

Carrera: LICENCIATURA EN FÍSICA

Asignatura: Física II



Calor específico

Calorimetría

2003

Autores:
Andrea Fourty
María de los Angeles Bertinetti
Adriana Foussats

1.- Calores específicos y latentes

Se designa con el nombre de **calor** (Q) a la energía en tránsito que fluye desde una parte de un sistema a otra o de un sistema a otro, en virtud únicamente de una diferencia de temperatura. Por convención se considera que Q es positivo cuando es absorbido por el sistema y negativo en caso contrario. El calor Q no es función de las variables termodinámicas sino que depende de la trayectoria. Es decir que el calor intercambiado en un proceso infinitesimal es un diferencial inexacto.

Cuando un sistema absorbe (o cede) una determinada cantidad de calor puede ocurrir que:

- a) experimente un cambio en su temperatura
- b) experimente un cambio de fase a temperatura constante.

1.1- Caso en que el intercambio de calor ocasiona cambio de temperatura

Si durante la absorción de Q unidades de calor, un sistema experimenta un cambio de temperatura de t_i a t_f , se define como **capacidad calorífica media** del sistema a la razón :

$$\bar{C} = \frac{Q}{t_f - t_i}$$

Si tanto Q como $t_f - t_i$ se hacen cada vez menores, esta razón tiende hacia la capacidad **calorífica instantánea** o, simplemente, capacidad calorífica:

$$C = \lim_{t_f \rightarrow t_i} \frac{Q}{t_f - t_i}$$

Se denomina capacidad calorífica específica o calor específico de un sistema a su capacidad calorífica por unidad de masa o mol y se la designa con c , de modo que $C = m c$.

El calor específico de una sustancia puede ser negativo, positivo, nulo o infinito, dependiendo del proceso que experimente el sistema durante la transferencia de calor. Sólo tiene un valor definido para un proceso determinado. Por lo tanto, la capacidad calorífica de un sistema depende tanto de la naturaleza del sistema, como del proceso particular que el sistema experimenta.

La capacidad calorífica en un proceso durante el cual el sistema se somete a una presión hidrostática externa constante, se denomina capacidad calorífica a presión constante y se representa por C_p . El valor de C_p para un sistema determinado depende de la presión y de la temperatura. Si el sistema se mantiene a volumen constante mientras se le suministra calor, la capacidad calorífica correspondiente se denomina capacidad calorífica a volumen constante y se representa por C_v . Debido a las grandes tensiones que se producen cuando se calienta un sólido o un líquido al que se le impide su expansión, las determinaciones experimentales de C_v en sólidos y líquidos son difíciles y por ello se mide generalmente la magnitud C_p .

La cantidad total de calor que fluye en un sistema en cualquier proceso viene dada por :

$$Q = \int_{T_i}^{T_f} C dT$$

Dentro de un intervalo de temperaturas en el cual C puede considerarse constante:

$$Q = C (T_f - T_i) = mc (T_f - T_i)$$

Cuanto mayor es la capacidad calorífica del sistema, menor es la variación de temperatura para un flujo determinado y, en realidad, haciendo la capacidad calorífica lo suficientemente grande, la variación de temperatura puede hacerse tan pequeña como se desee. Un sistema cuya capacidad calorífica es muy grande se denomina **fente térmica** y se caracteriza por el hecho de que se le puede entregar o quitar cualquier cantidad de calor sin que se produzca en él una variación de temperatura apreciable. Una forma de obtener una fuente térmica es tomar una gran masa de sustancia (por ejemplo, el mar o un río pueden considerarse como tal).

1.2- Caso en que el intercambio de calor ocasiona un cambio de fase sin cambio de temperatura

Se han considerado anteriormente los cambios de fase correspondientes a sustancias puras; pero no se ha hecho hasta el momento, ninguna referencia al trabajo o calor que acompañan a dichos procesos.

Considérese un tramo de la curva pV de un proceso isotérmico en la región sólido-líquido, en la líquido-vapor o en la sólido-vapor. Si se entrega calor al sistema, esta energía se utilizará en el cambio de fase, sin que el sistema experimente un cambio de temperatura. La razón entre el calor absorbido Q y la masa m del sistema que experimenta el cambio de fase se denomina **calor latente de transformación** λ . Es decir que:

$$\frac{Q}{m} = \lambda$$

Ejemplo 1:

Si se entrega calor a cierta masa de hielo cuya temperatura es menor a 0°C a presión $p = 1$ atm, permanecerá en estado sólido hasta que su temperatura alcance los 0°C . En este punto el hielo permanece a temperatura constante y comienza a fundirse. La fusión es una transición de fase, una transformación desde la fase sólida ordenada a la fase líquida desordenada. Esta transición ocurre cuando el calor "rompe" algunas de las ligaduras químicas de las moléculas de agua permitiendo así que éstas se muevan más libremente. El hielo se transforma en agua, perdiendo su forma, su rigidez y su estructura cristalina. La temperatura de fusión del hielo es 0°C a 1 atm. La mezcla de hielo y agua continúa a 0°C hasta que todo el hielo se haya fundido. Cuando sólo hay agua el calor entregado produce aumento de la temperatura. Las ligaduras entre las moléculas de agua son relativamente fuertes, de manera que el calor latente de fusión del agua es grande: se necesitan alrededor de 333 000 J de calor para convertir 1kg de hielo a 0°C en 1kg de agua a 0°C . Esta misma cantidad de calor es suficiente para elevar la temperatura de 1kg de agua

líquida en 80°C; de manera que se necesita casi la misma cantidad de calor para fundir un trozo de hielo que para calentar el agua resultante casi hasta la temperatura de ebullición.

El calor latente de solidificación¹ reaparece cuando se enfría agua a su temperatura de fusión y comienza a solidificar. A medida que se extrae calor del agua, ésta se solidifica en hielo y su temperatura no desciende. El calor que se libera cuando cierta masa de agua se transforma en hielo, sin cambiar su temperatura, es también el calor latente de fusión. Este enorme calor latente de fusión es lo que mantiene una mezcla de agua y hielo a 0°C.

Si se transfiere suficiente cantidad de calor al agua (o al hielo), ésta puede vaporizarse (o sublimarse). La cantidad de calor necesaria para transformar cierta masa de líquido o de sólido en gas, sin cambiar su temperatura, se denomina calor latente de vaporización o de sublimación respectivamente. El calor latente de vaporización del agua es sorprendentemente alto debido a que sus moléculas son difíciles de separar. Se necesitan alrededor de 2 300 000 J de calor para convertir 1 kg de agua a 100°C en 1 kg de vapor de agua a 100°C. Esta misma cantidad de calor elevaría la temperatura de 1 kg de agua en más de 500°C! Aún más cantidad de calor se necesita para convertir directamente hielo en vapor de agua.

Aplicación 1: Cómo proteger las plantas de las heladas.

Cuando se esperan temperaturas nocturnas inferiores a los 0°C, los fruticultores protegen sus cosechas rociándolas con agua. Si bien algunas frutas como las fresas pueden soportar temperaturas por debajo del 0°C sin dañarse, cuando las temperaturas están por debajo del punto de fusión del agua, el riesgo de perder la cosecha crece considerablemente. Al rociar agua sobre las fresas, ésta se congela y forma una cubierta de hielo, produciendo un doble beneficio. Por un lado, al congelarse el agua libera calor y parte de él es utilizado para calentar la planta. Además tanto el hielo como el agua tienen baja conductividad térmica y protegen las cosechas ya que actúan como aislante térmico. De esta manera se reduce el calor perdido por las plantas.

Se ha visto que el calor es una diferencial inexacta, por lo que Q no es función de las variables termodinámicas sino que depende de la trayectoria. Si uno se limita a considerar procesos a presión constante (isobáricos) reversibles, en los que queda individualizado el camino, el calor absorbido es igual a la variación de entalpía. Se tiene entonces que: $Q_p = \Delta H$. Esto permite representar cantidades de calor en un eje, y realizar diagramas temperatura-energía para estudiar diversos procesos. El siguiente es un ejemplo de aplicación de estos conceptos.

Ejemplo 2:

Hallar la cantidad de calor que debe suministrarse a un trozo de hielo de 20 g, que se halla a -20°C a 1 atm de presión, para vaporizarlo totalmente.

¹ también llamado calor latente de fusión.

Para su estudio dividiremos este problema en 4 procesos, asumiendo que el proceso se desarrolla a presión constante.

Proceso 1:

Se debe suministrar energía al hielo para elevar su temperatura de -20°C a 0°C (temperatura de fusión a 1 atm.).

$$Q_1 = m c_{p \text{ hielo}} (t_f - t_i), \text{ con } c_{p \text{ hielo}} = 0.55 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C}.$$

El calor absorbido por lo tanto en este proceso es $Q_1=220 \text{ cal}$.

Proceso 2:

Se debe suministrar energía al hielo a para transformarlo en agua a 0°C .

$$Q_2 = \lambda_f \cdot m \text{ con } \lambda_f = 80 \text{ cal/g (calor latente de fusión)}$$

$$Q_2 = 1600 \text{ cal}$$

Proceso 3:

Se debe suministrar energía al agua para elevar su temperatura de 0°C a 100°C (temperatura de ebullición a 1 atm.).

$$Q_3 = m c_{p \text{ agua}} (t_f - t_i), \text{ con } c_{p \text{ agua}} = 1 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C}.$$

El calor absorbido por lo tanto en este proceso es $Q_3=2000 \text{ cal}$.

Proceso 4:

Se debe suministrar energía al agua a para transformarlo en vapor a 100°C .

$$Q_4 = \lambda_v \cdot m \text{ con } \lambda_v = 540 \text{ cal/g (calor latente de vaporización)}$$

$$Q_4 = 10800 \text{ cal}$$

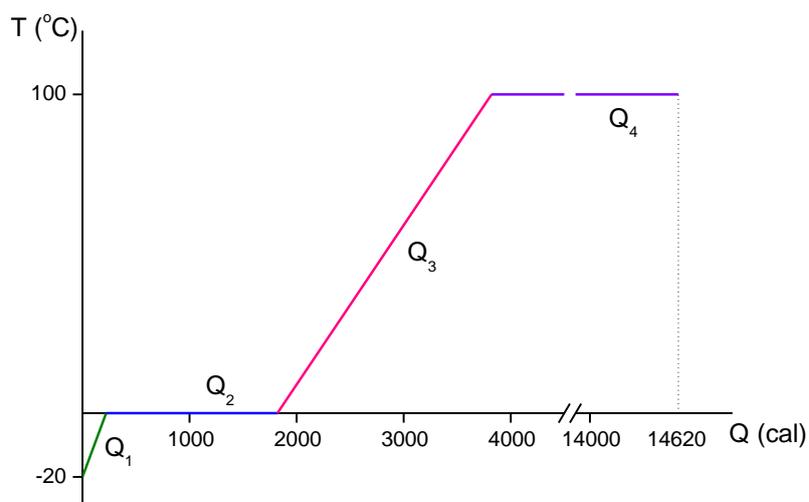


Figura 1

Por lo tanto, la cantidad de calor que debe suministrarse a un trozo de hielo de 20 g, que se halla a -20°C a 1 atm de presión, para vaporizarlo totalmente es

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 220 \text{ cal} + 1600 \text{ cal} + 2000 \text{ cal} + 10800 \text{ cal} = \mathbf{14620 \text{ cal}}$$

Esta cantidad mide también el aumento de entalpía de la masa.

Los 4 procesos se representan en la figura 1.

Usualmente es necesario determinar el calor específico de una sustancia o el calor de transformación o bien, simplemente, determinar una masa o una temperatura en una mezcla de sustancias.

Al conjunto de mediciones que se deben efectuar se las designa como *mediciones calorimétricas* y el estudio de tales problemas se los conoce como *calorimetría*. Tales mediciones tienen lugar a presión constante y se realizan dentro de un recipiente llamado *calorímetro*.

Un *calorímetro ideal* es un recipiente adiabático que no intercambia calor con su contenido, en el cual hay un agitador, un termómetro y una masa M de agua (cuyo calor específico es igual a $1 \text{ cal/g } ^{\circ}\text{C}$). Este calorímetro también recibe el nombre de calorímetro de agua. Una buena aproximación a este tipo de recipiente es el termo común o vaso Dewar.

El vaso Dewar fue inventado alrededor del año 1800 por Sir James Dewar. Está formado por dos recipientes de vidrio (uno dentro de otro), unidos de manera de formar una sola pieza, cuyas paredes están espejadas. Entre ellas se realiza vacío. El vacío impide que haya conducción del calor, la proximidad entre las paredes minimiza la transmisión de calor por convección y las paredes espejadas reducen el intercambio de calor por radiación.

Antes de pasar a estudiar algunos ejemplos concretos debe destacarse que el principio fundamental que rige el análisis de los problemas de calorimetría es el de la conservación de la energía. En efecto, la premisa básica será: **si en un recipiente de paredes adiabáticas se mezclan sustancias a diferentes temperaturas, entonces el calor cedido por las de mayor temperatura es igual al absorbido por las sustancias de menor temperatura.** Por lo tanto:

$$|Q_1| = |Q_2|, \quad \text{donde } Q_1 \text{ es el calor absorbido}$$
$$Q_2 \text{ es el calor cedido}$$

Ejemplo 3:

- Un calorímetro ideal contiene 830g de agua a 20°C . Se introducen 100 g de vapor a 100°C . Halla el estado final de la mezcla.

Para la resolución de este problema y de todos los de calorimetría se procede a analizar los posibles comportamientos de las sustancias que se mezclan y se los representan en el diagrama temperatura-energía.

Se comienza estudiando el posible comportamiento del vapor. El mismo cederá calor al agua hasta que se alcance el equilibrio térmico. Así entonces, si Q_1 es el calor cedido por el vapor ($Q_1 < 0$) y Q_2 el calor absorbido por el agua ($Q_2 > 0$), se debe verificar: $|Q_1| = |Q_2|$.

Naturalmente que cuando el vapor comience a ceder calor lo hará a temperatura constante ya que se irá produciendo su cambio de estado de vapor a líquido. Recién cuando se condense íntegramente, nuevas cesiones de calor irán acompañadas por disminución de la temperatura. Si se transforma todo el vapor en agua; el mismo cede una cantidad de calor que es:

$$Q'_1 = -m_v \cdot \lambda_v = -100 \text{ g} \cdot 540 \text{ cal/g} = -54000 \text{ cal}.$$

Una vez que se ha condensado íntegramente el vapor, la cantidad de calor que cedería si se enfriase hasta la menor temperatura posible (20°C) sería:

$$Q''_1 = m_v c_{p \text{ agua}}(20^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}) = -8000 \text{ cal}$$

con $c_{p \text{ agua}} = 1 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$, el calor específico del agua a presión constante.

El posible proceso del vapor es el mostrado en la figura 2.

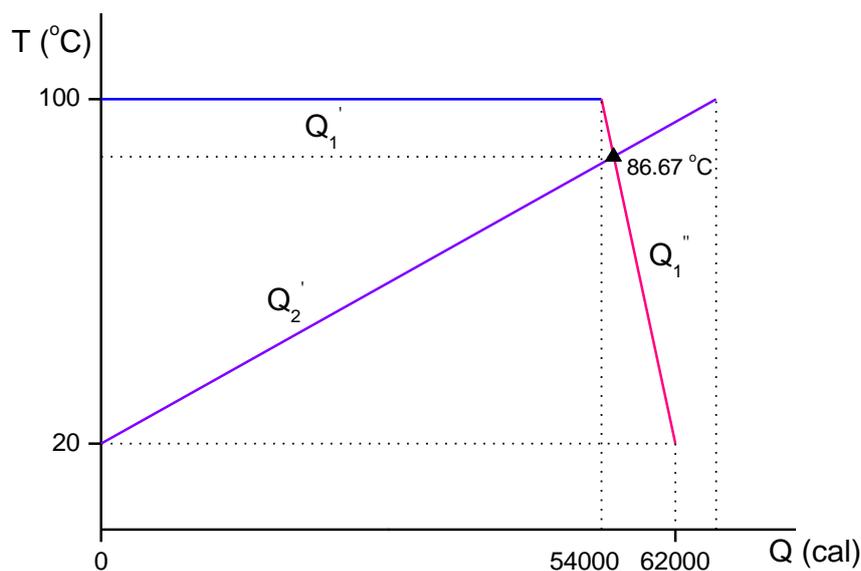


Figura 2

Se estudia a continuación el posible proceso del agua. La máxima temperatura que se puede alcanzar es 100°C . En tal caso absorbería una cantidad de calor:

$$Q'_2 = m_a c_{p \text{ agua}}(100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}) = 66400 \text{ cal}$$

Si se superponen en la misma gráfica los dos posibles procesos, se observa un punto de intersección entre dos curvas. Dicha intersección determina un punto en que la temperatura de

el calor cedido por el vapor proviene de la condensación de una masa m_v de vapor, o sea:

$$m_v \cdot \lambda_v = 18550 \text{ cal} \Rightarrow m_v = 34 \text{ g}$$

que es la cantidad de vapor que se ha condensado. Luego, en el estado final se tienen 166 g de vapor con 134 g de líquido (34 g de vapor condensado y 100 g de hielo fundido) en equilibrio a 100°C .

2. Correcciones para calorímetros reales.

Hasta aquí se ha tratado con calorímetros ideales. El *calorímetro real* difiere del ideal en los siguientes puntos:

- Intercambia calor con su contenido siendo su capacidad calorífica, en general, desconocida.
- Intercambia calor con el medio.
- Los fenómenos que se producen en su interior no son instantáneos.

2.1 Corrección para el intercambio de calor entre el calorímetro y su contenido

La corrección de este punto se realiza considerando, en lugar del calorímetro real, uno ideal con una masa extra π de agua que produzca el mismo efecto de intercambio de calor con su contenido que el calorímetro real. Dicha cantidad π recibe el nombre de *equivalente en agua del calorímetro*. Por lo tanto se define al equivalente en agua del calorímetro como la masa de agua cuya capacidad calorífica es igual a la del calorímetro, es decir:

$$\pi \cdot c_{\text{agua}} = m_c \cdot c_c$$

Más adelante se analizará cómo solucionar la no adiabaticidad.

Ejemplo 5:

- En un calorímetro cuyo equivalente en agua es 20g, se tienen 1000g de agua a 20°C . Se introducen 250 g de plomo a 100°C . Hallar la temperatura final de la mezcla.

En este problema el calorímetro no se supone ideal. En los casos en que intervenga el calorímetro, ya sea cediendo o absorbiendo calor, se supondrá que inicialmente hay equilibrio térmico entre el calorímetro y su contenido. En este caso, como el punto de vaporización del agua es 100°C , y como el plomo no puede ceder energía sin disminuir su temperatura inicial que es 100°C , resulta que la temperatura final t_f estará entre 20°C y 100°C .

El conjunto calorímetro y agua se calentará desde 20°C hasta t_f absorbiendo una cantidad de calor:

$$Q_1 = m_a c_a (t_f - 20^\circ \text{C}) + m_c c_c (t_f - 20^\circ \text{C})$$

$$Q_1 = \left(m_a + m_c \frac{c_c}{c_a} \right) (t_f - 20^\circ \text{C})$$

De esta manera se puede suponer que el calorímetro es ideal, pero con una masa de agua ficticia igual a :

$$m_a + m_c \frac{c_c}{c_a}$$

El término $m_c \frac{c_c}{c_a}$ en que debe suponerse incrementada la masa de agua a fin se considerar un comportamiento ideal del calorímetro, es, como ya se dijo anteriormente, el equivalente en agua del calorímetro. Se mide en unidades de masa. En este caso es: $\pi = m_c \frac{c_c}{c_a} = 20 \text{ g}$ y entonces,

reemplazando: $Q_1 = 1020 \text{ g} \cdot 1 \frac{\text{cal}}{\text{g}^\circ \text{C}} \cdot (t_f - 20^\circ \text{C})$.

El calor que cede el plomo para disminuir su temperatura hasta t_f es:

$$Q_2 = m_p c_p (100^\circ \text{C} - t_f), \text{ con } c_p = 0.031 \text{ cal/g}^\circ \text{C}$$

Igualando $|Q_1|$ y $|Q_2|$ se obtiene la temperatura final de la mezcla que es $20,6^\circ \text{C}$.

Un problema que se presenta a menudo consiste en calcular el calor específico a presión constante de una sustancia de masa m utilizando un calorímetro de agua.

Para ello, se calienta una muestra de la sustancia de la que se quiere medir el calor específico hasta una temperatura conocida; se agita el agua del calorímetro y se mide su temperatura. Se introduce entonces rápidamente la muestra en el calorímetro, se agita nuevamente el agua y se lee la temperatura. Si no hay pérdidas de calor durante el experimento, el calor cedido por la muestra al enfriarse ha de ser igual al calor ganado por el agua y el calorímetro.

Sean m , a y c los subíndices que corresponden, respectivamente, a la muestra, al agua y al calorímetro. Suponiendo que la temperatura inicial de la muestra es t_m , la inicial del agua y del calorímetro es t_i , la final de todo el sistema es t_f y que los calores específicos son constantes, se tendrá:

$$m_m c_m (t_m - t_f) = m_a c_a (t_f - t_i) + m_c c_c (t_f - t_i)$$

{ Calor liberado por la muestra } = { Calor absorbido por el agua } + { Calor absorbido por el calorímetro }

Reemplazando $m_c c_c$ por πc_a , donde π es el equivalente en agua del calorímetro, se tiene entonces:

$$c_m = \frac{(m_a + \pi) \cdot (t_f - t_i)}{m_m \cdot (t_m - t_f)} \cdot c_a$$

Este método para medir el calor específico, llamado método de las mezclas, conduce sólo a la determinación del calor específico medio en el intervalo (más bien amplio) de temperatura comprendido entre t_m y t_f . Esta magnitud es útil como dato técnico, pero es de escaso valor para el físico moderno, el cual precisa disponer de muchos valores del calor específico a distintas temperaturas desde las proximidades del cero absoluto hasta el punto de fusión.

La variación con la temperatura del calor específico o del calor específico molar proporciona el método más directo e inmediato para interpretar la energía de las partículas que constituyen la materia.

2.2 Corrección al intercambio de calor con el medio y la no instantaneidad.

En la práctica la medición de calor específico presenta algunos problemas que requieren ciertos cuidados debido fundamentalmente a las dos causas antes mencionadas:

- a) No adiabaticidad
- b) No instantaneidad.

A continuación, se presentará la manera de determinar las temperaturas t_f y t_i y minimizar el error introducido al no considerar intercambio de calor con el medio.

En condiciones ideales la curva temperatura-tiempo tendrá la forma que se muestra en la figura 4.

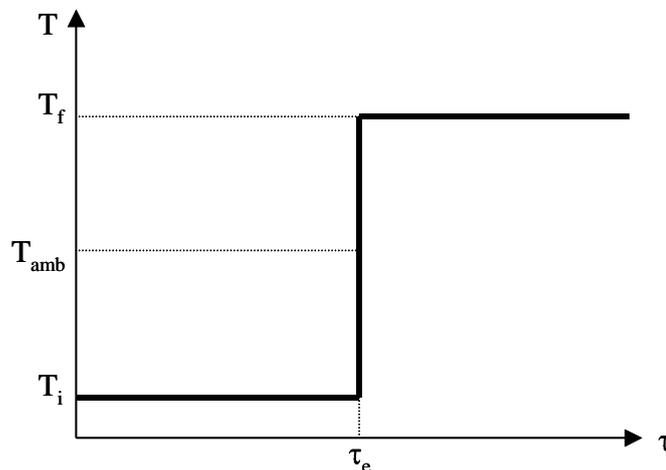


Figura 4

Si, en cambio, el sistema no es adiabático, aún manteniendo instantaneidad en alcanzar el equilibrio, la curva tendrá una forma como la mostrada en la figura 5.

En este caso se considera que la temperatura inicial del calorímetro está unos grados por debajo de la temperatura ambiente y que el sistema, luego de introducido el cuerpo caliente, alcanza una temperatura mayor que la ambiente.

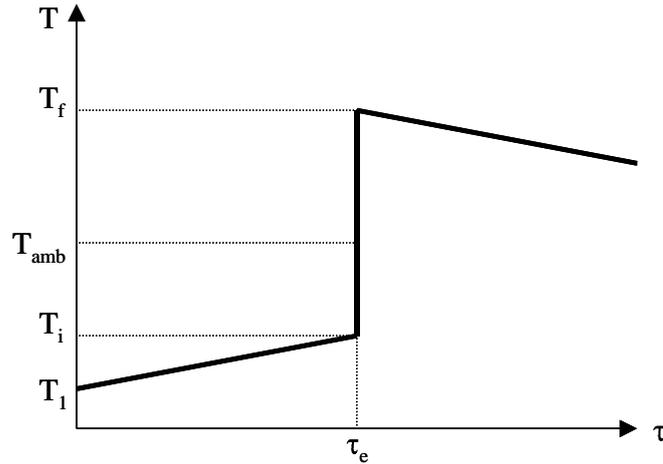


Figura 5

Al comienzo de la experiencia se producirá un aumento de la temperatura del sistema más o menos lento según sea la aislación térmica del calorímetro. Al arrojar la muestra caliente en el calorímetro, en el instante τ_e , se producirá un ascenso brusco de la temperatura (instantáneo). Si la temperatura alcanzada es mayor que la temperatura ambiente, al final de la experiencia se producirá una disminución de la temperatura del sistema más o menos lenta según sea la aislación térmica del calorímetro.

En este caso, si bien se tiene un error por no considerar el intercambio de calor con el medio, la determinación de las temperaturas t_f y t_i no presenta ambigüedades.

El intercambio de calor entre el calorímetro y el medio, se realiza por conducción, por convección y por radiación. Así:

$$\dot{Q} \propto \alpha \frac{\partial T}{\partial x} + \beta(T_{amb} - T) + \gamma(T_{amb}^4 - T^4)$$

Para pequeñas diferencias de temperatura esta fórmula puede aproximarse por:

$$\dot{Q} \propto \alpha(T_{amb} - T) + \beta(T_{amb} - T) + \gamma'(T_{amb} - T)$$

por lo tanto:

$$\dot{Q} \propto (T_{amb} - T) \Rightarrow Q \propto \int (T_{amb} - T) \partial \tau$$

Puede notarse entonces que el calor intercambiado entre el medioambiente y el calorímetro es proporcional al área sombreada en la figura 6.

se produjeran de manera instantánea. La parte AB de la curva representa la marcha antes, la parte BC, durante y la parte CD, luego del experimento. El intercambio de calor entre el calorímetro y el medio se produce en los tres períodos (también **durante** el experimento) por lo que no puede ya aplicarse la conservación de la energía. Por ello debe tomarse una precaución adicional para minimizar este efecto:

- Comenzar con el calorímetro y el agua a una temperatura varios grados por debajo de la temperatura ambiente.
- Hacer un cálculo estimativo de la cantidad de agua que debe colocarse dentro del calorímetro para alcanzar una temperatura final de unos grados por encima de la temperatura ambiente.
- Se minimizará el efecto de no adiabaticidad cuando las áreas sombreadas en la figura 8 (proporcionales al calor absorbido por el calorímetro y al calor cedido por el mismo) sean iguales (ver la figura 8).

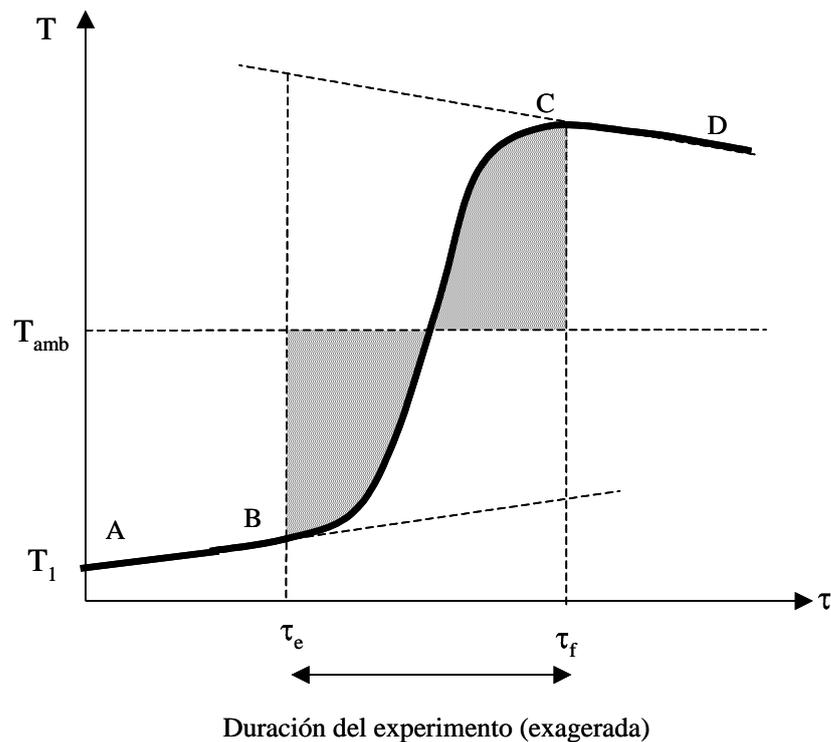


Figura 8