier sustancia depende de la presión p a la que está sometida y de su temperatura T . Para cada sustancia pura, en un estado determinado existe una relación definida entre dichas magnitudes, denominada *ecuación de estado*, que permite representar la temperatura como función de las otras variables.

La medición de la temperatura de un objeto con distintos termómetros no siempre da un mismo valor a pesar de que estos estén calibrados con los mismos puntos fijos. Esto se debe a que las propiedades termométricas, por ejemplo las propiedades de expansión de diferentes sustancias, no varían de la misma manera con la temperatura y entonces puede que en temperaturas intermedias no concuerden con precisión.

La *escala absoluta de temperaturas o escala Kelvin* se construye usando como propiedad termométrica la presión de un gas ideal a volumen constante que tiene la ventaja de que el valor de la temperatura no depende del gas usado, su relación con la escala centígrada o Celsius es:

$$T_K = t_C \frac{\text{K}}{^{\circ}\text{C}} + 273,15\text{K}.$$



El gas está contenido en un bulbo que comunica con la columna de mercurio **M** a través de un tubo. Se mantiene constante el volumen del gas modificando la altura de la columna **M'** de modo que el nivel del mercurio en la rama de la derecha quede siempre en el punto de enrase **E**. La presión del gas, se mide por el desnivel del líquido manométrico entre las dos ramas del tubo en U.

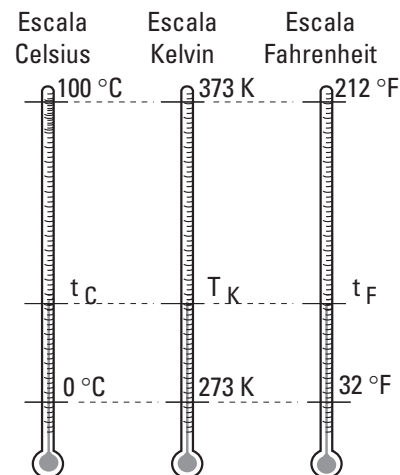
Las medición de temperatura se realiza poniendo el bulbo en contacto con el cuerpo cuya temperatura se quiere determinar, enrasando y leyendo el desnivel Δh , que es proporcional a la presión del gas en el bulbo.

Al utilizar el termómetro de gas a volumen constante se observa que si se utilizan distintos gases reales en el bulbo y se va disminuyendo la masa inicial de gas (o lo que es lo mismo la presión inicial con la que se trabaja) se encuentra que en el límite de bajas presiones todos los gases se comportan de la misma manera y por tanto para el mismo estado térmico la presión que se mide es la misma.

La escala absoluta definida a partir de las propiedades de los gases coincide, como veremos más adelante, con la escala definida por Kelvin (1824 - 1907) a partir de propiedades generales de todas las sustancias basadas en los principios de la termodinámica.

En la figura de la derecha podemos observar un esquema con tres termómetros graduados en las tres escalas: Celsius, Fahrenheit y Kelvin. Se puede deducir como antes que:

$$\frac{t_C - 0^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}} = \frac{T_K - 273\text{K}}{373\text{K} - 273\text{K}} = \frac{t_F - 32^\circ\text{F}}{212^\circ\text{F} - 32^\circ\text{F}} .$$



Ejemplo

Calcule a qué temperatura coinciden las escalas Celsius y Fahrenheit.

Si utilizamos la ecuación que vincula ambas escalas:

$$\frac{t_C - 0^\circ\text{C}}{100^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}} = \frac{t_F - 32^\circ\text{F}}{212^\circ\text{F} - 32^\circ\text{F}} ,$$

y además pedimos que $t_F = t_C$, entonces resulta $t = -40$.

Es decir, que un objeto a 233 K indica el mismo valor (-40) en las otras dos escalas.

El calor, energía en tránsito

Hemos mencionado que cuando interactúan dos cuerpos a diferentes temperaturas, se produce un flujo de energía dirigido del más caliente al más frío. Inicialmente, se pensó que el calor era una sustancia contenida en los cuerpos y que la temperatura era una medida de su concentración. La *teoría del calórico* hacía ver al calor como un fluido y a la diferencia de temperaturas como un motor que ponía dicho fluido en movimiento. Esta teoría debió descartarse por muchas razones, una de ellas es el razonamiento debido al conde Rumford (1753 – 1814):

“Estando encargado, últimamente, de dirigir la perforación de los cañones en los talleres del arsenal militar de Munich, me quedé sorprendido ante el enorme grado de calor que adquiere dicha arma de bronce en corto tiempo, al ser horadada, y con el calor aún más intenso (mucho mayor que el del agua hirviendo, como comprobé experimentalmente) de las virtudes metálicas separadas por el barreno...” “¿De dónde viene el calor, producido de hecho en la operación mecánica arriba mencionada?”

Luego de realizar otras experiencias a fin de convencerse de la inexistencia de otras posibles fuentes de la “sustancia calor”, concluye: *“Y al analizar el asunto, no debemos olvidar la circunstancia más notable: que la fuente de calor generado por fricción aparece, en estos experimentos, como inagotable.” “Apenas resulta necesario agregar que todo aquello que un cuerpo o sistema de cuerpos aislado puede continuar suministrando sin limitación, no puede, de manera alguna, ser una sustancia material, y me parece extremadamente difícil, si no imposible, imaginar algo capaz de producirse y comunicarse como el calor en estos experimentos, a no ser MOVIMIENTO.”*

Dado que el calor es una forma de energía en tránsito (o una forma de intercambiar energía), sus unidades deberán ser o bien joules, o ergios, o algún equivalente. Como hemos visto la noción de calor no estaba asociada a la de energía sino a la de cambio de temperatura por ello se definió una unidad de calor llamada *caloría* de la siguiente manera:

La caloría (cal) es la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua en un grado (específicamente entre 14,5 °C y 15,5 °C)

Años después de esta definición y suponiendo que debía existir una relación entre trabajo y energía, un científico e industrial inglés llamado James Joule (1818 - 1889), mediante ingeniosos y precisos experimentos logró medir la equivalencia entre el calor y otras formas de energía. En 1850, estableció:

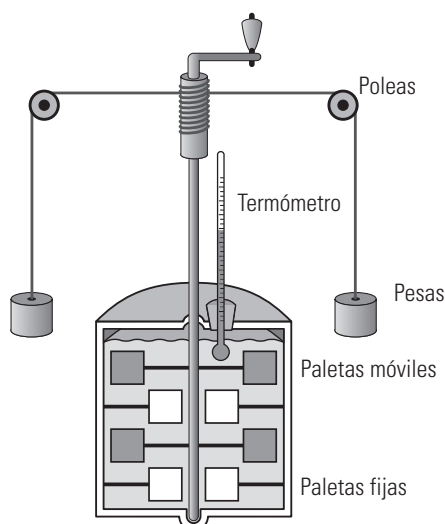
“La cantidad de calor capaz de hacer que una libra de agua aumente en un grado de la escala Fahrenheit ^[2] es igual a una fuerza mecánica capaz de levantar 838 libras perpendicularmente con el suelo a una altura de un pie, y puede ser convertida en ella.”

Es decir que Joule mostró que es posible calentar cierta cantidad de agua, ya sea mediante la entrega de calor o mediante un valor equivalente de trabajo. Teniendo en cuenta que Joule llamaba fuerza mecánica a la energía mecánica, y haciendo las transformaciones de unidades correspondientes, se puede notar que el cálculo realizado por él coincide, con muy poco error, con los que se efectuaron posteriormente y que dan las siguientes equivalencias:

$$1\text{ J} = 0,2388459\text{ cal, y } 1\text{ cal} = 4,1868\text{ J .}$$

[2] La energía que aumenta en un grado Fahrenheit la temperatura de una libra de agua se conoce como BTU (british thermal unit), unidad que aún se usa en nuestro país y en los Estados Unidos.

El dispositivo de la figura es un esquema de uno de los calorímetros utilizados por Joule. Al caer, las pesas hacen girar las paletas que calientan el agua. Es posible calcular el trabajo entregado por las paletas al agua.



Dispositivo que usó Joule para el experimento con el que calculó el equivalente mecánico del calor.

Podemos resumir lo dicho respecto del calor y la temperatura en lo siguiente :

La temperatura de cada cuerpo se relaciona con la energía cinética de los átomos y moléculas que lo componen. Por otra parte, la energía que se transfiere de un cuerpo a otro por el solo hecho de encontrarse a diferentes temperaturas se denomina calor. (Cabe mencionar que antes y después de la transferencia, esta energía se almacena en diversas formas: energía cinética de las partículas, uniones químicas, etc.)

Distintos intercambios de calor

El calor es la energía intercambiada por dos cuerpos a diferentes temperaturas. Por convención diremos que el calor entrante o absorbido por un sistema se considera positivo y el cedido o saliente será negativo.

Cuando un cuerpo intercambia energía con el entorno se producen modificaciones en las variables que caracterizan su estado (presión, volumen, temperatura, color, resistencia eléctrica, etc.). Si el intercambio ha sido sólo en forma de calor, se tiene una manera de medirlo a través de algunos de sus efectos sobre las variables de estado del sistema. Los más notorios son:

a) **Variación de temperatura:** cuando un cuerpo intercambia calor y no se producen cambios de estado de agregación ni reacciones químicas, la cantidad de calor intercambiada (Q) y la variación de temperatura producida son, como aproximación, directamente proporcionales.

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

La constante C (mayúscula) es característica de cada cuerpo, se denomina *capacidad calorífica* y sus unidades son:

$$[C] = \text{J}/^{\circ}\text{C} = \text{J}/\text{K}, \text{ ó bien, } [C] = \text{cal}/^{\circ}\text{C} = \text{cal}/\text{K}$$

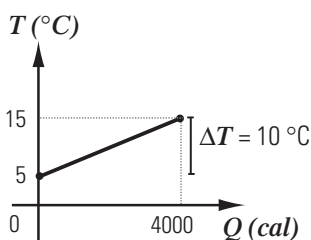


Gráfico de la temperatura en función del calor intercambiado para un cuerpo cuya capacidad calorífica es 400 cal/°C

Por ejemplo, si la capacidad calorífica de cierto cuerpo es 400 cal/°C, eso significa que si absorbe 400 calorías su temperatura se eleva en un grado centígrado y si cede la misma cantidad de calor su temperatura desciende un grado centígrado.

Se verifica experimentalmente, que las cantidades de calor que deben intercambiar masas distintas de una misma sustancia para producir la misma variación de temperatura, son directamente proporcionales a esas masas, siendo la constante de proporcionalidad un valor característico de cada sustancia en un determinado estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso) que se denomina *calor específico sensible* ("específico" significa por unidad de masa) y que designaremos con c (minúscula). De modo que podemos escribir:

$$C = c \cdot m ,$$

o bien

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

donde

$$\Delta T = T_f - T_i .$$

A partir de la expresión anterior resulta:

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

Las unidades de c son:

$[c] = \text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$, ó bien $[c] = \text{cal}/(\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$.

De la definición antigua de caloría se desprende que el calor específico del agua líquida es 1 cal/(g.°C) ó bien 4,18 J/(g.°C).

Ejemplo

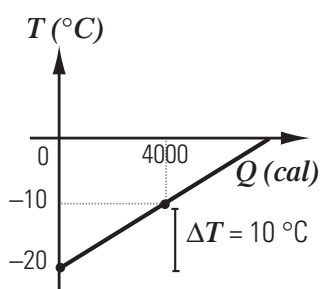


Gráfico de la temperatura en función del calor intercambiado

Cálculo del calor específico del hielo a partir de los datos del gráfico de la izquierda, para un sistema conformado por 800 gramos de hielo.

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

$$c_{\text{hielo}} = \frac{4000 \text{ cal}}{800 \text{ g} \cdot (-10^\circ\text{C} - (-20^\circ\text{C}))}$$

$$c_{\text{hielo}} = 0,5 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} .$$

Dos observaciones respecto del calor específico:

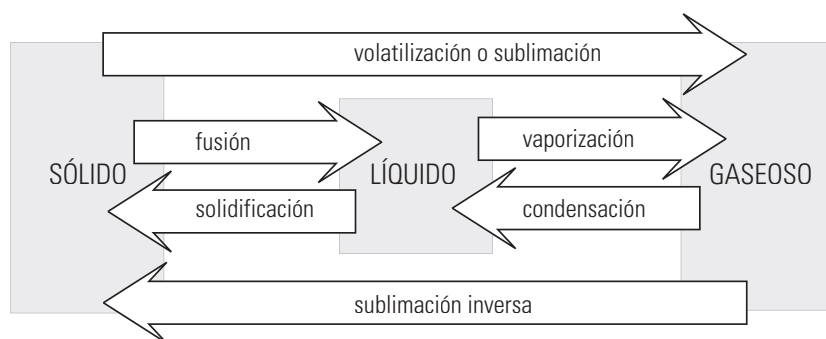
- El calor específico de los sólidos y los líquidos es aproximadamente constante pero varía un poco con la temperatura y la presión.
- En el caso de sustancias en estado gaseoso, veremos más adelante que el calor específico depende de la forma en que se realiza el intercambio de calor. No es lo mismo el calor específico de un gas cuando absorbe calor manteniendo constante su volumen que si lo hace a presión constante, o de cualquier otro modo. En el caso de los líquidos y sólidos esta observación no es necesaria porque la mayoría de los procesos se realizan a presión constante, y además los sólidos y los líquidos son poco compresibles.

b) Cambio de estado de agregación

Todas las sustancias puras pueden presentarse en estado sólido, líquido o gaseoso. La materia puede presentarse en diferentes *estados de agregación* (a veces se dice simplemente estado o *fase*) según las condiciones de presión y temperatura. El estado de agregación en que se encuentra la sustancia a presión atmosférica normal y temperatura ambiente depende de la sustancia. Por ejemplo, a temperatura ambiente el mercurio es un metal líquido y el hierro un metal sólido. En las mismas condiciones el agua se encuentra en estado líquido y el metano en estado gaseoso.

A una determinada presión y temperatura las sustancias tienen un *cambio de estado de agregación*: pasan de sólido a líquido, de líquido a gaseoso, etc. Si se mantiene fija la presión exterior:

- el cambio de estado de agregación se produce a una temperatura fija para cada sustancia y cada cambio de fase.
- la temperatura permanece constante durante el cambio de estado de agregación.
- una masa dada de una cierta sustancia intercambia una cantidad de calor fija para cada cambio de estado de agregación.



Cuando un gas se convierte en líquido no por disminución de la temperatura, sino por aumento de la presión, el proceso toma el nombre de *licuefacción* en vez de condensación. Si la vaporización ocurre en la superficie de un líquido, se llama *evaporación*; si sucede en toda la masa, *ebullición*. Y se habla de *líquidos volátiles*, cuando se evaporan con facilidad, como la acetona.

Cambios de estados de agregación. En los cambios de fase indicados de izquierda a derecha, el sistema absorbe calor (Q es positivo); en los cambios de fase indicados de derecha a izquierda el sistema cede calor (Q es negativo).

La cantidad de calor que por unidad de masa intercambia una sustancia (que ya está a la temperatura de cambio de fase), para cambiar de estado de agregación, se denomina *calor específico latente* ^[3] y se designa con L :

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

Sus unidades son: $[L] = \text{J/kg}$, kcal/kg , etc.

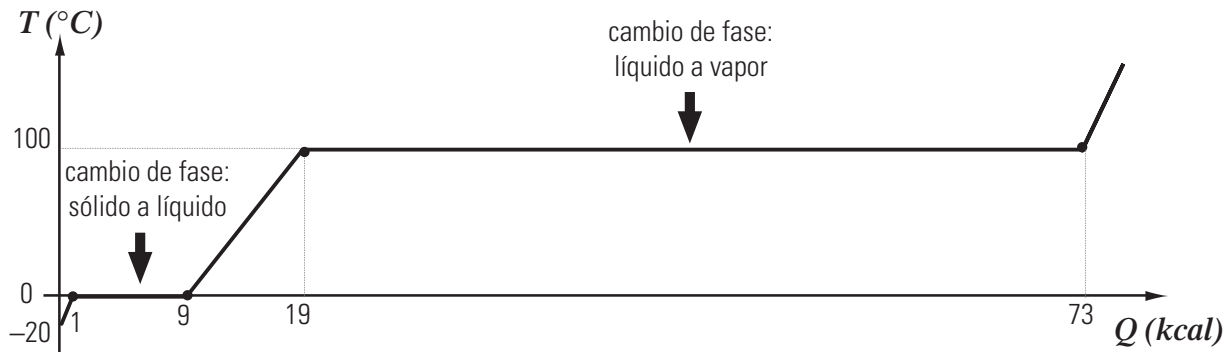
Nótese que aquí el signo de este calor no lo da la ecuación, sino que debe asignárselo mediante una convención.

A presión atmosférica normal (1 atmósfera), la temperatura de fusión (o solidificación) del agua es 0°C y la de vaporización (o condensación) 100°C . El calor de fusión del agua (L_f) es 80 cal/g y el de vaporización (L_v) es 540 cal/g . Si cambia la presión exterior cambian todos estos valores. Así, el hielo sometido a una presión mayor que una atmósfera funde a menos de 0°C y el punto de vaporización del agua líquida crece o decrece según la presión exterior crezca o decrezca. En lugares geográficos a gran altura sobre el nivel del mar, la presión atmosférica es menor a una atmósfera y el agua hierve a temperaturas menores que 100°C .

[3] Dado que el pasaje de un estado al otro es equivalente energéticamente en ambos sentidos queda claro que el calor de fusión del hielo es el mismo que el de solidificación del agua y así lo mismo para los otros cambios de estado.

Ejemplo

A continuación graficamos la temperatura en función del calor absorbido por un sistema formado por 100 gramos de hielo que inicialmente está a -20°C .



$$Q_{-20^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}} = 0,5 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \cdot 100 \text{ g} \cdot 20^{\circ}\text{C} = 1 \text{ kcal}$$

$$Q_{\text{fusión}} = 80 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot 100 \text{ g} = 8 \text{ kcal}$$

$$Q_{0^{\circ}\text{C} \rightarrow 100^{\circ}\text{C}} = 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^{\circ}\text{C}} \cdot 100 \text{ g} \cdot 100^{\circ}\text{C} = 10 \text{ kcal}$$

$$Q_{\text{vaporización}} = 540 \frac{\text{cal}}{\text{g}} \cdot 100 \text{ g} = 54 \text{ kcal}$$

c) El sistema reacciona químicamente

En general cuando se producen reacciones químicas en un sistema se produce un intercambio de calor con el medio. Las reacciones en las que el sistema cede calor (como la combustión de alcohol) se llaman *reacciones exotérmicas*, cuando el sistema absorbe calor del medio exterior (como la formación de H_2O) se las llama *endotérmicas*.

En algunos casos se requiere un aporte pequeño de energía inicial, para producir una reacción exotérmica. Por ejemplo la combustión de la mezcla de nafta y aire en los cilindros de un auto es provocada por una chispa que salta entre los terminales de la bujía.

Una reacción de mucho interés es la *combustión* que es una reacción química entre el combustible (nafta, leña, carbón, etcétera) y el oxígeno.

La cantidad de calor que se requiere por unidad de masa de uno de los compuestos de la reacción se conoce como *calor específico de combustión*, y lo designaremos con L_{comb} .

$$L_{\text{comb}} = \frac{|Q|}{m}$$

El valor calórico que aparece en los envases de los alimentos y en las dietas, es un calor específico de combustión, indica la cantidad de energía que se obtiene por unidad de masa del alimento que interviene en el metabolismo.

El organismo utiliza esta energía para mantener la temperatura corporal y para otras funciones metabólicas, tales como el mantenimiento del ritmo cardíaco o la función cerebral. Por supuesto que también se utiliza parte de esa energía para transformarla en energía mecánica, es decir para que la persona se mueva o realice esfuerzo y trabajo musculares.

Calorimetría: las formas de medir calores

Una manera sencilla de medir experimentalmente el calor específico sensible, el calor específico latente o el de combustión de una sustancia, es mediante el uso de *calorímetros*.

Calorímetro de mezclas: es un recipiente con paredes que no permiten el intercambio de calor con el exterior (se las llama *adiabáticas*) en el que pueden mezclarse distintas sustancias. En general, una de las sustancias es agua cuyo calor específico es conocido. La temperatura de la mezcla se mide mediante un termómetro que se introduce en el calorímetro. El sistema cuenta con un agitador que permite homogeneizar la temperatura de la mezcla más rápidamente.

Se introduce en el calorímetro una masa de agua conocida (m_{agua}), se espera que alcance el equilibrio con las paredes del calorímetro y se mide su temperatura $T_{i\,agua}$.

Si ahora se echa en el calorímetro una masa conocida (m_{sust}) de alguna sustancia de la cual se desea conocer su calor específico, a una temperatura inicial ($T_{i\,sust}$) distinta de la del agua, el agua y la sustancia intercambiarán calor hasta alcanzar una temperatura final de equilibrio (T_{equil}).

Si se desprecia el intercambio de calor de las paredes del recipiente, el agitador y el termómetro (la capacidad calorífica del calorímetro puede considerarse despreciable) y se consideran también despreciables el intercambio de calor con el ambiente (por tratarse de un recipiente adiabático) entonces podemos escribir:

$$\sum Q = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{agua} + Q_{sust} = 0$$

$$c_{agua\,liq} \cdot m_{agua} \cdot (T_{equil} - T_{i\,agua}) + c_{sust} \cdot m_{sust} \cdot (T_{equil} - T_{i\,sust}) = 0.$$

Esta expresión permite determinar el calor específico de la sustancia, siempre y cuando no hayan cambios de estados de agregación de las sustancias intervinientes.

Ejemplo

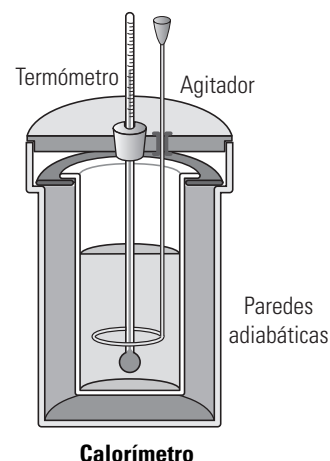
Supongamos que colocamos en un calorímetro 1 litro de agua a temperatura ambiente (25 °C) y una pieza de cobre de 5000 g de masa a 90 °C. Nos interesa saber la temperatura final de equilibrio del sistema. Suponemos que la presión atmosférica es la normal.

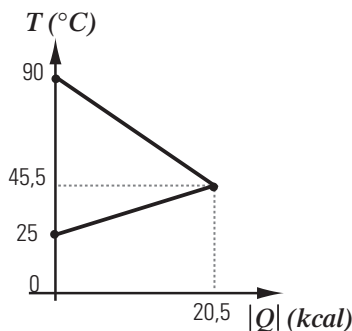
Por un lado vamos a suponer que no se producen reacciones químicas significativas entre el agua y el cobre y, por otra parte, sabemos que la temperatura final del sistema deberá ser intermedia entre las de sus componentes, por lo cual no esperamos que suceda ninguna transformación física (no se producirá ningún cambio de estado de agregación porque a esas temperaturas el plomo sigue siendo sólido y la temperatura de ebullición del agua a 1 atmósfera es 100 °C, es decir superior a los 90 °C). Haciendo el balance de calores intercambiados:

$$\sum Q = 0 \quad \Rightarrow \quad Q_{agua} + Q_{Cu} = 0$$

$$c_{agua\,liq} \cdot m_{agua} \cdot (T_{equil} - T_{i\,agua}) + c_{Cu} \cdot m_{Cu} \cdot (T_{equil} - T_{i\,Cu}) = 0.$$

El calor específico del cobre y del agua pueden buscarse en las tablas y resultan 0,092 cal/(g.°C) y 1 cal/(g.°C), respectivamente. La masa de agua es 1000 g (pues la densidad del agua es de 1 kg/l) y la de la pieza de cobre es dato. En cuanto a las temperaturas iniciales de ambas son dato y, si bien no conocemos las temperaturas finales, sabemos que ambas sustancias alcanzarán la misma temperatura al llegar al equilibrio (T_{equil}). Por lo tanto:





$$1 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 1000 \text{ g} \cdot (T_{\text{equil}} - 25^\circ\text{C}) + 0,092 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 5000 \text{ g} \cdot (T_{\text{equil}} - 90^\circ\text{C}) = 0.$$

Tenemos una ecuación con una sola incógnita (T_{equil}); podemos calcular el valor de la temperatura final del sistema:

$$1000 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} T_{\text{equil}} - 25000 \text{ cal} + 460 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} T_{\text{equil}} - 41400 \text{ cal} = 0 \Rightarrow T_{\text{equil}} = 45,48^\circ\text{C}.$$

En la figura de la izquierda se grafica la temperatura del agua y del cobre en función del calor que intercambian.

Ejemplo

Supongamos que la misma pieza de cobre del ejemplo anterior es colocada en el calorímetro, pero en vez de haber agua líquida en él, se han colocado 1000 g de hielo a -10°C .

Recordemos que a presión atmosférica normal, que es la que supondremos para esta experiencia, el hielo funde a 0°C .

Nuevamente queremos saber la temperatura de equilibrio del sistema, pero esta vez el problema se ha complicado pues es posible que en el proceso el hielo (todo o una parte de él) se funda. En otras palabras, no sabemos a priori cuál será el estado final del sistema.

Es claro que para efectuar un análisis completo necesitamos además de los calores específicos del agua líquida y del cobre sólido, ya usados en el ejemplo anterior, el calor específico del hielo y su calor latente de fusión: $c_{\text{hielo}} = 0,5 \text{ cal} / (\text{g} \cdot ^\circ\text{C})$; $L_{\text{fusión hielo}} = 80 \text{ cal} / \text{g}$.

Hay tres casos posibles:

1) Una temperatura final menor a 0°C , en cuyo caso seguiríamos teniendo hielo y cobre en el sistema.

2) Una temperatura final de 0°C , en cuyo caso podríamos tener:

- hielo y cobre (el cobre llega a cero grados cediendo justo el calor necesario para elevar la temperatura del hielo de -10°C a 0°C)
- hielo, agua líquida y cobre (si el cobre cede más calor que el necesario para llevar el hielo a cero grado pero no el suficiente para fundir todo el hielo)
- agua líquida y cobre (si el cobre cede justo la suma del calor necesario para llevar el hielo a cero grados y del calor necesario para fundir todo el hielo)

3) Una temperatura final mayor a 0°C , en cuyo caso tendríamos solo agua líquida y cobre en el sistema.

Si suponemos que la temperatura final del sistema es menor a 0°C , el balance de energía es similar al del ejemplo anterior pues no habría cambio de fase alguno:

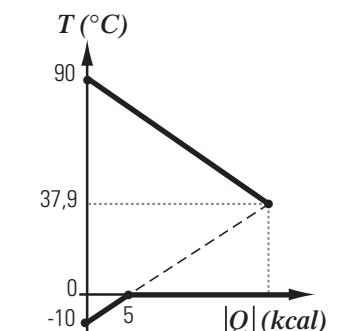
$$\sum Q = 0 \Rightarrow Q_{\text{agua}} + Q_{\text{Cu}} = 0$$

$$c_{\text{hielo}} \cdot m_{\text{agua}} \cdot (T_f - T_{i_{\text{agua}}}) + c_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{Cu}} \cdot (T_f - T_{i_{\text{Cu}}}) = 0$$

$$0,5 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 1000 \text{ g} \cdot (T_f - (-10^\circ\text{C})) + 0,092 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 5000 \text{ g} \cdot (T_f - 90^\circ\text{C}) = 0$$

$$500 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} T_f + 5000 \text{ cal} + 460 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} T_f - 41400 \text{ cal} = 0 \Rightarrow T_f = 37,92^\circ\text{C}.$$

¡Pero el resultado obtenido es absurdo! Partimos de la suposición de una temperatura final menor que 0°C y obtuvimos una mayor. La conclusión es que se descarta el primer caso.



Resultado absurdo: no se considera el cambio de fase del hielo

Calculemos cuánto calor absorbe el hielo hasta llegar a 0 °C:

$$Q_{-10^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}} = 0,5 \frac{\text{kcal}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \cdot 1000 \text{ g} \cdot (0^{\circ}\text{C} - (-10^{\circ}\text{C})) = 5000 \text{ kcal}$$

Luego de absorber las primeras 5 kilocalorías cedidas por el cobre, el hielo sigue absorbiendo energía que le permite cambiar de fase. En esta parte del proceso la temperatura del agua no cambia.

Supongamos que la temperatura final del sistema fuera 0 °C, ¿cuánto calor habría cedido el cobre?

$$Q_{\text{Cu}} = c_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{Cu}} \cdot (T_{\text{equil}} - T_{i_{\text{Cu}}})$$

$$Q_{\text{Cu}} = 0,092 \frac{\text{kcal}}{\text{g} \cdot ^{\circ}\text{C}} \cdot 5000 \text{ g} \cdot (0^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C})$$

$$Q_{\text{Cu}} = -41400 \text{ cal} = -41,4 \text{ kcal}.$$

¿Alcanza este calor para llevar el hielo de -10 °C a 0 °C y luego fundirlo por completo? Sabemos que en la primera etapa, para llegar a cero grados, el hielo absorbe 5 kilocalorías; nos falta calcular el calor que debería absorber el hielo en la etapa en que se funde todo:

$$Q_{\text{fusión total}} = L_{f_{\text{hielo}}} \cdot m_{\text{hielo}} = 80 \frac{\text{kcal}}{\text{g}} \cdot 1000 \text{ g} = 80 \text{ kcal}$$

o sea que el calor total será:

$$Q_{\text{total}} = 5 \text{ kcal} + 80 \text{ kcal} = 85 \text{ kcal}.$$

El calor que cede el cobre para alcanzar los 0 °C no es suficiente para fundir todo el hielo porque éste necesita absorber en total 85 kilocalorías y la pieza de cobre entrega sólo 41,4 kilocalorías. La conclusión a la que arribamos es que la temperatura final del sistema será de 0 °C, no todo el hielo se fundirá.

¿Qué parte del hielo se funde? Para contestar esta pregunta debemos realizar el balance de energía teniendo en cuenta que solo parte de la masa de hielo se convierte en agua:

$$\sum Q = 0$$

$$\Rightarrow Q_{\text{hielo}}_{-10^{\circ}\text{C} \rightarrow 0^{\circ}\text{C}} + Q_{\text{fusión}}_{\text{parcial}} + Q_{\text{Cu}} = 0$$

$$c_{\text{hielo}} \cdot m_{\text{agua}} \cdot (T_{\text{equil}} - T_{i_{\text{agua}}}) + L_{\text{fusión}} \cdot m_{\text{fundida}} + c_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{Cu}} \cdot (T_{\text{equil}} - T_{i_{\text{Cu}}}) = 0$$

$$0,5 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}} \cdot 1 \text{ kg} \cdot (0^{\circ}\text{C} - (-10^{\circ}\text{C})) + 80 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \cdot m_{\text{fundida}} + 0,092 \frac{\text{kcal}}{\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C}} \cdot 5 \text{ kg} \cdot (0^{\circ}\text{C} - 90^{\circ}\text{C}) = 0$$

$$5 \text{ kcal} + 80 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \cdot m_{\text{fundida}} - 41,4 \text{ kcal} = 0$$

$$80 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}} \cdot m_{\text{fundida}} = 41,4 \text{ kcal} - 5 \text{ kcal} = 36,4 \text{ kcal}$$

$$\Rightarrow m_{\text{fundida}} = \frac{36,4 \text{ kcal}}{80 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}}$$

$$m_{\text{fundida}} = 0,455 \text{ kg}.$$

En resumen, el hielo está inicialmente a menor temperatura que la pieza de cobre, por eso la energía fluye desde el cobre hacia el hielo. A lo largo de todo el proceso el agua absorbe íntegramente el calor que el cobre cede ya que el sistema está aislado térmicamente y la capacidad calorífica del calorímetro pueda considerarse despreciable. El proceso concluye cuando llegan al equilibrio térmico, es decir, cuando todas las partes del sistema llegan a una única temperatura final de equilibrio.

Al absorber las primeras 5 kilocalorías el hielo llega a 0 °C. Calculamos cuál es la temperatura del cobre T_r en ese momento:

$$\begin{aligned}\sum Q &= 0 \Rightarrow Q_{\text{agua}} + Q_{\text{Cu}} = 0 \\ 5000\text{cal} + c_{\text{Cu}} \cdot m_{\text{Cu}} \cdot (T_r - T_{i_{\text{Cu}}}) &= 0 \\ 5000\text{cal} + 0,092 \frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot ^\circ\text{C}} \cdot 5000\text{g} \cdot (T_r - 90^\circ\text{C}) &= 0 \\ 5000\text{cal} + 460 \frac{\text{cal}}{^\circ\text{C}} T_r - 41400\text{cal} &= 0 \Rightarrow T_r = 79,13^\circ\text{C}.\end{aligned}$$

Como el cobre está todavía a más de cero grados, le sigue cediendo calor al hielo, que al absorberlo empieza a derretirse sin cambiar su temperatura.

¿Hasta cuándo entregará calor el cobre?

Hasta que ambos alcancen el equilibrio térmico, es decir, cuando el cobre también alcance la temperatura de cero grados; para eso el cobre debe entregar en total 41,4 kilocalorías.

Entonces, el hielo a cero grados (que ya absorbió 5 kilocalorías) absorberá otras 36,4 kilocalorías con las que se derretirán 455 gramos de hielo. De los 1000 gramos iniciales de hielo, se funden sólo 455 gramos y los 545 gramos restantes quedan en estado sólido.

Así es que, en el estado final, el sistema está conformado por 455 gramos de agua líquida, 545 gramos de hielo y la pieza de 5000 gramos de cobre, todo a una temperatura de equilibrio de 0 °C.

A continuación se vuelca toda esta información en un gráfico que da la temperatura del agua y del cobre en función del calor intercambiado.

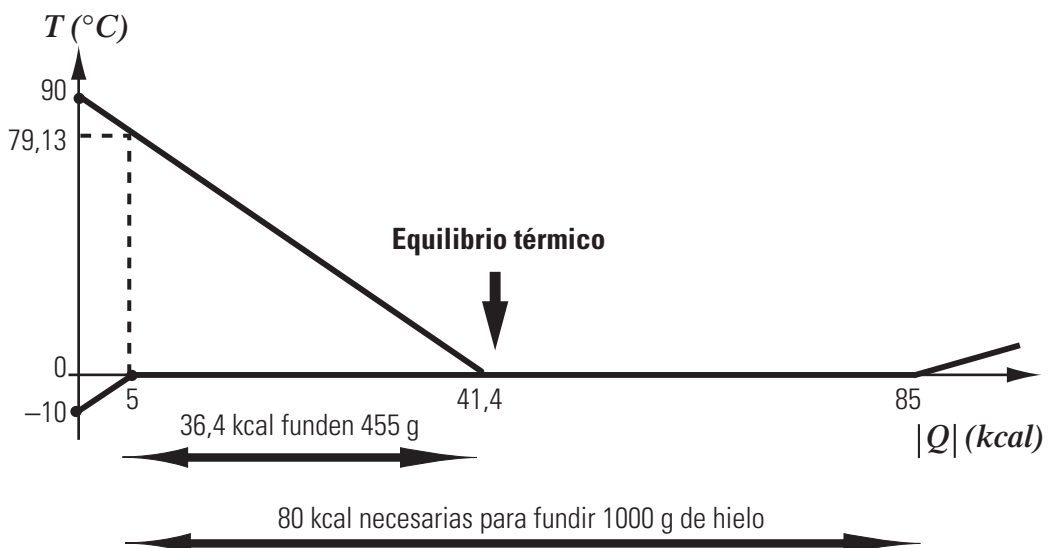


Gráfico de la temperatura de cada uno de los componentes del sistema en función del intercambio de calor entre ambos.