

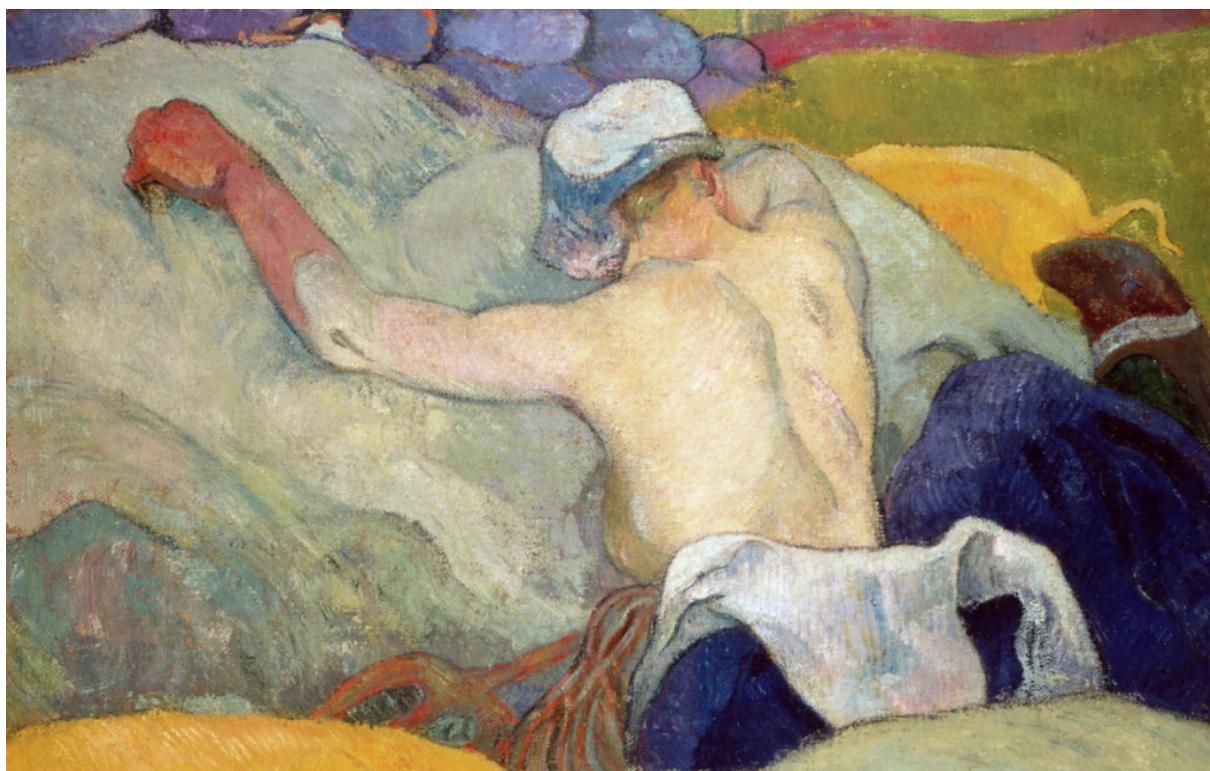
Laboratorio 4: calor específico y calor latente

Física experimental II. Dpto. de Física. Fac. Cs. Exactas. UNLP

25 de septiembre de 2023

Resumen

Vamos a determinar el calor latente de vaporización del nitrógeno a partir de su tasa de evaporación y el calor específico de algunos materiales por calorimetría con nitrógeno y agua.



1

¹“*La Femme aux cochons, en pleine chaleur*”, por Paul Gauguin (sección), 1888 (colección privada). Pintura postimpresionista también conocida como “*dans le foin*”(En el heno), “*In the heat*”, o “Los cerdos”.

1. Así es el calor, o sobre cómo el conocimiento científico es un conjunto de verdades transitorias [1]

1.1. Pierrette Paulze y Lavoisier. El mismo calor [2]

Marie Anne Pierrette Paulze nació en Montbrison, Francia, el 20 de enero de 1758. Su padre era accionista de la impopular *Ferme générale*, una empresa contratista del estado monárquico, encargada del cobro de impuestos. Su madre murió cuando ella tenía tres años por lo que fue enviada a un convento donde fue educada y se distinguió por sus inteligencias. Entre otras cosas, aprendió inglés, latín, dibujo y pintura, llegando a ser una hábil grabadora. Con casi catorce años fue pedida en matrimonio por el Conde de Amerval, que la triplicaba en edad y del que ella opinaba que era “*un tonto, un insensible rústico y un ogro*”. Para evitar el matrimonio, su padre consultó con otro miembro de la empresa si no estaría dispuesto a casarse con su hija. Antoine Lavoisier tenía 28 años, era un noble que trabajaba como economista y se dedicaba a su verdadera pasión, la ciencia, en sus ratos libres. Anne y él se casaron el 16 de diciembre de 1771 (figs. 1 y 2).

Mas allá de su origen forzado, el matrimonio evolucionó rápidamente a una relación de mutuo afecto y cooperación científica. Marie Anne fue la principal colaboradora, traductora e ilustradora de Lavoisier desde su unión hasta la ejecución de este y, luego de esta, la principal protectora y divulgadora de su obra.

Para el sXVIII la teoría dominante para explicar los procesos de calcinación² (lo que hoy llamamos combustión) y corrosión (lo que hoy llamamos oxidación) era la del flogisto. El flogisto era un fluido imponderable³ que estaba presente en todas las sustancias susceptibles de arder. Cuanto más flogisto contenía un material, más fácil y mayor era su combustión. Las llamas se entendían entonces como la manifestación del flogisto saliendo del material que se quemaba, para ser absorbido por el aire circundante. La dupla Pierrette-Lavoisier dedicó buena parte de su tiempo a investigar los fenómenos de combustión, oxidación y la respiración de los seres vivos que ya se sabía estaba relacionada con estos. Como parte de esa investigación Marie Anne se abocó a traducir al francés, analizar y comentar el libro *Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids* (1787) [3] del irlandés Richard Kirwan. Esta traducción y análisis, junto con varias otras realizadas por Madame Lavoisier, fueron de vital importancia para los descubrimientos publicados luego por su esposo.

A partir de varios experimentos en los que demostró que, lejos de perder masa, las sustancias secas se volvían más pesadas luego de la combustión, el matrimonio refutó de manera terminante la teoría del flogisto. Eventualmente Lavoisier publicó su libro “*Sur la combustion en général*” en el que anunció que el aire estaba compuesto por dos gases: el “aire esencial”, fundamental para la combustión y la respiración, y el azote (del griego *αἰωτοῦ*, sin vida), que no servía para ninguna de las dos y se denominaría posteriormente nitrógeno (generador de nitratos).[4] Lavoisier renombró al aire esencial como oxígeno (generador de ácidos) en 1777, porque pensaba erróneamente que el oxígeno era un constituyente de todos los ácidos.[5] En 1783 también le puso el nombre de hidrógeno (generador de agua) a la sustancia hasta entonces conocida como “aire inflamable”.

Como ejemplo elocuente del carácter de Lavoisier, vale mencionar que en 1789, inmediatamente después de la toma de la Bastilla, concibió un juicio paródico a la teoría del flogisto frente a un grupo de invitados

²De “convertir en cal” donde la palabra cal proviene del latín *calx*, piedra caliza de la isla de Creta, y por extensión, ceniza.

³De peso casi nulo. Los fluidos imponderables como el éter, el calórico y la luz también se llamaban incoercibles por la imposibilidad de contenerlos en un recipiente. Surgieron en las teorías como mediadores de interacciones durante los siglos XVI a XVII, en buena parte por la resistencia a abandonar la concepción mecanicista de la naturaleza, en donde siempre se consideraba necesaria la existencia de un medio material que conectara las partes interactuantes de un sistema y, como ya vimos, resultaba incómodo aceptar la presencia del vacío.



Figura 1: Marie Anne Pierrette Paulze (1758 - 1836), conocida como Marie Lavoisier es considerada como "la madre de la química moderna". Realizó gran parte de su trabajo junto a su marido Antoine Lavoisier encargándose de las traducciones al francés y de los grabados técnicos. Luego de la muerte de Lavoisier, dedicó su vida a la preservación y divulgación de la obra conjunta. Inserto: bandera del Reino de Francia.



Figura 2: Antoine-Laurent de Lavoisier (1743-1794) Químico, biólogo y economista francés. Considerado el "padre de la química moderna" por sus estudios sobre la oxidación de los cuerpos, el fenómeno de la respiración animal, el análisis del aire, la ley de conservación de la masa o ley Lomonósov-Lavoisier, la teoría calórica, la combustión y sus estudios sobre la fotosíntesis. Insertos: Escudo de la Universidad de París-La Sorbona (ar. iz.), bandera del Reino de Francia (ab. iz.), emblemas de la *Académie des sciences*, la *Royal Society* y de la *American Philosophical Society* de las que era miembro.

distinguidos. Lavoisier y algunos amigos presidían el Tribunal, y la acusación fue leída por un joven pintón que se presentó bajo el nombre de "Oxígeno" (sutil). Luego, el defensor, un hombre muy viejo y ojoso que caracterizaba a Georg Ernest Stahl, el inventor de la teoría, leyó su apología. El tribunal deliberó y sentenció a la teoría del flogisto a morir quemada, tras de lo cual Pierrette, vestida con la túnica blanca de una sacerdotisa, arrojó ceremonialmente el libro de Stahl a la hoguera. Además de la extravagancia y grandilocuencia que destilan de esta anécdota, Lavoisier se caracterizó por su tendencia a utilizar en su trabajo científico resultados ajenos sin reconocerlo debidamente[6].



Figura 3: Calorímetro de Lavoisier-Laplace. Grabado de Marie Anne Pierrette.

1.2. Estaba esperando que cantes mi canción

Eliminado el flogisto como “sustancia del calor”, Lavoisier introdujo un nuevo fluido imponderable llamado calórico. Como parte de esta investigación, desarrolló uno de los primeros calorímetros *i.e.* un sistema de paredes rígidas y aislado térmicamente de manera de que no intercambie ni trabajo ni calor con el exterior. Como se ve en la figura 3, esto se logra con una serie de recipientes concéntricos separados idealmente por secciones estancas con algún grado de vacío (como en las botellas térmicas hogareñas) o, en su defecto, aire u otro material aislante. A partir del uso de este dispositivo y experimentos como derretir hielo a partir de la respiración de un cobayo, Lavoisier desarrolló una teoría en la que las moléculas que constituyen la materia están rodeadas cada una de ellas de una “atmósfera” de calórico, un fluido autorepulsivo que, a su vez, es fuertemente atraído por la materia y cuya cantidad se conservaba en todo sistema cerrado⁴:

“Se concibe así que las moléculas de los cuerpos estén continuamente forzadas por el calor a separarse unas de otras, que no tengan ligazón entre sí, y no existiría cuerpo sólido alguno si ellas no estuviesen retenidas por otra fuerza que tiende a unirlas o, mejor dicho, a encadenarlas; a esta fuerza, sea su causa la que fuese, se la conoce con el nombre de atracción.

De esta forma, podemos considerar que las moléculas están sometidas a la acción de dos fuerzas, una repulsiva y otra atractiva, cuya acción recíproca las mantiene en equilibrio. Si domina la atracción, el cuerpo permanece en estado sólido, pero si dicha fuerza es la más débil y el calor separa las moléculas alejándolas de su esfera de acción, entonces pierden la adherencia que tenían entre sí y el cuerpo deja de ser un sólido [...].”[7]

La teoría del calórico permite así, explicar varias observaciones experimentales. La temperatura de los cuerpos estaba definida por la concentración de calórico. Así, si un cuerpo de masa m contenía una cantidad C de calórico, su temperatura estaba dada por $T = C/m$. De esta manera, se presenta por

⁴Se le atribuye a Lavoisier ser uno de los primeros en enunciar el principio de la conservación de la masa y la energía en sistemas cerrados como suele relatar Jorge Drexler antes de cantar Todo se transforma.

primera vez la idea de un cero absoluto de temperatura (la menor temperatura posible) para los cuerpos con $C = 0$. Además, como el calórico era indestructible (hoy lo llamaríamos una cantidad conservada), al mezclar las masas m_1 y m_2 de una misma sustancia a diferentes temperaturas T_1 y T_2 , se podía calcular la temperatura final T_f de la mezcla simplemente como el cociente entre la cantidad total de calórico $C_T = C_1 + C_2$ y la suma de las masas

$$T_f = \frac{C_T}{m_1 + m_2} = \frac{m_1 T_1 + m_2 T_2}{m_1 + m_2} \quad (1)$$

lo que no es más que un promedio pesado o ponderado.

La dilatación térmica se entendía como el aumento de la fuerza repulsiva entre moléculas debido a la incorporación de calórico al material, el cual pasaba a engrosar las atmósferas que rodeaban a cada partícula.

En 1761, Joseph Black (1728-1799, fig. 4) había descubierto que al suministrarle calor al hielo a temperatura de fusión, este no elevaba su temperatura, sino que esta se mantenía constante mientras el hielo se derretía. Observó lo mismo con el agua a temperatura de ebullición y su evaporación. Atribuyó estos fenómenos a la existencia de un “calor latente” que el agua utilizaba para cambiar de estado a diferencia del “calor sensible” que se traducía en cambios de temperatura. Además, Black fue el primero en notar la existencia de diferentes calores específicos *i.e.* la diferente cantidad de calor que hay que suministrarle a la misma masa de diferentes sustancias para elevar su temperatura de igual manera. Esto se explicaba como una diferencia en la afinidad del calórico por cada tipo de átomo, lo que cambiaba la densidad de la atmósfera molecular.

1.3. Perdiendo la cabeza por ti



En 1791 el gobierno revolucionario abolió la *Ferme générale*. Lavoisier fue obligado a renunciar a su puesto en la “Comisión de la pólvora” y a abandonar su residencia y laboratorio en el Arsenal Real. El 24 de noviembre de 1793, ya en pleno Terror, todos los ex miembros de *Ferme*, Lavoisier y su suegro entre ellos, fueron acusados de defraudar al estado francés y encarcelados. Además se acusaba a la empresa de adulterar el tabaco que comerciaba debido al proceso diseñado por Lavoisier para mejorar su sabor. Lavoisier se hizo cargo de la defensa de los 28 acusados negando el fraude y defendiendo la calidad del tabaco que vendían. Aun así, y posiblemente motivado por la potencialmente jugosa confiscación de bienes para el Estado, el juez Jean-Baptiste Coffinhal condenó a todos los acusados a muerte. Lavoisier y sus

colegas fueron decapitados el 8 de mayo de 1794. Coffinhal seguiría el mismo destino menos de 3 meses después. Revolucionario que se duerme, pierde la cabeza.

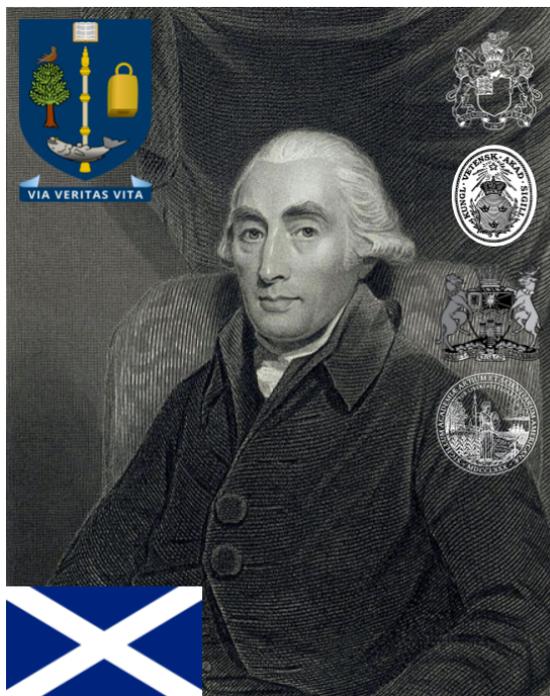


Figura 4: Joseph Black (1728-1799) Médico, físico y químico escocés. Sus investigaciones más importantes se centraron en el campo de la termodinámica, donde estableció una clara distinción entre temperatura y calor. Introdujo conceptos como el calor específico y el calor latente de cambio de estado. Además se le debe el descubrimiento del dióxido de carbono. Insertos: escudo de la Universidad de Glasgow, bandera de Escocia, emblemas de (de arriba a abajo) la *Royal Society*, la *Kungliga Vetenskapsakademien* (Real Academia de las Ciencias de Suecia), la *Royal Society of Edinburgh* y la *American Academy of Arts and Sciences*.



Figura 5: Benjamin Thompson, también conocido como Conde Rumford (1753-1814) fue un físico e inventor británico nacido en norteamérica, cuyos desafíos a la física teórica establecida formaron parte de la revolución en termodinámica del siglo XIX. Como militar, fue teniente coronel de los 'Reales Dragones de América', formando parte de las fuerzas británicas lealistas durante la Guerra de Independencia de los Estados Unidos. Insertos: emblema del *Harvard College*, bandera del Reino Unido, emblemas de (arriba a abajo) la *Royal Society*, la *American Academy of Arts and Sciences*, la *Kungliga Vetenskapsakademien* (Real Academia de las Ciencias de Suecia), la *Bayerische Akademie der Wissenschaften* (Academia de Ciencias de Baviera) y la medalla Copley.

Existen dos historias apócrifas sobre la ejecución de Lavoisier. La primera cuenta que ante el pedido del científico de aplazar su ejecución para poder terminar unos experimentos, Coffinhal le respondió con la frase *“La République n’a pas besoin de savants ni de chimistes; le cours de la justice ne peut être sus-*

pendu.” (La República no necesita sabios ni químicos, el curso de la justicia no se puede suspender.). La segunda leyenda cuenta que el científico había convenido con su amigo Lagrange que iba a intentar seguir parpadeando luego de que le cortaran la cabeza para demostrar cuánto tiempo se mantenía la conciencia en esas condiciones. Ninguna de las dos historias cuentan con evidencia que las respalde. En particular la del parpadeo *post mortem* parece muy improbable dadas las condiciones en las que se llevó a cabo la ejecución[8]. Poco tiempo después de la muerte de Lavoisier, empezaba a morir también su teoría del calórico.

1.4. *For Those About to Rock. El calórico se cae a cañonazos*

Benjamin Thompson (1753-1814, fig. 5), conocido también como Conde Rumford fue un militar y científico británico. A fines del sXVIII se encontraba en un arsenal de Munich cuando notó la gran cantidad de calor producida en el proceso de perforar el orificio para la mecha de los cañones. Los partidarios de la teoría del calórico lo explicaban diciendo que las virutas obtenidas en estas perforaciones tenían una capacidad calorífica menor y retenían menos calórico que el cuerpo grande que formaban antes de la perforación, por lo que dejaban escapar algo del fluido. Si esto fuera así, pensó Thompson, la cantidad de calor generado sólo debería depender de la cantidad de virutas producidas. Pero realizó los experimentos sumergiendo los cañones en agua mientras se perforaban y encontró algo distinto. Si el taladrado se hacía con brocas bien afiladas se producía mucho menos calor que si se hacía con brocas casi romas. Además, una determinación posterior de la capacidad calorífica de las virutas de bronce demostró que era semejante a la del trozo de bronce del que provenían. A partir de esto dedujo que el calor era producido por el trabajo mecánico generado por la fricción de la broca contra el bronce. Si existía el calórico, se estaba generando de la nada. Si era una substancia indestructible que sólo se transfería de un objeto a otro, no debería ser posible que el roce de la broca contra el cañón calentara a ambos. Publicó estos descubrimientos en su obra de 1798 “*An Experimental Enquiry Concerning the Source of the Heat which is Excited by Friction*”. Si bien Thompson nunca se encargó de cuantificar la relación entre el trabajo mecánico y el calor, empezaba a quedar clara la necesidad de una teoría más abarcativa que la del calórico, que pudiera explicar estos fenómenos.

1.5. Cerveza

James Joule (fig. 6) nació en 1818. Su padre era un acaudalado fabricante de cerveza. Si bien siempre estuvo interesado en la ciencia y en la tecnología, especialmente en la electricidad, mantuvo esta actividad como un pasatiempo mientras se encargaba del negocio familiar. Durante la década de 1840 comenzó a investigar la posibilidad de reemplazar las máquinas de vapor de la fábrica por la nueva tecnología de los motores eléctricos. Por obvias razones económicas, se interesó especialmente en comparar cual de los dos sistemas era más eficiente. Así fue como en 1841 descubrió lo que hoy se conoce como “Efecto Joule”: *El calor (en realidad la potencia) generado por la circulación eléctrica es proporcional al cuadrado de la intensidad de corriente multiplicado por la resistencia.*⁵ Usando las equivalencias de la ley de Ohm que relaciona la intensidad de corriente I con la el voltaje V y la resistencia R

$$I = V/R \tag{2}$$

⁵El efecto Joule es la base del funcionamiento de la gran mayoría de los calefactores eléctricos como estufas, calentadores, hornos, planchas y tostadoras. También de las lámparas incandescentes y del calentamiento espurio de todo dispositivo eléctrico.

podemos expresar la potencia (energía por unidad de tiempo) $\mathbb{P} = \frac{dQ}{dt}$ disipada mediante calor Q por efecto Joule como

$$\mathbb{P} = I^2 R = V I \quad (3)$$



Figura 6: James Prescott Joule (1818-1889) Físico inglés, conocido sobre todo por sus investigaciones en electricidad y sus aportes a la termodinámica moderna. Descubrió la relación entre el magnetismo y el trabajo mecánico. Trabajó con lord Kelvin para desarrollar la escala absoluta de temperatura, hizo observaciones sobre la teoría termodinámica (efecto Joule-Thomson) y encontró una relación entre la corriente eléctrica que atraviesa una resistencia y el calor disipado (efecto Joule). Insertos: Emblema de la Universidad de Manchester, bandera de Inglaterra, emblemas de (de arriba a abajo) la *Royal Society*, la *American Academy of Arts and Sciences* y la *National Academy of Sciences*. Medallas Copley y *Royal Medal*.

Además, en pos de realizar la comparación, Joule tuvo que definir una unidad común de rendimiento para los dos sistemas. Definió entonces el “pie-libra” como la capacidad de elevar a una altura de un pie una masa de una libra. Cuando además comprobó que el calor generado por efecto Joule se manifestaba directamente en la resistencia eléctrica y no era transferido de alguna otra fuente térmica del sistema, comenzó a cuestionar la teoría del calórico como un fluido indestructible que se transfiere sólo por diferencia de temperatura.

Finalmente, y ante la resistencia de la todavía dominante “banda del calórico”, Joule terminó cuantificando la transformación de trabajo mecánico en elevación de temperatura con un método simple y confiable basado en la disipación viscosa de trabajo mecánico en agua (fig. 7). Así pudo determinar que con 4,15 veces el trabajo necesario para elevar un metro un objeto de un kilogramo, se podía calentar un gramo de agua en un grado Celsius.[9] Una cantidad bastante cercana a la actual en donde el trabajo necesario para elevar un metro una masa de un kilogramo es la unidad de energía que llamamos joule (J) y el calor necesario para elevar en un grado Celsius un gramo de agua se llama caloría (cal) con $1 \text{ cal} = 4,1868 \text{ J}$.

A partir de sus experimentos, Joule se transformó en uno de los principales promotores de la “Teoría cinética del calor”, *i.e.* la idea que la temperatura de los objetos provenía del movimiento de sus moléculas constituyentes. Esto representaba un gran salto conceptual partiendo de la teoría del calórico. Hay que tener en cuenta que la teoría atómica era todavía muy especulativa y no se terminó de adoptar mayoritariamente hasta medio siglo después. Además surgían preguntas como por qué los objetos calientes tendían a enfriarse si la teoría cinética consideraba que los choques entre moléculas eran perfectamente elásticos. Eventualmente, y con el aporte de Hermann Helmholtz, William Thomson y otros, la teoría cinética del calor se terminaría imponiendo y fundando las bases de la termodinámica moderna.

Así terminamos esta introducción con la intención principal de haber ejemplificado el derrotero que suelen seguir las verdades científicas. Las ideas son verdaderas, y sus conceptos y objetos existen mientras la evidencia los respalde. Cuando esto deja de suceder, es la tarea de la disciplina científica encontrar nuevas teorías, ideas y conceptos que permitan entender mejor lo que observamos de la naturaleza. Esta característica, y no la búsqueda de verdades absolutas y eternas, es lo que debería caracterizar al trabajo científico. Citando a Werner Heisenberg, uno de los padres de la mecánica cuántica:

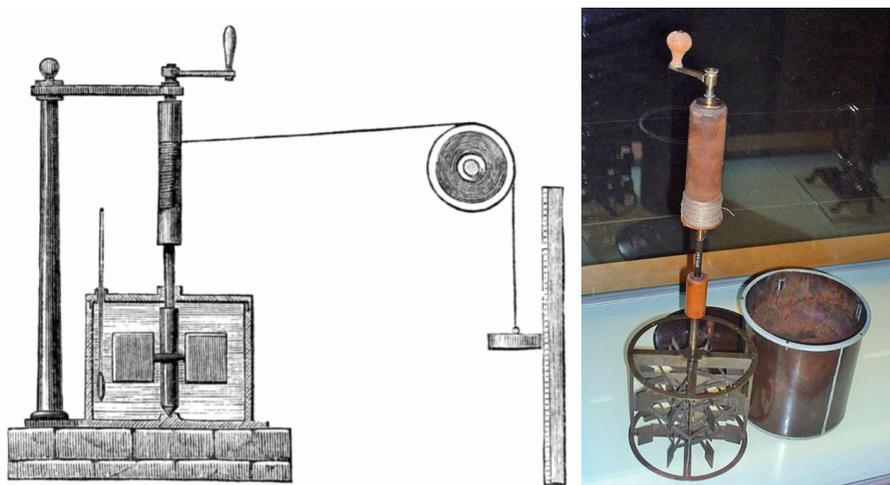


Figura 7: Máquina de Joule para determinar el equivalente mecánico del calor. Esquema original (izquierda) y fotografía del dispositivo (derecha). Se dejaba caer una masa atada a una soga que, mediante un sistema de poleas, hacía girar un sistema de paletas sumergidas en agua dentro de un calorímetro. Se medía la elevación de temperatura generada por la disipación viscosa del movimiento de las paletas en el agua.

«(...)we have to remember that what we observe is not nature in itself but nature exposed to our method of questioning.»⁶[10]

2. Si sientes calor...

La calorimetría es la rama de la termodinámica que tiene por objeto medir cantidades de energía transferida mediante calor. Podemos definir al calor como el proceso de transferencia de energía debido a una diferencia de temperatura. Cuando dos sistemas a diferente temperatura se ponen en contacto térmico, se genera una transferencia de energía desde el más caliente al más frío hasta que las temperaturas se igualan. Esto se conoce como principio 0 de la termodinámica (TD).

El primer principio de la TD por su lado, es una generalización del principio de conservación de la energía mecánica. Se puede enunciar de varias formas, aquí diremos que un sistema cerrado (no intercambia materia con el entorno) puede variar su energía interna U intercambiando energía con su entorno mediante trabajo W (una fuerza externa aplicada en la dirección del desplazamiento de una parte del sistema) o calor Q (un flujo de energía provocado por diferencia de temperatura)

$$\Delta U = Q + W \quad (4)$$

en donde el signo de W se define por convención. En este caso utilizamos la más moderna definida por la IUPAC⁷, *i.e.* positivo cuando suma a la energía interna.

En los experimentos de este TP no estaremos realizando trabajo sobre los sistemas de estudio por lo que la ecuación (4) se reduce a

$$\Delta U = Q \quad (5)$$

⁶(...)debemos recordar que lo que observamos no es la naturaleza en sí misma, sino la naturaleza expuesta a nuestro método de interrogarla.

⁷International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).

2.1. Potencia

Como ya se mencionó, la potencia \mathbb{P} es la cantidad de energía transferida mediante trabajo o calor por unidad de tiempo. Su unidad SI es el watt (W, castellanizado como “vatio”) donde un watt equivale a un joule por segundo

$$1 \text{ W} = 1 \text{ J/s} = 1 \text{ Nm/s} = 1 \text{ m}^2\text{kg/s}^3 \quad (6)$$

La potencia eléctrica se puede expresar como el producto entre el voltaje aplicado y la corriente generada por esta (ec. 3), por lo que se suele denotar en volts ampere ($1 \text{ W} = 1 \text{ VA}$). Además, por cuestiones de uso, la energía eléctrica consumida suele expresarse en watt hora ($1 \text{ Wh} = 3600 \text{ J}$), por ejemplo en los recibos de las compañías de suministro eléctrico.

2.2. Calor específico

La capacidad calorífica C de un cuerpo se define como la relación entre el calor intercambiado por el cuerpo y su variación de temperatura ΔT

$$C = \frac{Q}{\Delta T} \quad (7)$$

Siendo C una cantidad extensiva *i.e.* su valor es proporcional al tamaño del sistema.

Se define entonces el calor específico medio $\langle c \rangle$ de una sustancia en un intervalo de temperatura de tamaño ΔT como la capacidad calorífica por unidad de masa m

$$\langle c \rangle = \frac{C}{m} = \frac{Q}{m\Delta T} \quad (8)$$

Se habla de calor específico medio porque c depende de la temperatura (fig. 8) y del estado de agregación de la sustancia (es distinto para hielo y agua líquida por ejemplo). En un intervalo de temperatura en donde se pueda despreciar la variación de c , se puede escribir a la relación entre el calor intercambiado por el sistema y su variación de temperatura como

$$Q = mc\Delta T \quad (9)$$

Además, la variación de temperatura con el calor depende de si al sistema se le permite cambiar de volumen manteniendo constante su presión o cambiar su presión manteniendo constante el volumen. Así se define un calor específico para cada caso llamados c_p (a presión constante) y c_v (a volumen constante). La relación $\gamma = c_p/c_v$ es de gran importancia en termodinámica.

La unidad de c es el J/kg/K (sistema SI) o cal/g/°C. También puede expresarse en términos de la cantidad de moles (calor específico molar). La conversión de una a otra cantidad se realiza mediante la masa molar de la sustancia en cuestión. Convencionalmente, para el agua líquida se adopta el valor constante: $c_{agua} = 1 \text{ cal/g/K} = 4186 \text{ J/kg/K}$ que, como puede verse en la figura 8 aproxima tanto a c_p como a c_v en el rango $[0;100]^\circ\text{C}$. Vale notar que una de las tantas propiedades singulares del agua es su alto calor específico, determinante para su función de regulador térmico en varios sistemas.

Por mundano que pueda parecer, el calor específico de un sistema es una de las cantidades más importantes de la física. La relación entre la energía aportada al sistema y su variación de temperatura brinda información sobre la composición, ordenamiento, grados de libertad y en general, sobre la estructura interna. Si bien es un concepto que se introduce para sustancias y materiales simples, es aplicable a cualquier tipo de sistema que intercambie energía con su entorno, desde el cuerpo humano a los agujeros negros ⁸.

⁸En el caso particular de los agujeros negros, entre todas sus singularidades, presentan un calor específico negativo *i.e.* su temperatura aumenta cuando pierden energía.

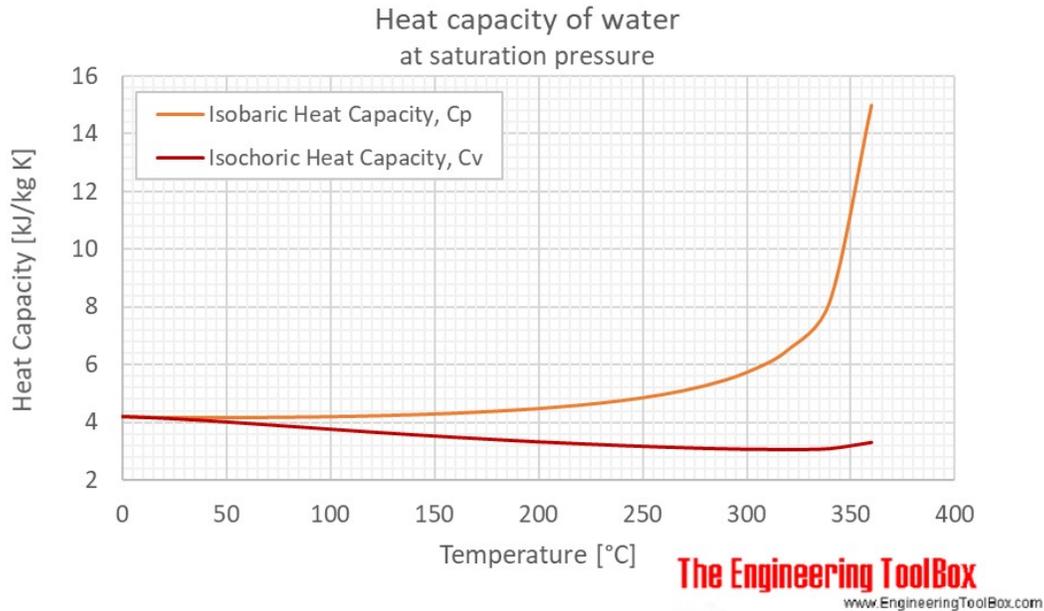


Figura 8: Calor específico a presión constante (isobárico) y a volumen constante (isocórico) del agua en función de la temperatura.

2.3. Calor latente

En función de lo visto hasta ahora, cuando un sistema incorpora energía mediante calor, se espera que su temperatura aumente, y que lo haga de manera proporcional a la variación de energía si el rango es poco extendido. Pero si durante el calentamiento el sistema sufre un cambio de estado, por ejemplo de sólido a líquido, se observa que mientras esto ocurre la temperatura no varía (fig. 9). Este fenómeno fue descubierto por Joseph Black en 1750 mientras investigaba métodos de producción para una destilería de whisky⁹.

Se define el calor latente L para cada cambio de estado como la cantidad de calor por unidad de masa que el sistema intercambia a temperatura constante durante la transición

$$L = \frac{Q}{m} \quad (10)$$

en donde el signo está definido por la dirección del cambio de estado y cada sustancia presenta dos valores de L : sólido-líquido (fusión) y líquido-gaseoso (vaporización).

⁹Lo que, junto con lo de Joule, nos lleva a pensar que trabajar para Branca sería una buena oportunidad de quedar en la historia de la física.

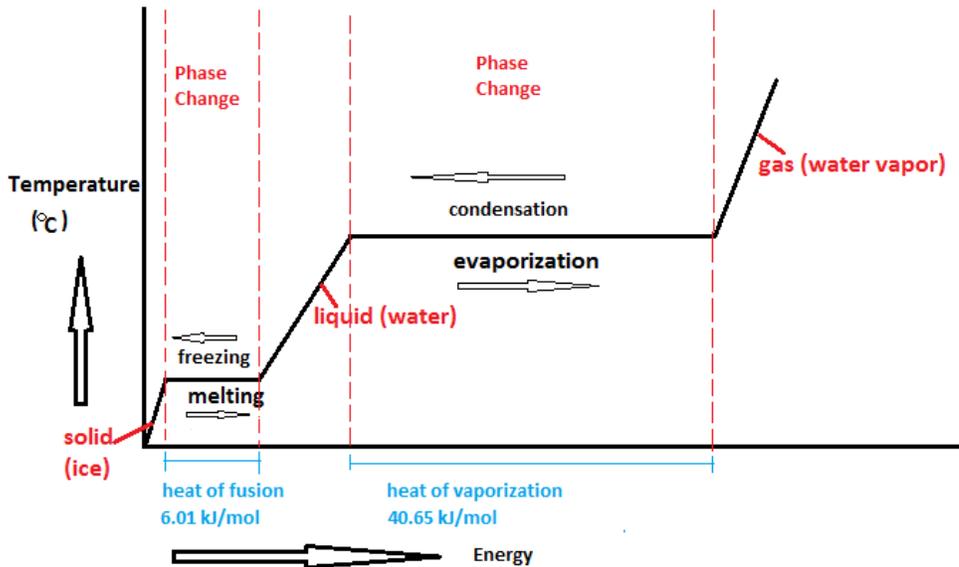


Figura 9: Temperatura en función de calor incorporado para agua. Se observan las regiones de cambio de estado a temperatura constante y los cambios de calor específico (pendiente $Q/\Delta T$) entre estados. Los calores latentes de fusión y vaporización se indican en el eje horizontal por mol de agua.

3. Experimentos

3.1. Medida del calor latente de vaporización del nitrógeno

El objetivo de este experimento es determinar el calor latente de vaporización del nitrógeno. Puede verse un esquema del arreglo utilizado para realizar dicha medida (fig. 10). Una resistencia calefactora R es suspendida en un baño de nitrógeno líquido en un conjunto de dos vasos a modo de calorímetro que se apoyan sobre el plato de una balanza.

El conjunto de vasos de poliestireno, de doble pared, fue hecho colocando un vaso de 100 ml dentro de un vaso de 200 ml. Un anillo de poliestireno fue usado para centrar los vasos, y unas gotas de pegamento de silicona estabiliza el conjunto. La balanza analítica es capaz de medir hasta 500 g con una resolución de 0,1 g. El calefactor está formado por una resistencia de alambre arrollado de 32Ω y 10 W de disipación máxima. La fuente de alimentación es una fuente de laboratorio de tensión ajustable. La corriente y la tensión se miden usando multímetros digitales o los indicadores de la propia fuente, si están presentes. La temperatura de vaporización del nitrógeno a presión atmosférica es de $-195,8^\circ\text{C}$ por lo que, al exponer nitrógeno líquido al ambiente, este empieza a ebullición violentamente. La tasa de evaporación espontánea dependerá de la temperatura ambiente y de la superficie de intercambio entre el ambiente y el volumen de líquido.

El experimento consiste en registrar la masa del nitrógeno líquido en función del tiempo $m(t)$ mientras se evapora espontáneamente y luego modificar la tasa de evaporación de manera controlada suministrando potencia con la resistencia R . Para esto, se cierra el interruptor S y se miden la corriente i y el voltaje

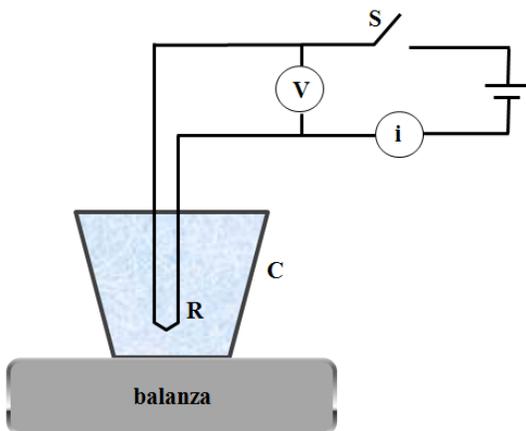


Figura 10: Arreglo experimental utilizado para la medición del calor latente de vaporización del nitrógeno. La resistencia calefactora R se introduce en el calorímetro C y se activa con el interruptor S , midiendo la tensión aplicada con el voltímetro V y la corriente que circula con el amperímetro i . El calorímetro se apoya sobre la balanza para registrar la variación de peso al evaporarse el nitrógeno.

V (para la experiencia utilizar $V=15$ V). Simultáneamente, se continúa con la medida de $m(t)$, pero la velocidad de pérdida mientras el interruptor está cerrado será mayor que la espontánea.

Para realizar el experimento, el primer paso es medir $m(t)$ para el sistema con nitrógeno evaporándose espontáneamente. Luego se repite la medida pero pasando corriente por la resistencia. En esta segunda medida es conveniente iniciar con una cantidad de nitrógeno similar a la inicial de la medida anterior. Se toman varios datos de evaporación libre para definir una línea de base y luego se enciende la fuente de corriente hasta obtener una cantidad de puntos suficiente como para resolver la nueva tasa de evaporación. Finalmente se apaga la fuente y se sigue registrando para recuperar la línea de base. Es importante para los pasos que siguen registrar intervalos de masas similares en ambas medidas. Se muestra un resultado típico de este experimento en la figura 11. A continuación, algunos consejos para optimizar los resultados:

- Antes de empezar a medir es conveniente esperar hasta que la tasa de evaporación espontánea se estabilice. Esto puede tardar un par de minutos hasta que todo el sistema llegue a la temperatura de equilibrio.
- Aconsejamos ir graficando los resultados en tiempo real mientras se mide para detectar cualquier problema. La cantidad de nitrógeno es limitada y el experimento no podrá ser repetido.
- La balanza tiene un protocolo de auto apagado luego de algunos minutos sin usar el teclado. Si la balanza se apaga luego de haberla tarado, esta información se perderá. Para evitar esto es necesario presionar algún botón (el de la luz por ejemplo) al menos una vez por minuto.
- El calorímetro es liviano y su base angosta. Es necesario tener cuidado de que no se mueva durante la medida para no modificar la lectura de la balanza.
- Por lo mismo del punto anterior, hay que tener sumo cuidado de que el recipiente no se vuelque. **El nitrógeno líquido puede causar heridas superficiales en la piel.**

Como se puede ver en la figura 11, la tasa de evaporación espontánea $\Delta m/\Delta t$ no es constante durante el experimento (la curva negra no es una recta). Esto se debe a la forma cónica del calorímetro que provoca una variación en la superficie de intercambio a medida que el nivel de líquido baja. De no ser por este efecto, para obtener la tasa de evaporación debida exclusivamente a la potencia disipada en la resistencia bastaría con ajustar una recta a cada medida y restar las pendientes *i.e.* sustraerle a la tasa de evaporación

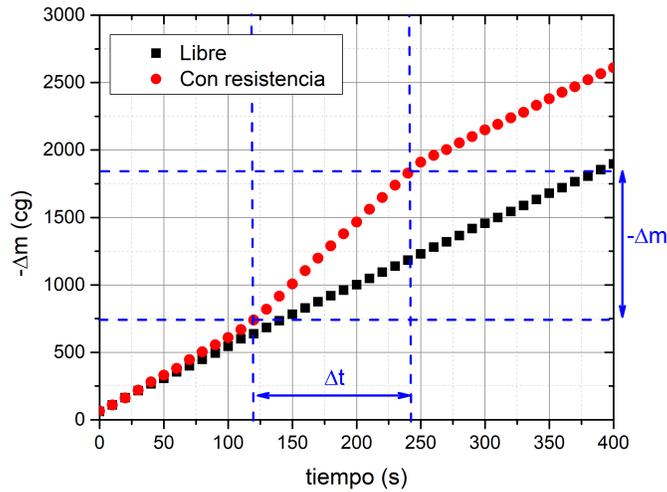


Figura 11: Variación de la masa de nitrógeno en función del tiempo para la evaporación libre (negro) y encendiendo la fuente de corriente entre $t=120$ s y $t=240$ s (roja). Se indican el intervalo de tiempo Δt y de pérdida de masa Δm con la fuente encendida.

con la fuente encendida, la tasa de base por evaporación espontánea. En nuestro caso, podemos hacer lo mismo, pero teniendo el cuidado de realizar el ajuste lineal sobre la curva de evaporación libre **en el mismo intervalo de masas Δm (no de tiempos) en el que la fuente estuvo encendida**. Con esto, aproximando esa parte de las curvas por rectas, podemos comparar situaciones de evaporación equivalentes (con las mismas superficies de intercambio en los tiempos iniciales y finales). Otra opción es ajustar rectas a las secciones de evaporación libre antes de encender y luego de apagar la fuente de corriente. Podemos promediar esas pendientes y restar el resultado a la pendiente con la fuente encendida. Una vez calculada la tasa de evaporación, se puede obtener el calor latente de evaporación L_v del nitrógeno aplicando las definiciones de la sección anterior.

3.2. Medida del calor específico de sustancias mediante calorímetro de mezclas

El objetivo de este experimento es determinar el calor específico de sólidos en dos rangos de temperatura distintos usando un calorímetro de mezclas con nitrógeno líquido y con agua.

3.2.1. Calor específico molar de metales

En esta segunda parte se determina el calor específico molar (o capacidad calórica molar), promediado sobre un rango de temperaturas de 77 K a 295 K, para tres metales: cobre, aluminio y plomo. El procedimiento es similar al del experimento anterior reemplazando la resistencia por los cuerpos de estudio como fuente de calor. Los vasos de poliestireno se llenan con nitrógeno y se colocan sobre el plato de la balanza. Como antes, la masa $m(t)$ es medida por unos minutos para establecer la velocidad de evaporación de base. El primer metal es luego ubicado con cuidado en el interior del vaso con pinzas. Se

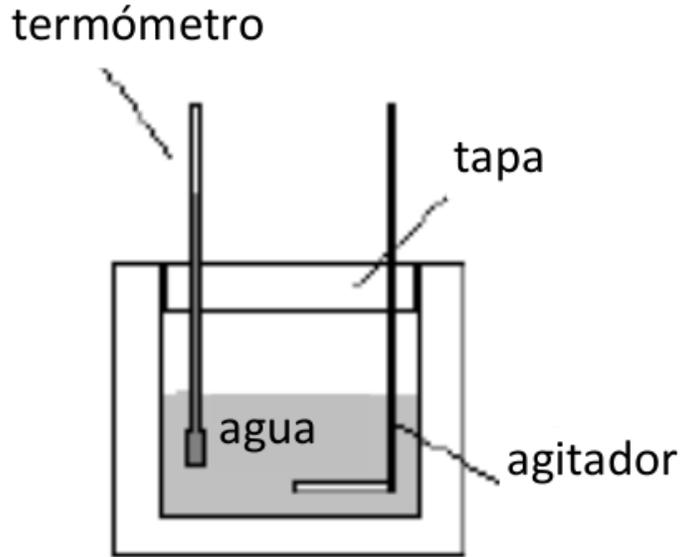


Figura 12: Esquema de un calorímetro de mezclas básico. Consta de un termómetro o sensor de temperatura y de un agitador introducidos en un recipiente rígido y adiabático.

continúan las medidas de $m(t)$ hasta que se restablece la tasa de base al llegar al equilibrio térmico y se continúa midiendo durante algunos minutos para volver a establecer la tasa de evaporación espontánea. Posteriormente se procede del mismo modo con los otros dos metales. Se deberán corregir los gráficos sumando la masa de la pieza de metal a cada etapa de evaporación natural del nitrógeno. La extrapolación de las velocidades de base permite determinar la masa de líquido que se evaporó al enfriar la pieza de metal desde la temperatura ambiente T_0 a los 77 K a los que está ebullición el nitrógeno. El calor específico molar de cada cuerpo c_p se calcula entonces a partir de la ecuación 9.

3.2.2. Calor específico de metales con calorímetro de mezclas con agua

Un método más práctico pero menos divertido para determinar calores específicos de sólidos y líquidos hace uso del calorímetro de mezclas (fig. 12). Este consiste en un recipiente térmicamente aislado dentro del cual se coloca una masa M de agua. Se introduce en el calorímetro un objeto de masa m , de calor específico c a una temperatura inicial T_{ini} . El agua, inicialmente a la temperatura T_{agua} , absorberá energía (calor) si $T_{ini} > T_{agua}$ hasta que la mezcla (agua+objeto) alcance el equilibrio térmico, en el cual el agua y el objeto tendrán la misma temperatura final T_{fin} . Siendo el calor entregado por el cuerpo igual al incorporado por el agua, según la ecuación (9) tenemos

$$c_{agua} M (T_{fin} - T_{agua}) = c m (T_{ini} - T_{fin}) \quad (11)$$

Así, el calor específico c del cuerpo quedaría determinado por las masas M , m y las temperaturas T_{agua} , T_{ini} y T_{fin} . Sin embargo, no sólo la masa M de agua absorbe energía. El calorímetro en sí, con todos los elementos que lo componen (paredes (p), termómetro (t), agitador (a)) incorpora una cantidad de energía que influye necesariamente en el balance de energía precedente. La ecuación de balance energético será

entonces:

$$c_{agua} M (T_{fin} - T_{agua}) + (c_p m_p + c_t m_t + c_a m_a)(T_{fin} - T_{agua}) = c m (T_{ini} - T_{fin}) \quad (12)$$

Los tres términos adicionales en el primer miembro representan la energía absorbida por el recipiente, el termómetro y el agitador respectivamente. Debido a esto, el cálculo del calor específico del material requiere conocer, además de la masa de agua que se incorpore al calorímetro, las masas y calor específico de los elementos que lo componen. Este conjunto de parámetros es característico de cada calorímetro y puede considerarse como una “constante del instrumento” cuyo efecto puede incorporarse en una única constante K con un procedimiento sencillo.

Definiendo:

$$c_p m_p + c_t m_t + c_a m_a = c_{agua} K \quad (13)$$

Esto es, el calor absorbido por estos elementos es asimilado al calor absorbido por una masa hipotética de agua K . La constante K recibe el nombre de “equivalente en agua del calorímetro”. La ecuación de equilibrio térmico (12) resulta entonces:

$$c_{agua} (M + K) (T_{fin} - T_{agua}) = c m (T_{ini} - T_{fin}) \quad (14)$$

Esta estrategia requiere hacer un experimento previo para determinar la constante K . Este consiste en mezclar dos masas conocidas de agua a diferentes temperaturas y medir la temperatura final de equilibrio. El equivalente en agua del calorímetro queda determinado por la ecuación:

$$K = m \left(\frac{T_{ini} - T_{fin}}{T_{fin} - T_{agua}} \right) - M \quad (15)$$

Así, para determinar la constante K se puede proceder de la siguiente manera. Se usarán masas aproximadamente iguales de agua fría y caliente de modo de llenar casi totalmente el calorímetro. Se coloca la masa M de agua fría en el calorímetro y se deja reposar algunos minutos para que todo el conjunto esté a temperatura ambiente (temperatura T_{agua}). Por otro lado se tiene la masa m de agua caliente (T_{ini}) que se vierte en el calorímetro y la mezcla se mantiene en agitación hasta que se alcance el equilibrio térmico (T_{fin}). La constante K se obtiene como promedio de tres determinaciones independientes utilizando la ecuación (15).

El paso siguiente consiste en preparar los materiales seleccionados para determinar su calor específico. Las muestras de plomo, bronce, aluminio y hierro se colocan en una caldera para llevarlas a una temperatura inicial de alrededor de 100°C . A este dispositivo se lo conoce en la literatura como “caldera de Regnault” en honor en H.V. Regnault, científico francés del siglo XIX que realizó en 1840 experimentos muy precisos sobre el calor específico de muchos materiales. La caldera contiene agua en ebullición, pero los materiales se colocan en cavidades interiores a la misma, sin contacto con el agua ni su vapor, permaneciendo secos durante el proceso de calentamiento. Un termómetro digital mide la temperatura T_{ini} de los cuerpos sólidos. El proceso de mezcla es similar al del experimento previo: se retira el cuerpo de la caldera y se introduce en el calorímetro, cuidando que el tiempo transcurrido entre el momento de retirar el cuerpo de la caldera hasta su inserción en el calorímetro sea mínimo para reducir la pérdida de calor del cuerpo y el consiguiente error en la temperatura T_{ini} . La masa de agua M empleada en esta etapa debe ser la suficiente como para que los cuerpos (de formas cilíndrica o esférica, según el caso) queden completamente cubiertos de agua al ser introducidos en el calorímetro.

Referencias

- [1] J. Güémez. Teoría del calórico. *Revista Lasallista de investigación*, 15(2):20–32, 2018.
- [2] María Angélica Salmerón. Marie-anne paulze lavoisier y el nacimiento de la química moderna. *La ciencia y el hombre. Revista de divulgación científica de la Universidad Veracruzana*, XXIII(1), 2010.
- [3] Richard Kirwan. *Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids*. Psychology Press, 1968.
- [4] Carol M. Cook, Gerhard A.; Lauer. «Oxygen». *The Encyclopedia of the Chemical Elements*. Nueva York: Reinhold Book Corporation, 1968.
- [5] Isaac Asimov, Alvaro Cruz, and María Isabel Villena. *Breve historia de la química*. Alianza, 1975.
- [6] Justin Pollard and Stephanie Pollard. Antoine lavoisier is guillotined 8 may 1794. *History today*, 69(5), 2019.
- [7] J Güémez. Teoría del calórico. *Departamento de física aplicada. Universidad de Cantabria*, 2003.
- [8] William B Jensen. Did lavoisier blink? *Journal of Chemical Education*, 81(5):629, 2004.
- [9] JP Joule. Lii. on the calorific effects of magneto-electricity, and on the mechanical value of heat. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 23(154):435–443, 1843.
- [10] Heisenberg Werner. *Physics and philosophy: The revolution in modern science*. London: George Allen & Unwin, 1958.