

CALORIMETRÍA

CONCEPTO DE CALOR Y TEMPERATURA

Antiguamente, La idea que se tenía del calor era algo que pasaba de un cuerpo a otro. Incluso se pensó que el calor era un fluido especial, y se le bautizó con el nombre de calórico.

Con posterioridad, el problema de la compresión del concepto de calor lo ha resuelto la Teoría Cinético – Molecular. Esta teoría nos dice que las moléculas que forman un cuerpo poseen un movimiento de agitación desordenado, de manera que cuando se comunica calor a un cuerpo, lo que se hace realmente es comunicar energía a las moléculas que lo forman.

Así pues, esta teoría es una forma de valorar el nivel de agitación molecular y térmica que está ligado a la energía media que poseen las moléculas en su movimiento desordenado. La temperatura también es una magnitud que tiene un sentido estadístico, aplicable sólo a conjuntos muy numerosos de moléculas.

En resumen, la suma de las energías de las moléculas en su agitación desordenada constituye una energía interna que poseen los cuerpos. Por otro lado, el valor medio de la energía individual de las moléculas en esta agitación determina la temperatura, y la parte de esta energía que pasa de un cuerpo a otro en virtud de la diferencia de temperatura es lo que se conoce como energía calorífica. De ahí que se pueda afirmar que el calor es energía en tránsito.

PROPIEDADES TERMOMÉTRICAS

Una propiedad física que varíe con la temperatura se llama termométrica. Por lo general, son muchas las propiedades que cambian al variar la temperatura, por ejemplo, dilatación, presión, color, conductividad eléctrica,...

Estas variaciones de las propiedades de la materia son las que se aprovechan para medir la temperatura, por tanto no se conoce ningún método directo para medirla.

Podemos decir que un termómetro no es más que un instrumento que mide de alguna manera la temperatura de un cuerpo adquiriendo la temperatura de éste.

Las propiedades termométricas deben cumplir una serie de condiciones:

- **INVARIANZA:** Los valores de las propiedades termométricas sólo deben ser función de la temperatura.
- **UNIFORMIDAD:** Debe existir una relación biunívoca entre el valor de la propiedad termométrica y el valor asignado a la temperatura.
- **EQUILIBRIO:** El termómetro utilizado debe ser de tamaño reducido para no perturbar significativamente el sistema a medir.
- **REPRODUCIBILIDAD:** Distintos termómetros que empleen la misma propiedad termométrica y en las mismas condiciones, deberán indicar la misma temperatura.
- **AMPLITUD:** El intervalo de utilización de un termómetro ha de ser lo más amplio posible.

ESCALAS DE TEMPERATURA

Como la temperatura es el nivel de agitación molecular, cabe pensar que exista un nivel de agitación molecular nulo, que en ese caso habría de coincidir con el cero absoluto y a partir de ahí empezar a construir las escalas termométricas.

Debido a los múltiples casos que se pueden presentar en función de las distintas unidades termométricas, se ha fijado como valor de referencia 273,15 °K.

T^a °K T^a °C T^a °F

	373,15	100	212	1 °C = 1 °K			
			100		100	180	
	H2O		273,15	1 °K = 1'8 °F	0	32	
		273,15	273,15		491,5		
Abs		0	-273,15		-459,5		

- Paso de grados Celsius a Fahrenheit:

TF = 1,8.TC + 32			
TC =	TF - 32		
		1,8	
	TK = TF - 32		+ 273,15
		1,8	

DILATACIÓN DE SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

Salvo pocas excepciones, el volumen de los cuerpos aumenta al elevarse su temperatura cuando permanece constante la presión ejercida sobre ellos. A nivel microscópico, la dilatación de los sólidos sugiere un aumento en la separación media entre átomos y moléculas, y así, experimentalmente se ha demostrado que los cuerpos sufren un aumento de sus dimensiones que es proporcional al aumento de la temperatura.

Así podemos hablar de dilataciones lineales, superficiales y volumétricas:

- DILATACIÓN LINEAL:

l	= a . t a =	1	.	dl	
l				l	dt
como l = lf - lo		a " coeficiente de dilatación lineal			
lf - lo	= a . t	lf = lo (1 + a . t)			
lo					

- DILATACIÓN SUPERFICIAL:

$$S_f = S_o (1 + 2.a. t)$$

- DILATACIÓN VOLUMÉTRICA:

$$V_f = V_o (1 + 3a. t) \quad 3a = \text{" coeficiente de dilatación volumétrica}$$

DILATACIÓN DE LÍQUIDOS

Siempre se mide la dilatación volumétrica y el coeficiente de dilatación volumétrica, β , es del orden de 1.000 veces mayor que en sólidos. El coeficiente de dilatación del mercurio es $\beta = 1,622 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Entre 0 y 4 °C, β es negativo para el agua, ya que se contrae al calentarse (volumen mínimo y densidad máxima).

CANTIDAD DE CALOR. CALOR ESPECÍFICO.

La unidad de calor en el S.I. es la caloría y está definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de 1 gramo de agua de 14,5° a 15,5°. En unidades de trabajo, una caloría equivale a 4,18 Julios.

También se utiliza en la industria la frigoría, que corresponde al desprendimiento de una kilocaloría. La thermia es la cantidad de calor necesaria para elevar un grado la temperatura de una tonelada de agua. Equivale a un millón de calorías.

El calor específico de una sustancia se define como la cantidad calorífica referida a la unidad de masa:

$$C_e = \frac{1}{m} \cdot \frac{dQ}{dt}$$

$$m \cdot C_e \cdot dt = dQ$$

Los calores específicos de sólidos y líquidos están generalmente entre el intervalo $C = 0,03 - 0,5 \text{ cal/gr.}^\circ\text{K}$

- $\text{CH}_2\text{O} = 1 \text{ cal/gr.}^\circ\text{K}$
- Chielo = $0,5 \text{ cal/gr.}^\circ\text{K}$

CALOR LATENTE. CALOR DE REACCIÓN.

Cuando se produce una entrada o salida de calor en un sistema, éste no siempre experimenta un aumento o una disminución de temperatura, sino que en ocasiones lo que experimenta el cuerpo o sustancia es un cambio de estado. Así, el calor necesario para producir un cambio de estado de una masa, ya sea sólida, líquida o gaseosa, es una cantidad fija y determinada.

En caso de producirse el fenómeno inverso, esa cantidad de calor es la misma y es devuelta por parte de esa masa. A esta cantidad de calor se le llama calor latente de transformación y se define como el cociente entre la cantidad de calor suministrado y la porción de masa de la sustancia que pasa de un estado a otro.

$$L = \frac{dQ}{dm} = \frac{Q}{m}$$

En una reacción química también se absorbe o se desprende una cierta cantidad de calor por cada mol de sustancia que reacciona y, de forma análoga al anterior, se define el calor de reacción como el cociente entre la cantidad de calor suministrado y el número de moles:

$$q = \frac{Q}{n}$$

Si se trata de una combustión, hablaremos de calor de combustión del combustible.

MEDIDAS CALORIMÉTRICAS

En muchos casos se precisa medir cantidades de calor, por ejemplo, para determinar el calor específico, el calor latente, ... Las medidas caloríficas se basan en tener en cuenta diversas consideraciones tales como, por

ejemplo, si los cuerpos intercambian únicamente energía calorífica esto supondrá que la cantidad de calor que pierde uno será exactamente la cantidad de calor que gana el otro.

Otra de las consideraciones es que si no hay producción o absorción de trabajo, la cantidad de calor que absorbe un cuerpo para aumentar su temperatura la devuelve íntegramente si se enfría de nuevo a su temperatura inicial.

MÉTODOS DE MEDIDAS CALORIMÉTRICAS

MÉTODO DE LAS MEZCLAS.

Se basa en que si se mezclan dos cuerpos a diferente temperatura en un recipiente llamado calorímetro, el intercambio de calor da como resultado que la mezcla adquiere una temperatura final y uniforme de manera que se satisface la expresión:

$$m_2 \cdot c_2 \cdot (t_2 - t) = m_1 \cdot c_1 \cdot (t - t_1) \quad t_2 > t_1$$

En la práctica hay que tener en cuenta que también interviene el calor ganado o perdido por el calorímetro, por el termómetro, el agitador, ... y si todos estos cuerpos estaban inicialmente a una temperatura (t_1), para alcanzar la temperatura final del equilibrio (t) habrán absorbido una cierta cantidad de calor (Q), de manera que considerando el calor absorbido por el calorímetro, la expresión será:

$$Q_2 = Q_1 + Q$$

$$m_2 \cdot c_2 \cdot (t_2 - t) = m_1 \cdot c_1 \cdot (t - t_1) + \cdot (t - t_2)$$

Al valor se le llama el equivalente en agua de ese calorímetro y en la práctica es como si la masa m_1 estuviera incrementada en la cantidad .