CALOR.

Calorimetría. Cambios de estado.

El **calor** es la energía que se transfiere de un objeto a otro debido a una diferencia de temperaturas. En el siglo XVII, Galileo, Newton y otros científicos apoyaban la teoría de los atomistas griegos, los cuales consideraban el calor como una manifestación del movimiento molecular. En la siguiente centuria, se descubrieron métodos para realizar medidas cuantitativas de la cantidad de calor que entra o sale de un cuerpo y se encontró que, cuando dos cuerpos se hallan en contacto térmico, la cantidad de calor que sale de un cuerpo es igual a la cantidad de calor que entra en el otro. Este descubrimiento condujo al desarrollo de una teoría aparentemente fructífera en la que se consideraba el calor como una sustancia material fluida, invisible y sin peso; esta sustancia que se llamó **calórico**, no podía ser creada ni destruida, pero sí transferida de un cuerpo a otro.

La teoría del calórico sobre el calor servía bien para describir la transferencia de calor, pero se descartó al observar que el calórico se creaba por fricción y no había una desaparición correspondiente de calórico en ningún otro sitio. En otras palabras, se demostró como falso el principio de la conservación del calórico, que era el fundamento experimental de esta teoría.

Las primeras observaciones experimentales que demuestran la no conservación del calórico fueron realizadas por Benjamín Thompson, a finales del siglo XVIII. Thompson, científico americano de nacimiento, emigró a Europa durante la guerra que llevó a la creación de los Estados Unidos, debido a que simpatizaba con los tory. Después de su designación como director del Arsenal de Baviera se le dio el título de Conde de Rumford. Mientras observaba que barrenaban un cañón de artillería en Munich, Thompson notó la gran cantidad de calor generada por la herramienta. El agua usada para el enfriamiento tenía que ser cambiada continuamente, ya que hervía durante el proceso. Con base en la teoría del calórico, razonó que la capacitancia de las limaduras del metal para retener el calórico debería disminuir a medida que disminuían de tamaño. Por lo tanto se cedía calórico al agua calentándola hasta la ebullición. Para su sorpresa, Thompson descubrió que aún cuando la broca no estuviese lo suficientemente afilada como para cortar el metal, el agua seguía evaporándose en tanto la broca giraba. Aparentemente el calórico se producía simplemente por fricción y podía producirse interminablemente. Por esta razón, Thompson rechazó la teoría del calórico y sugirió que el calor no es una sustancia sino alguna forma de movimiento que se transfiere de la herramienta barrenadora al agua. En otro experimento demostró que el calor generado por la fricción era proporcional al trabajo mecánico realizado por la barrena.

La teoría del calórico sobre el calor continuó siendo prestigiosa incluso cuarenta años después de realizado el trabajo de Thompson, pero fue gradualmente cayendo en desuso a medida que eran observados más ejemplos de la no conservación del calor. Hasta 1840 no floreció la **teoría mecánica moderna** del calor. Desde este punto de vista, el calor es

la energía que se transfiere de un cuerpo a otro debido a una diferencia de temperaturas. Antes de este período, los temas del calor y de la mecánica se consideraban como dos ramas distintas de la ciencia y la ley de conservación de la energía parecía un resultado un tanto especializado, utilizado para describir ciertas clases de sistemas mecánicos. Después que se demostró que las dos disciplinas están íntimamente relacionadas, surgió la ley de Conservación de la Energía como una ley universal de la naturaleza. Desde este nuevo punto de vista, el calor se trató como otra forma de energía que se puede transformar en energía mecánica. Los experimentos realizados por James Joule (1818-1889) y otros en este período, demostraron que siempre que un sistema gane o pierda calor durante cierto proceso, la ganancia o pérdida puede ser explicada por una cantidad equivalente de trabajo mecánico realizado sobre el sistema. Joule demostró que la aparición o desaparición de una cantidad dada de calor va siempre acompañada de la desaparición o aparición de una cantidad equivalente de energía mecánica (en su honor se dio su nombre a la unidad de energía en el sistema internacional). Estos experimentos demostraron que ni el calor ni la energía mecánica se conservan independientemente, pero que la energía mecánica perdida iguala al calor producido. Lo que se conserva es el total de la energía mecánica y la energía térmica. Por consiguiente, al ampliarse el concepto de energía para incluir al calor como una forma de ésta, se extendió la ley de conservación de la Energía.

Calor y Energía Térmica.

Se debe distinguir con claridad entre los conceptos de calor y energía térmica de una sustancia. La palabra **calor** sólo se debe usar cuando se describe la energía que se transfiere de un lugar a otro. Es decir, el flujo de calor es una transferencia de energía que se lleva a cabo como una consecuencia de las diferencias de temperatura únicamente.

Por otro lado, la energía térmica es la energía que tiene una sustancia debido a su temperatura.

El calor fluye, mientras que la energía térmica puede o no hacerlo. Una vez que se ha transferido calor a un cuerpo o sustancia, deja de ser calor y se convierte en energía térmica.

En el caso de cuerpos o sustancias en contacto térmico, el calor fluye de la sustancia de mayor temperatura hacia la que se encuentra a menor temperatura, pero no necesariamente de una sustancia con más energía térmica hacia una con menor energía térmica. Hay más energía térmica en un tazón de agua caliente que en un clavo al rojo; si el clavo se sumerge en el agua, el calor no fluirá del agua caliente hacia el clavo, sino del clavo caliente hacia el agua relativamente más fría. El calor nunca fluye por sí mismo de un cuerpo frío hacia uno caliente.

Cuánto calor fluye, depende no sólo de la diferencia de temperatura entre las sustancias sino también de la cantidad de materia. Por ejemplo, un barril lleno de agua caliente transferirá más calor a una sustancia fría que una taza llena de agua a la misma temperatura. Hay más energía térmica en la mayor cantidad de agua.

Cantidad de Calor.

Un cuerpo no contiene calor; contiene energía térmica. El calor es la energía térmica que se transfiere de un cuerpo a otro en virtud de una diferencia de temperatura. Antes de que se entendiera que el calor es una forma de energía, los científicos definieron el calor en términos de los cambios en la temperatura que éste produce en un cuerpo. La unidad

de calor se define como el calor necesario para producir algún cambio estándar acordado. La unidad más comúnmente empleada para medir el calor es la **caloría**.

Una **caloría** (cal) es la cantidad de calor que se requiere para cambiar la temperatura de un gramo de agua en un grado Celsius (más específicamente , de 14,5 y 15,5 °C).

Otra unidad de calor común es la kilocaloría, la cual corresponde a 1000 calorías (la energía que se requiere para calentar un kilogramo de agua de 14,5°C a 15,5°C . La Caloría , con **C** mayúscula usada en la descripción del contenido de energía en los alimentos en realidad es una kilocaloría. La unidad de calor en el sistema inglés es la Unidad Térmica Británica (BTU) definida como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de una libra de agua de 63°F a 64 °F.

Dado que actualmente se reconoce el calor como una forma de energía, los científicos están adoptando la unidad de energía del SI , para el calor, es decir , el **joule (J)**.

Algunas de las conversiones útiles entre las unidades de calor más utilizadas son las siguientes :

$$\begin{aligned} 1 \text{ cal} &= 4,186 \text{ J} &= 3,968 \times 10^{-3} \text{ BTU} \\ 1 \text{ J} &= 0,2389 \text{ cal} &= 9,478 \times 10^{-4} \text{ BTU} \\ 1 \text{ BTU} &= 1055 \text{ J} &= 252 \text{ cal} \end{aligned}$$

Calor específico.

¿Han observado que algunos alimentos se conservan calientes más tiempo que otros? El relleno de un “pay” de manzana, caliente puede quemarnos la lengua, mientras que la corteza no, incluso recién sacado del horno. Y la cubierta de aluminio de algunos alimentos puede ser retirada con los dedos desnudos tan pronto como se le retira del horno. Un trozo de pan tostado puede ser comido con facilidad unos cuantos segundos después de salir del tostador, pero debemos esperar algunos minutos antes de poder comer sopa procedente de una cocina no más caliente que el tostador . es obvio que diferentes sustancias tienen diferentes capacidades para almacenar energía térmica. Si se calienta un cubo de agua en una cocina, podría encontrarse que requiere unos 15 minutos para pasar de la temperatura ambiente a la de ebullición . Pero si se colocara una masa igual de hierro sobre la misma llama, se encontraría que pasa por el mismo intervalo de temperatura en sólo unos dos minutos .. Para la plata , el tiempo sería menos de un minuto.. Se observa que materiales diferentes requieren cantidades diferentes de calor para elevar la temperatura de una masa dada del material a un número específico de grados.. Los diferentes materiales absorben energía en diferentes formas. La energía puede incrementar el movimiento de vibración oscilatoria, lo cual incrementará la temperatura, o puede convertirse en energía potencial, lo cual incrementará los estados de vibración y rotación internos en el seno de las moléculas, sin que haya incremento de temperatura. Por lo general existe una combinación de ambos casos.

Un gramo de agua requiere una caloría de energía para elevar su temperatura en 1°C (entre 14,5 y 15,5,°C). Se requiere aproximadamente sólo un octavo de esa energía para elevar la temperatura de un gramo de hierro en esa misma cantidad. El agua absorbe más calor que el hierro. Se dice que el hierro tiene menor **calor específico** (algunas veces denominado capacidad calorífica específica) que el agua.

El calor específico , c , de cualquier sustancia se define como la cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de una unidad de masa de la sustancia en una grado de temperatura.

Podemos escribir su definición mediante una ecuación.

Cuando una cantidad de calor Q fluye hacia una sustancia de masa m , su temperatura aumentará una cantidad Δt

$$c = \frac{Q}{m \Delta t}$$

A partir de esta definición se ve que al agregar Q unidades de calor a una masa m de una sustancia, le producen un cambio en la temperatura, Δt . entonces

$$Q = m c \Delta t$$

Las unidades de C son $\frac{\text{cal}}{\text{gr } ^\circ\text{C}}$ o $\frac{\text{Kcal}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}}$.

En el sistema inglés : $\frac{\text{BTU}}{\text{lb } ^\circ\text{F}}$

Calores específicos de algunas sustancias:

Sustancia	$c \left(\frac{\text{cal}}{\text{gr } ^\circ\text{C}} \right)$	$c \left(\frac{\text{J}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}} \right)$
Agua	1	4186
Cuerpo Humano	0,83	3474
Etanol	0,58	2429
Parafina	0,51	2135
Hielo	0,5	2093
Vapor	0,5	2093
Latón	0,092	385
Aluminio	0,215	900
Vidrio	0,1 –0,2	418-837
Hierro	0,11	460
Cobre	0,093	389
Mercurio	0,033	138
Plomo	0,031	130
Plata	0,056	234
Oro	0,107	448

Por ejemplo, la energía calorífica requerida para elevar la temperatura de 0,5 Kg de agua en 3°C es igual a $Q = 500 \text{ gr} \times 1 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C} \times 3^\circ\text{C} = 1500 \text{ cal}$ o

$$Q = 0,5 \text{ Kg} \times 4186 \text{ J/kg } ^\circ\text{C} \times 3^\circ\text{C} = 6279 \text{ J}$$

Obsérvese que cuando se **agrega** calor a la sustancia Q y Δt son ambos positivos y la temperatura **aumenta**. Cuando se **quita** calor de la sustancia, Q y Δt son ambos negativos y la temperatura **disminuye**.

Se puede observar en las tablas de valores que el calor específico del agua es considerablemente mayor que el de las demás sustancias. Por ejemplo, es más de diez veces superior que el del cobre. Debido a esta capacidad térmica tan grande, el agua es un material excelente para almacenar energía térmica, como en un sistema de energía solar. También es un excelente refrigerante. Una gran masa de agua, como un lago o un océano tiene a moderar las variaciones de temperatura en sus cercanías porque puede absorber o ceder grandes cantidades de energía térmica experimentando sólo cambios de temperatura pequeños.

Como el calor específico del agua es prácticamente constante en un intervalo de temperatura muy grande, puede medirse de forma conveniente el calor específico de un cuerpo calentándolo previamente a una cierta temperatura fácilmente medible; luego se le coloca dentro de un baño de agua de masa y temperatura conocidas y se mide la temperatura de equilibrio final. Si el sistema está aislado térmicamente en su totalidad de su entorno, el calor que sale del cuerpo tiene que ser igual al calor que entra en el agua y en el recipiente. Este procedimiento se denomina **Calorimetría** y el recipiente aislado que contiene el agua, **calorímetro**.

Ahora, supongamos que un bloque de aluminio ($c = 0,21$) calentado a t_1 °C se coloca en un recipiente de cobre, parcialmente lleno con agua a la temperatura t_2 °C. Suponemos que el recipiente está aislado térmicamente del ambiente. Por experiencia se sabe que después de cierto tiempo, el bloque de aluminio, el recipiente de cobre y el agua, alcanzarán la misma temperatura t_f . El equilibrio térmico se establece entre esas sustancias en contacto térmico, por la transferencia de energía, en este caso de calor. Para calcular la temperatura de equilibrio se recurre al principio de conservación de la Energía. Como no se efectúa trabajo mecánico hay que mantener la energía térmica total

Por lo tanto se puede escribir:

Ganancia de Calor(por una parte del sistema)= **Pérdida de Calor**(por otra parte del sistema)

Esta ecuación de Conservación de la Energía se puede escribir en términos de masas, calores específicos y diferencias de temperatura de los diversos componentes, usando

$$Q = m c \Delta t$$

Para el ejemplo dado, el bloque caliente de aluminio se enfría desde t_2 hasta t_f cuando el agua y el recipiente de cobre se calientan desde t_1 hasta t_f .

Gana Calor : el recipiente de cobre y el agua y aumentan su temperatura de t_1 hasta t_f

Pierde calor : el aluminio al enfriarse desde t_2 hasta t_f .

Calor Ganado = **Calor Perdido** , o lo que es lo mismo

$$\begin{aligned} \Delta Q &= 0 \\ m_{Cu} c_{Cu} (t_f - t_1) + m_a c_a (t_f - t_1) &= m_{Al} c_{Al} (t_f - t_2) \end{aligned}$$

Principio de las mezclas de Regnault (aplicación directa del Principio de Conservación de la Energía)

Al mezclar objetos de distinta temperatura, que no reaccionan químicamente entre sí, la mezcla adquiere una temperatura común comprendida entre la del objeto más frío y la del más caliente, y el calor cedido por el objeto caliente es igual al calor absorbido por el objeto frío. Aplicando este principio podemos determinar tanto calores específicos de distintos materiales como temperaturas y masas.

Ejemplo (por resolver)

600 gr de perdigones de plomo se calientan a 100°C y se colocan en un recipiente de aluminio de 200 gr de masa , que contiene 500 gr de agua inicialmente a $17,3^{\circ}\text{C}$. el calor específico del aluminio del recipiente es $900\text{ J / Kg }^{\circ}\text{C}$. la temperatura final del sistema es 20°C ¿ cuál es el calor específico del plomo?

(resp: $128\text{ J / Kg }^{\circ}\text{C}$)

Cambios de Estado o Cambios de Fase

Cuando se suministra calor a un cuerpo a presión constante, generalmente el resultado es un incremento de la temperatura del cuerpo. Sin embargo , a veces un objeto puede absorber grandes cantidades de calor sin variar su temperatura. Esto ocurre durante un cambio de estado o cambio de fase, es decir cuando la condición física de una sustancia está variando de una forma a otra. Algunos cambios comunes de fase son :

Fusión , que es el paso de sólido a líquido ,

Vaporización, paso de líquido a vapor

Sublimación, paso de un sólido directamente a gas (como en la vaporización de la naftalina o del dióxido de carbono sólido, frecuentemente llamado hielo seco.

Estos cambios de estado suceden cuando se suministra calor a un cuerpo, es decir , por absorción de calor.

También hay cambios de estado cuando se quita calor a un cuerpo:

Condensación : paso de vapor a líquido,

Solidificación : paso de líquido a sólido.

Existen también otros cambios de estado como sucede al cambiar un sólido de una forma cristalina a otra.

Estos fenómenos se entienden muy bien en función de la teoría molecular. Un aumento de temperatura de una sustancia refleja el hecho de que se ha incrementado la energía cinética de sus moléculas. Cuando una sustancia pasa de la forma líquida a la gaseosa, sus moléculas que estaban muy juntas en el líquido, se mueven alejándose unas de otras. Esto exige que se efectúe trabajo contra la fuerza de cohesión entre las moléculas; es decir , debe suministrarse energía a las moléculas para que se separen. Esta energía pasa a aumentar la energía potencial de las moléculas que a incrementar su energía cinética. Por consiguiente , la temperatura de la sustancia, que es una medida de la energía cinética media de sus moléculas , no varía.

En una sustancia pura, un cambio de fase a una presión determinada tiene lugar sólo a una **temperatura determinada** . Esta temperatura es el **punto normal de ...cambio de estado** (fusión, vaporización ,condensación , etc) y se mantiene durante todo el proceso de cambio de estado. Por ejemplo, el agua pura , a una presión de 1 atm, pasa de sólido a líquido a 0°C y de líquido a vapor a 100 °C . La primera temperatura es el **punto de fusión** normal del agua y la segunda, el **punto de ebullición** normal del agua.

Se necesita una cantidad específica de energía térmica para el cambio de fase de una cantidad determinada de sustancia. El calor requerido es proporcional a la masa de la misma, de forma que el calor necesario para cambiar de fase una masa m de cierta sustancia está dada por

$$Q = m L$$

en donde L se llama **calor latente** (calor escondido) de la sustancia y depende de la naturaleza del cambio de estado, así como de las propiedades de la sustancia. El calor de fusión L_f se utiliza cuando el cambio de estado es de sólido a líquido y el calor de vaporización, L_v , es el calor latente correspondiente al cambio de estado de líquido a gas. (cuando se enfría una gas, regresa finalmente a la fase líquida, o se condensa. El calor que se libera por unidad de masa se llama calor de condensación el cual es igual al calor de vaporización. Del mismo modo, cuando un líquido se enfría se solidifica , y el calor de solidificación es igual al calor de fusión).

Consideremos de nuevo el cambio de fase de líquido a gas. Las moléculas en el líquido están más juntas y las fuerzas entre ellas son más fuertes que en un gas, donde las moléculas se encuentran más separadas. Por lo tanto en un líquido se debe hacer trabajo sobre las fuerzas de cohesión entre las moléculas para separarlas. El calor de vaporización es la cantidad de energía que se debe agregar al líquido para lograr esto.

De manera similar, en el punto de fusión de un sólido imaginemos que la amplitud de vibración de los átomos respecto de su posición de equilibrio llega a ser lo suficientemente grande como para vencer las fuerzas de atracción que mantienen a los átomos en sus posiciones fijas. La energía térmica que se requiere para fundir por completo cierta masa de un sólido es igual al trabajo que se requiere para romper las ligaduras y transformar a la masa de una fase (estado) ordenada de sólido a una fase desordenada de líquido.

Debido a que la distancia media entre los átomos en la fase gaseosa es más grande que en la fase líquida o sólida, se puede esperar que se requiera más trabajo para vaporizar una masa de una sustancia que para fundirla. Por lo tanto no es sorprendente que el calor de vaporización sea mucho mayor que el calor de fusión para una sustancia dada..

Por ejemplo, el calor de fusión del agua a presión atmosférica normal , es 80 cal / gr (u 80 Kcal / Kg o lo que es lo mismo $3,33 \times 10^5$ J/Kg) y el calor latente de vaporización del agua es 540 cal/gr.

Ejemplo : ¿cuánto calor es necesario suministrar para calentar a presión atmosférica 1 Kg de hielo a -20 °C hasta que todo el hielo se convierta en vapor?

Sol : Suponiendo que el calor específico del hielo es constante e igual a 0,5 Kcal/Kg °C (2,1 KJ/Kg) se calcula el calor necesario para elevar la temperatura del hielo de -20 °C a 0 °C (Q_1)

$$Q_1 = m c \Delta t = 1 \text{ Kg} \times 0,5 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}} \times 20 ^\circ\text{C} = 10 \text{ Kcal} \quad (41860 \text{ J})$$

Q_2 = calor necesario para fundir 1 Kg de hielo = $m L_f$

$$Q_2 = 1 \text{ Kg} \times 80 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 80 \text{ Kcal} \quad (334880 \text{ J})$$

Q_3 = calor necesario para elevar la temperatura del kilogramo de agua obtenido

De 0°C a 10°C

$$Q_3 = m c_a \Delta t = 1 \text{ Kg} \times 1 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg } ^\circ\text{C}} \times 100^\circ\text{C} = 100 \text{ Kcal} = 4186 \text{ J}$$

Q_4 = calor necesario para vaporizar 1 Kg de agua a 100°C

$$Q_4 = m L_v = 1 \text{ Kg} \times 540 \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}} = 540 \text{ Kcal} = 2260440 \text{ J}$$

Y la cantidad total de calor necesario es

$$Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = 730 \text{ Kcal} = 3055740 \text{ J}$$

Nótese que la mayor parte del calor suministrado se ha invertido en el cambio de fase y no en la elevación de su temperatura.

Observación : cuando en un Cambio de Fase la sustancia cede calor el producto $m L$ debe considerarse negativo.