

# TERMODINÁMICA y FÍSICA ESTADÍSTICA I

## Tema 3 - CALORIMETRÍA Y TRANSMISIÓN DEL CALOR

Capacidad calorífica y su medida. Calor específico. Calor latente. Transmisión del calor. Conductividad térmica. Ley de Fourier. Convección del calor. Radiación térmica del cuerpo negro. Ley de Stefan-Boltzmann y ley de Wien. Técnicas experimentales de calorimetría y de medida de la conductividad térmica.

### BIBLIOGRAFÍA RECOMENDADA:

- Zemansky, Capítulo 4.
- Aguilar, Capítulos 4 y 20.

# Capacidad calorífica y calor específico

CRITERIO DE SIGNOS:



**CAPACIDAD CALORÍFICA** (variable extensiva): energía calorífica que hay que suministrar a un cuerpo para aumentar un grado su temperatura:

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT}$$

Unidades: cal/°C ó J/K

**1 caloría:** energía calorífica necesaria para aumentar un grado la temperatura de 1 gramo de agua pura. [→ de 14.5°C a 15.5°C]

“Equivalente mecánico del calor”:  $1 \text{ cal} = 4.186 \text{ J}$

# Capacidad calorífica y calor específico

CRITERIO DE SIGNOS:



**CALOR ESPECÍFICO** (*variable específica*): energía calorífica por unidad de masa o por mol de sustancia que hay que suministrar a un cuerpo para aumentar un grado su temperatura:

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{m} \frac{\delta Q}{dT}$$

Unidades: cal/(g·°C) ó J/(kg·K)

$$c = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{n} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{1}{n} \frac{\delta Q}{dT}$$

Unidades: cal/(mol·°C) ó J/(mol·K)

“Equivalente mecánico del calor”:  $C(\text{H}_2\text{O}, 15^\circ\text{C}) = 4.186 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$

# Capacidad calorífica y calor específico

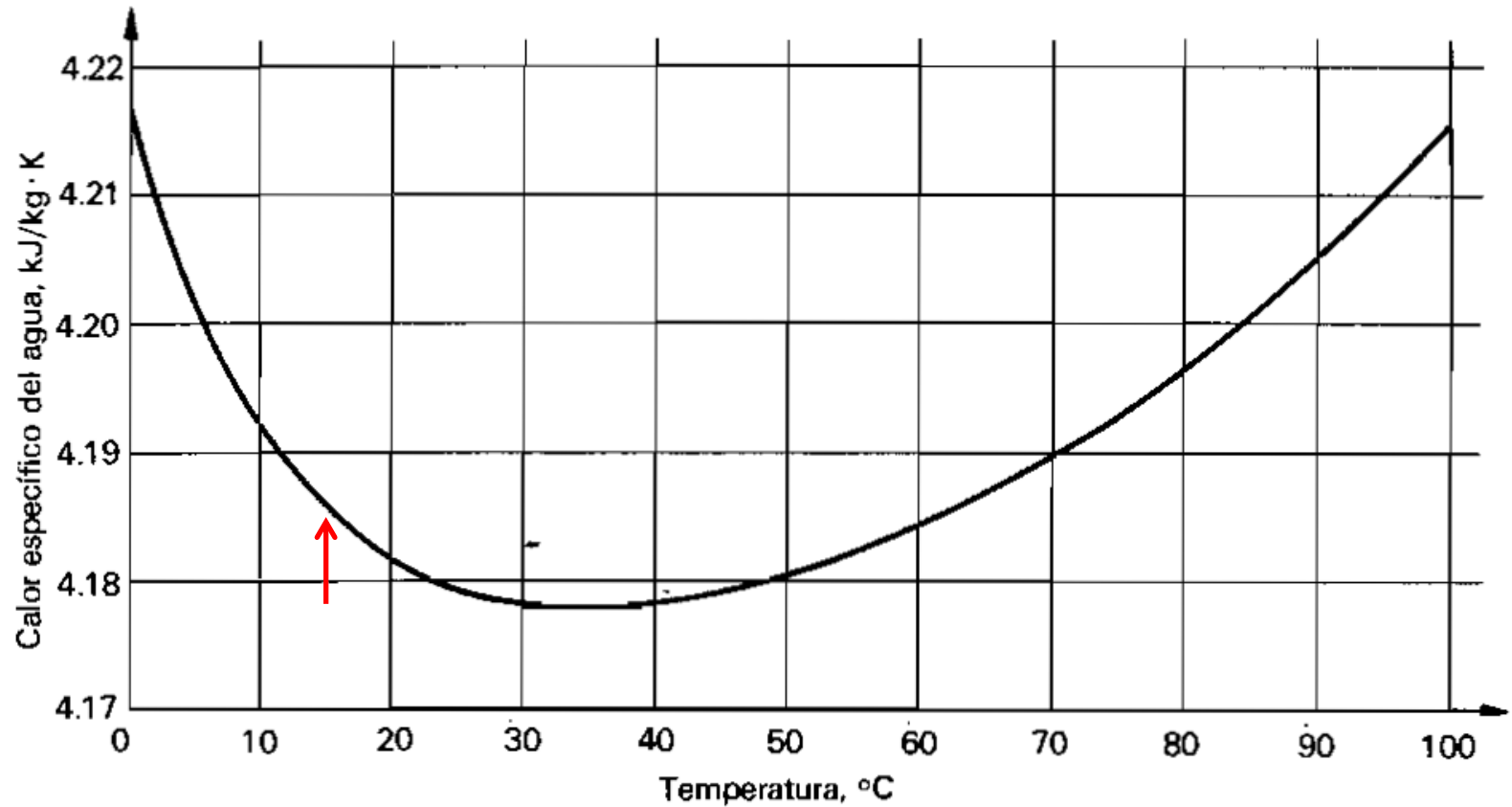


Figura 4.7. Calor específico del agua.

“Equivalente mecánico del calor”:  $C(\text{H}_2\text{O}, 15^\circ\text{C}) = 4.186 \text{ J}/(\text{g}\cdot\text{K})$

# Capacidad calorífica a volumen o a presión constante

$$\delta Q = dU + PdV$$

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

$V = \text{const.}$

$$Q = \Delta U$$

$$C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$P = \text{const.}$

$$Q = \Delta U + P\Delta V$$

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P$$

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P > C_V = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_V$$

En sólidos,  $-W_{\text{dilatación}} \ll \Delta U \Rightarrow C_P \approx C_V$

En gases,  $-W_{\text{dilatación}} \sim \Delta U \Rightarrow C_P > C_V$

Para otros sistemas termodinámicos:  $(C_\tau, C_L)$ ;  $(C_H, C_M)$ ; etc.

# Calorimetría

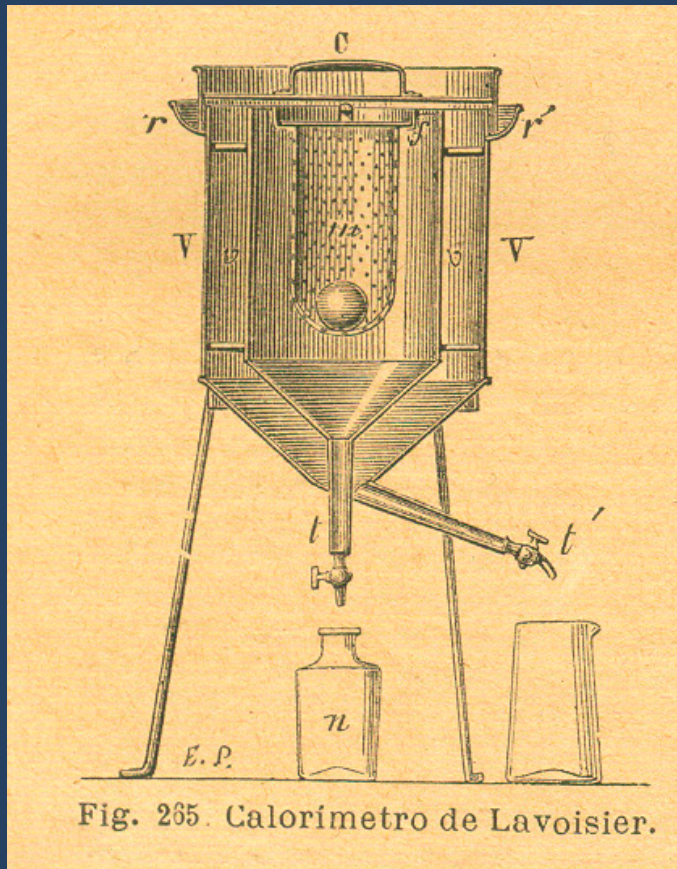


Tabla 16-1 Calor específico y capacidad calorífica para varios sólidos y líquidos a 20°C

Sustancia	$c$ , kJ/kg·K	$c$ , kcal/kg·K <del>o 2,390</del>	$C_m$ , J/mol·K
Agua	4,18	1,00	75,2
Alcohol etílico	2,4	0,58	111
Aluminio	0,900	0,215	24,3 !
Bismuto	0,123	0,0294	25,7 !
Cobre	0,386	0,0923	24,5 !
Hielo (-10°C)	2,05	0,49	36,9
Mercurio	0,140	0,033	28,3
Oro	0,126	0,0301	25,6 !
Plata	0,233	0,0558	24,9 !
Plomo	0,128	0,0305	26,4 !
Tungsteno	0,134	0,0321	24,8 !
Zinc	0,387	0,0925	25,2 !

Calorímetro de Lavoisier:

[http://www.upct.es/seeu/as/divulgacion\\_cyt\\_09/Libro\\_Historia\\_Ciencia/web/CALORIMETRO%20DE%20LAVOISIER.htm](http://www.upct.es/seeu/as/divulgacion_cyt_09/Libro_Historia_Ciencia/web/CALORIMETRO%20DE%20LAVOISIER.htm)

## ( Principio de equipartición de la energía )

En equilibrio, todos los grados de libertad de un sistema que contribuyen a su energía total, y que dependen cuadráticamente de una variable independiente, aportan una energía de  $\frac{1}{2} k_B T$  por partícula ó  $\frac{1}{2} RT$  por mol.

$$[ R = N_A k_B = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} ]$$

- Gas ideal monoatómico:  $U = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 \rightarrow 3/2 nRT$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{3}{2} R$$

- Gas ideal diatómico:  $U = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{1}{2} I_x \omega_x^2 + \frac{1}{2} I_y \omega_y^2 \rightarrow 5/2 nRT$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = \frac{5}{2} R$$



## ( Principio de equipartición de la energía )

En equilibrio, todos los grados de libertad de un sistema que contribuyen a su energía total, y que dependen cuadráticamente de una variable independiente, aportan una energía de  $\frac{1}{2} k_B T$  por partícula ó  $\frac{1}{2} RT$  por mol.

$$[ R = N_A k_B = 8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} ]$$

- Sólido de 3 dimensiones: LEY de DULONG y PETIT

$$U = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} k y^2 + \frac{1}{2} k z^2 \rightarrow 6/2 nRT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = 3R = 24.9 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

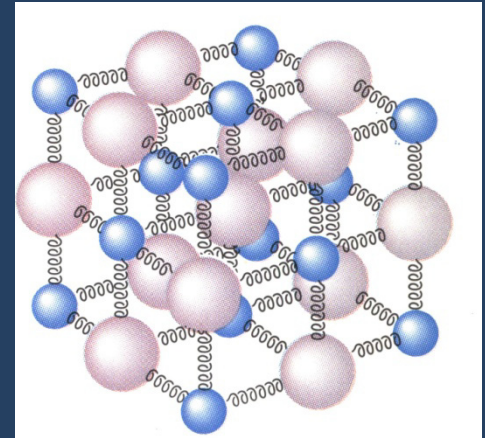


Figura 16-17 Modelo de un sólido en el que los átomos están conectados entre sí mediante muelles. La energía interna del sólido se compone de las energías de vibración cinética y potencial.



• Sólido de 3 dimensiones: LEY de DULONG y PETIT

$$U = \frac{1}{2} m v_x^2 + \frac{1}{2} m v_y^2 + \frac{1}{2} m v_z^2 + \frac{1}{2} k x^2 + \frac{1}{2} k y^2 + \frac{1}{2} k z^2 \rightarrow 6/2 nRT$$

$$\Rightarrow c_V = \frac{1}{n} \left( \frac{dU}{dT} \right)_V = 3R = 24.9 J / mol \cdot K$$

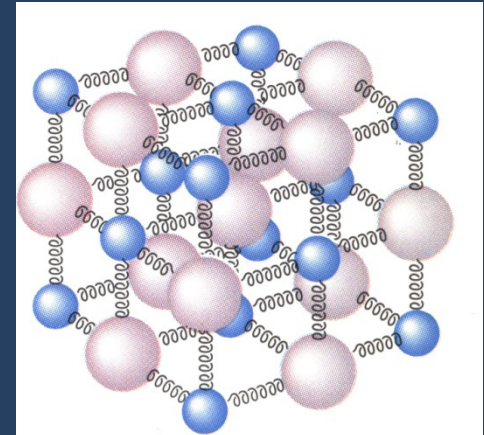
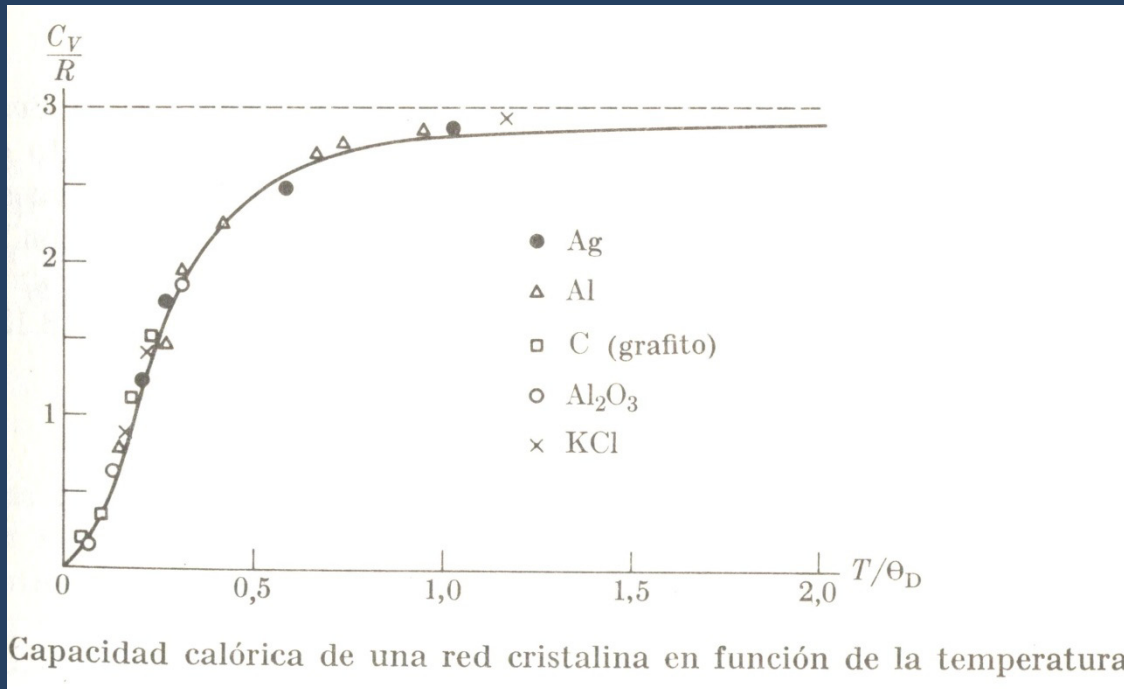


Figura 16-17 Modelo de un sólido en el que los átomos están conectados entre sí mediante muelles. La energía interna del sólido se compone de las energías de vibración cinética y potencial.

# Transiciones de fase: calor latente

Durante una TRANSICIÓN de FASE, un cuerpo absorbe calor ( $Q > 0$ ) mientras que su temperatura permanece constante ( $T = \text{const}$ )

⇒ ¡El calor específico “aparente” diverge!

**CALOR LATENTE:** cantidad específica de energía térmica necesaria para cambiar de fase una sustancia a su temperatura de transición:

$$L = Q / m \quad [\text{J/kg}]$$

Tabla 16-2 Punto de fusión normal (PF), calor latente de fusión  $L_f$ , punto de ebullición normal (PE), y calor latente de vaporización  $L_v$  para varias sustancias a 1 atm

Sustancia	PF, K	$L_f$ , kJ/kg	PE, K	$L_v$ , kJ/kg
Agua	273,15	333,5	373,15	2257
Alcohol etílico	159	109	351	879
Azufre	388	38,5	717,75	287
Bromo	266	67,4	332	369
Cobre	1356	205	2839	4726
Dióxido de carbono	—	—	194,6*	573*
Helio	—	—	4,2	21
Mercurio	234	11,3	630	296
Nitrógeno	63	25,7	77,35	199
Oro	1336	62,8	3081	1701
Oxígeno	54,4	13,8	90,2	213
Plata	1234	105	2436	2323
Plomo	600	24,7	2023	858
Zinc	692	102	1184	1768

\* Estos valores corresponden a la sublimación. El dióxido de carbono no tiene estado líquido a 1 atm.

# Calorimetría de transiciones de fase

## DSC (Differential Scanning Calorimetry)



### Q SERIESTM DSC TECHNOLOGY

#### Tzero® Cell Design

The Tzero cell is designed for excellence in both heating and cooling. The heat flow sensor is machined for symmetry from a single piece of durable, thin wall, high response constantan and directly brazed to the silver heating block. Design benefits include faster signal response, flat and reproducible baselines, superior sensitivity and resolution, improved data precision, and unmatched ruggedness.

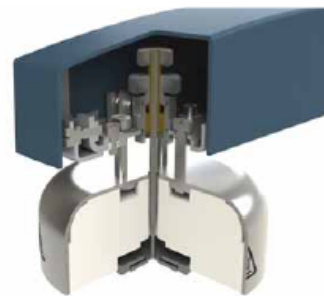
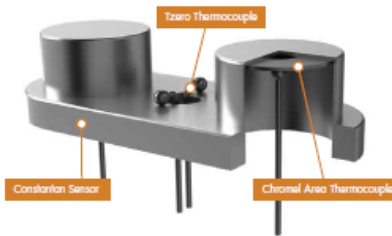
A chromel/constantan Tzero thermocouple is located symmetrically between the sample and reference sensor platforms, and acts as an independent measurement and furnace control sensor. Matched chromel/constantan thermocouples are welded to the underside of each sensor platform, providing independently measured sample and reference heat flows that result in superior DSC and MDSC® results.

#### Auto Lid

The Q2000 and AQ20 have a new and improved auto lid assembly that consists of dual silver lids, an innovative lifting/lowering mechanism, and a dome-shaped heat shield. More accurate and reproducible measurements result from improved thermal isolation of the cell.

#### Mass Flow Controllers

High quality DSC experiments require precise purge gas flow rates. Mass flow controllers, along with integrated gas switching, provide flexible control as part of individual methods. Purge gas flow rates are settable from 0.240 mL/min in increments of 1 mL/min. The system is precalibrated for helium, nitrogen, air and oxygen and suitable calibration factors may be entered for other gases.



#### Cooling Rods & Ring

The unique design features an array of nickel cooling rods that connect the silver furnace with the cooling ring. This design produces superior cooling performance over a wide temperature range, higher cooling rates and better agility from heating to cooling operation. Lower sub-ambient temperatures and faster turnaround times can be obtained with our expanded range of cooling accessories in isothermal, programmed or ballistic cooling, and MDSC® experiments.

#### Furnace

The Tzero® transducer is enclosed in a high thermal conductivity, silver furnace, which uses rugged, long-life Platinal™ windings. Purge gases are accurately and precisely metered by digital mass flow controllers, and preheated prior to introduction to the sample chamber. Long furnace life and a highly uniform environment of the sample and reference sensors are assured, as well as accurate isothermal temperatures, true linear heating rates, rapid temperature response, and the ability to heat at rates up to 200 °C / min.

Platinal™ is a trademark of the BASF Group

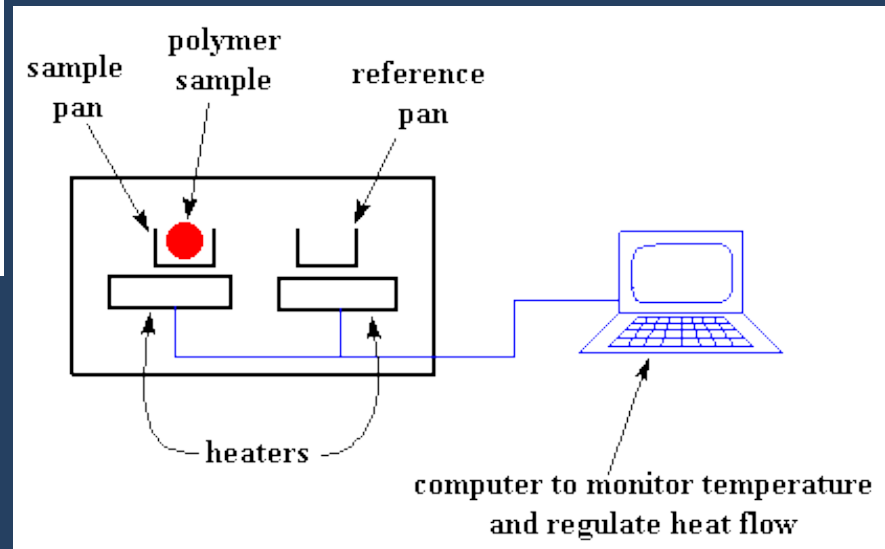
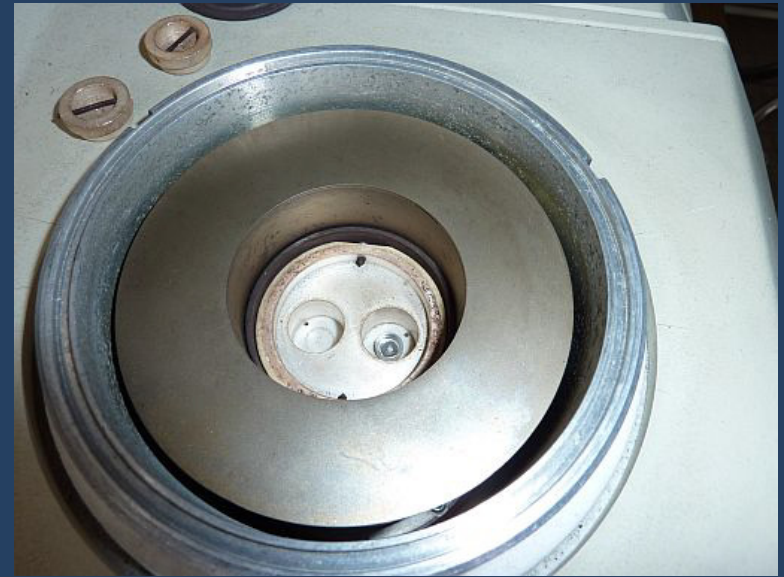
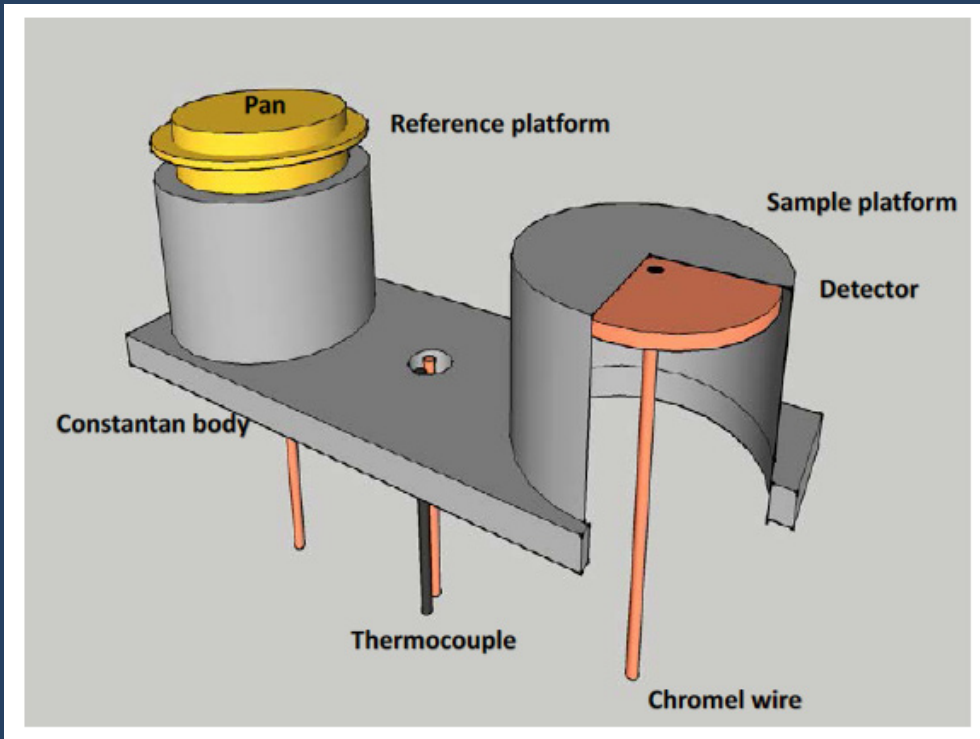




# Calorimetría de transiciones de fase

DSC

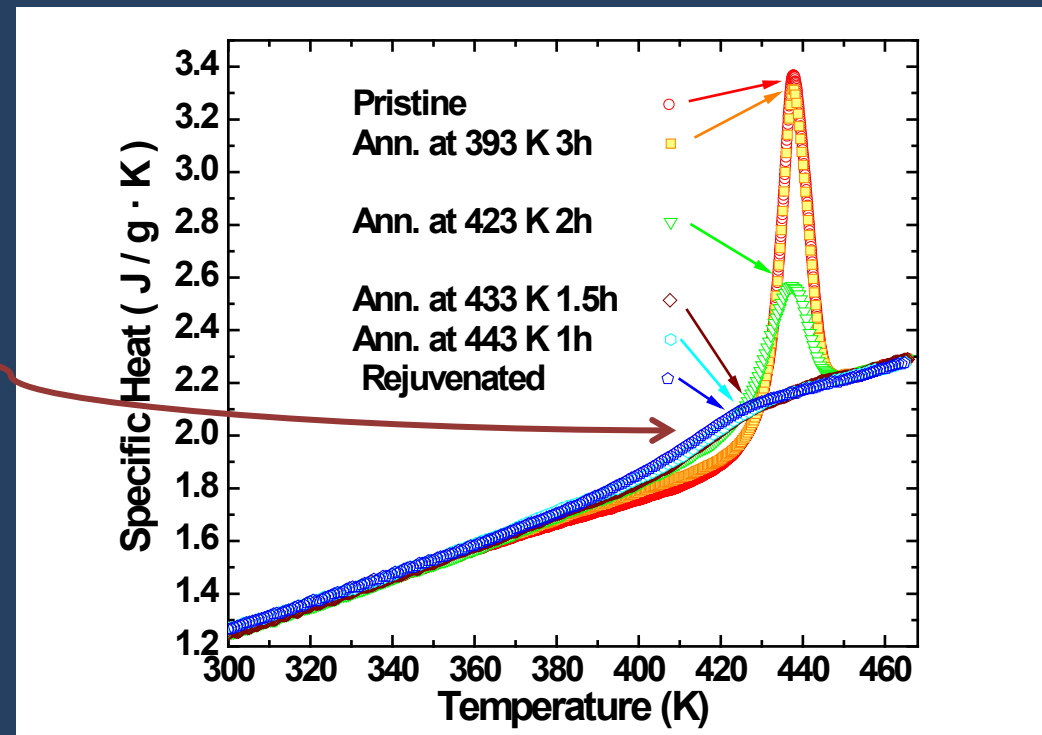
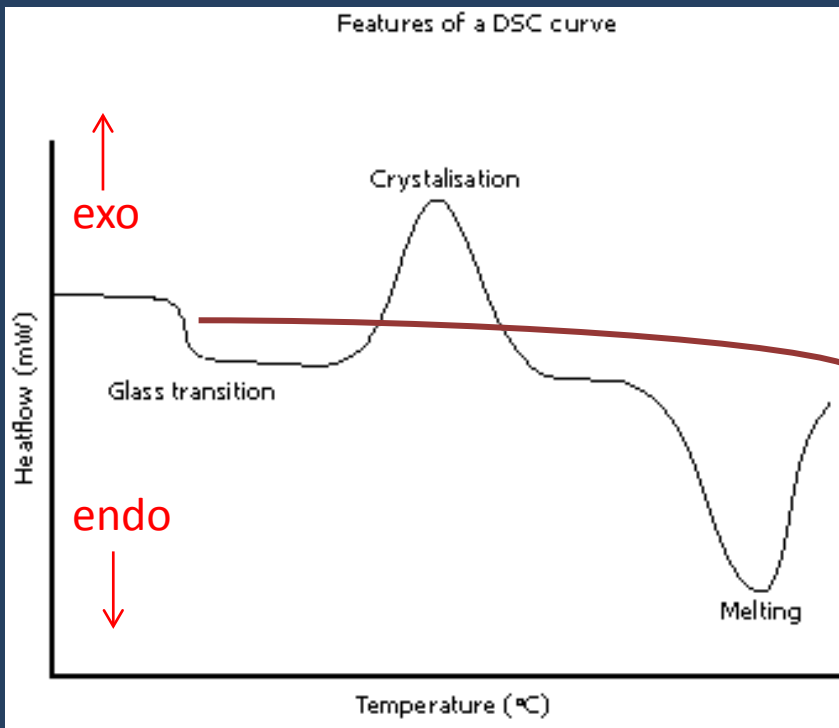
(Differential Scanning Calorimetry)



# Calorimetría de transiciones de fase

## DSC

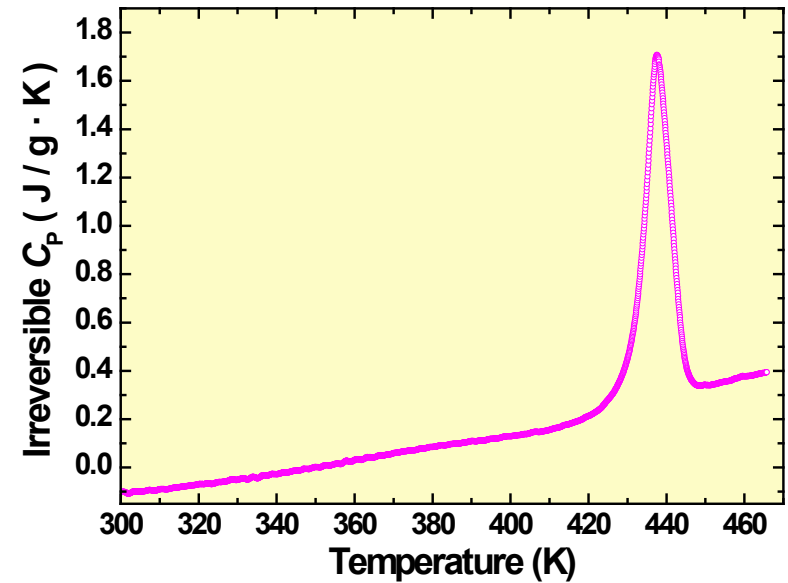
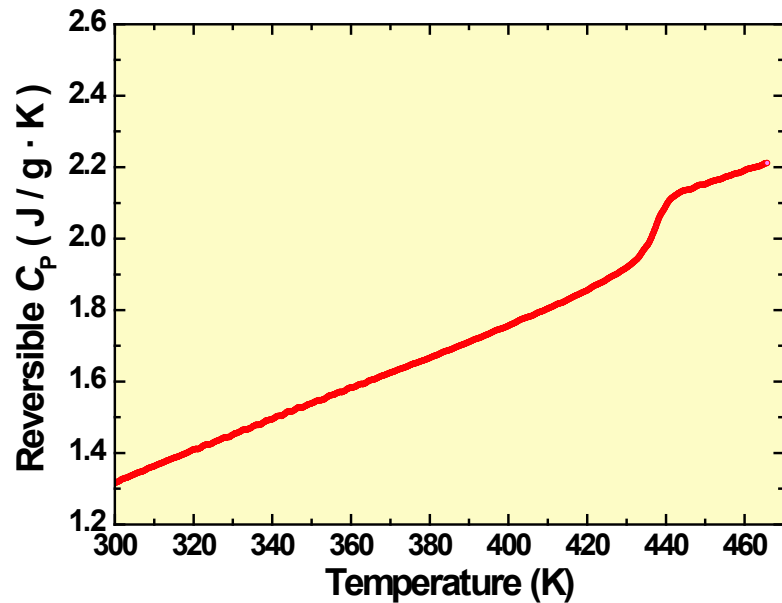
(Differential Scanning Calorimetry)



# Calorimetría de transiciones de fase

TM-DSC

(Temperature-Modulated Differential Scanning Calorimetry)



# Transmisión del calor

- CONDUCCIÓN TÉRMICA

(consecuencia de las interacciones entre átomos o moléculas que están vibrando; se transmite energía pero no masa)

- CONVECCIÓN TÉRMICA

(movimiento macroscópico de la masa de un fluido)

- RADIACIÓN TÉRMICA

(radiación electromagnética emitida por la superficie de un cuerpo a  $T > 0$ )



# Transmisión del calor: conducción térmica



En estado estacionario:

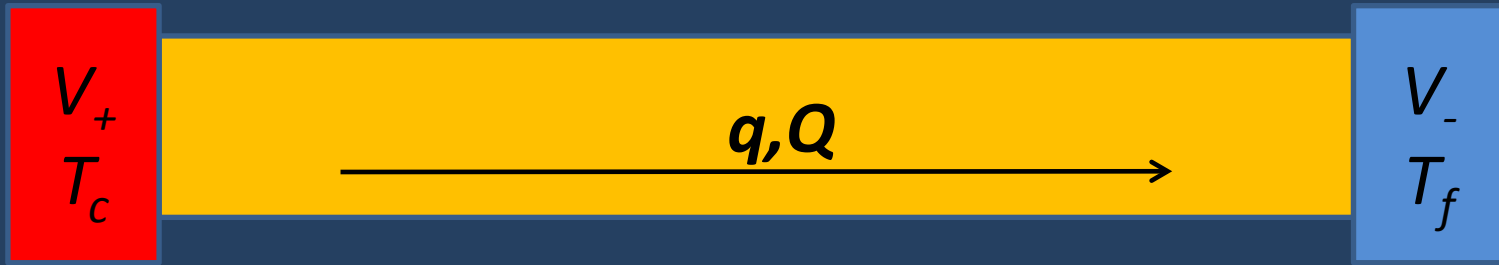
$$\left| \dot{Q} \right| = \frac{\delta Q}{dt} = \kappa \cdot A \cdot \left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right| \quad (\text{LEY de FOURIER})$$

Coeficiente de conductividad térmica  $\kappa$  : watt/(m·K)

Forma vectorial de la ley de Fourier:

$$\vec{\dot{Q}} = -\kappa \cdot A \cdot \vec{\nabla} T$$

# Analogía entre la conducción térmica y la conducción eléctrica



## LEY de FOURIER

$$|\phi| = \frac{\delta Q}{dt} = \kappa \cdot A \cdot \left| \frac{\Delta T}{\Delta x} \right|$$

$$\vec{j}_t = -\kappa \cdot \vec{\nabla} T$$

$$R_t = \frac{l}{A \kappa}$$

Capacidad calorífica

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

## LEY de OHM

$$|I| = \frac{dq}{dt} = \sigma \cdot A \cdot \left| \frac{\Delta V}{\Delta x} \right|$$

$$\vec{j}_e = -\sigma \cdot \vec{\nabla} V$$

$$R_e = \frac{l}{A \sigma}$$

Capacidad de un condensador

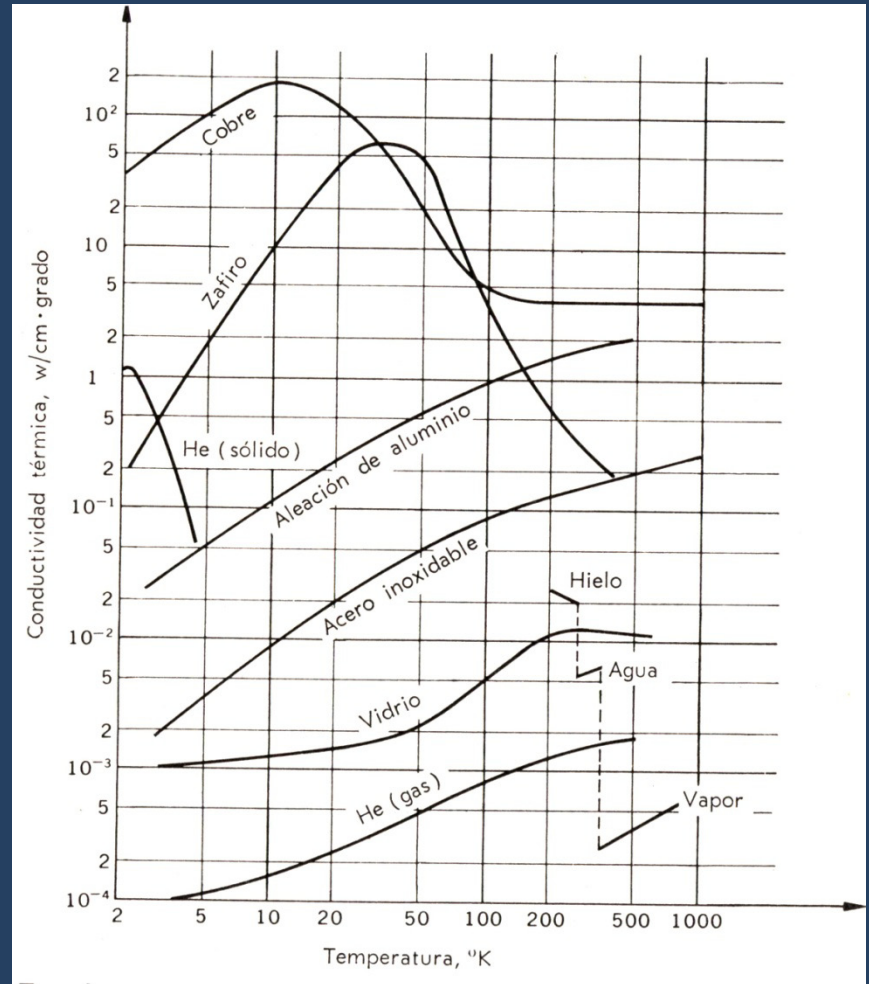
$$C = \frac{q}{\Delta V}$$

$$\tau = RC$$

# Conductividad térmica

Tabla 16-3 Conductividades térmicas  $k$  para diferentes materiales

Material	$k$ , W/m·K	$k$ , Btu·pulg./h·pie <sup>2</sup> ·F°
Aire (27°C)	0,026	0,18
Hielo	0,592	4,11
Agua (27°C)	0,609	4,22
Aluminio	237	1694
Cobre	401	2780
Oro	318	2200
Hierro	80,4	558
Plomo	353	2470
Plata	429	3080
Acero	46	319
Roble	0,15	1,02
Pino blanco	0,11	0,78
Hormigón	0,19-1,3	6-9
Vidrio	0,7-0,9	5-6



# Transmisión del calor: convección térmica

- **CONVECCIÓN TÉRMICA:** movimiento macroscópico de la masa de un fluido

Corriente de convección: corriente de un fluido que absorbe calor en un lugar y luego se desplaza a otro donde se mezcla con una porción más fría del fluido cediendo calor

$$|\dot{Q}| = \frac{\delta Q}{dt} = h \cdot A \cdot \Delta T$$

***h***: Coeficiente de convección

# Transmisión del calor: radiación térmica

$R$  : potencia radiante emitida/absorbida por unidad de área:

$$R = \varepsilon R_{cn} \quad (\text{Ley de Kirchhoff})$$

emisividad  
(= coeficiente de absorción)

potencia radiante emitida por un “cuerpo negro”

**Ley de Stefan-Boltzmann:**  $R_{cn} = \sigma T^4$

Constante de Stefan  $\sigma = 5.6705 \times 10^{-8}$  watt/(m<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>)

**Calor neto absorbido por un cuerpo a temperatura  $T$   
en un entorno a temperatura  $T_0$  :**

$$\dot{Q}_{neto} = \varepsilon \cdot A \cdot \sigma (T_0^4 - T^4)$$

# Transmisión del calor: radiación térmica

Ley de Stefan-Boltzmann:

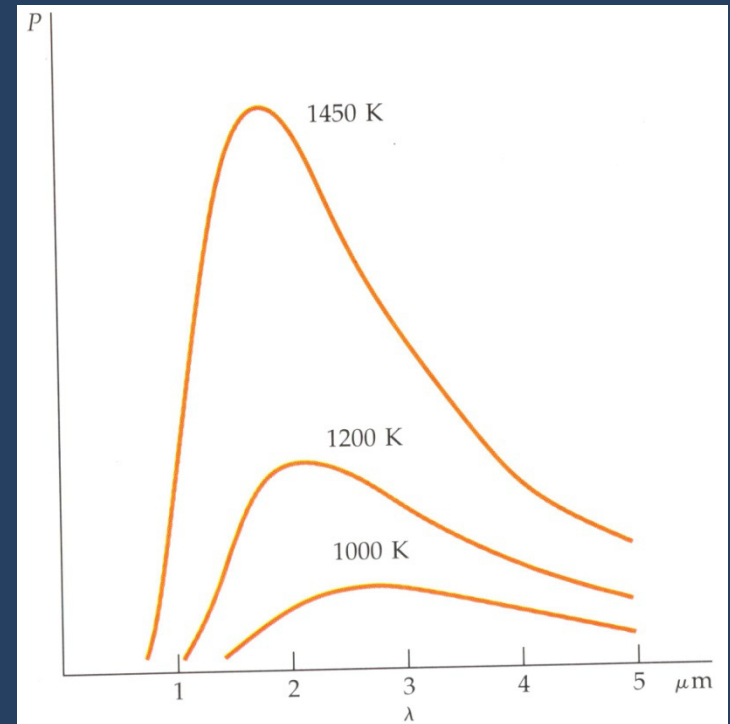
$$R_{cn} = \sigma T^4$$

Constante de Stefan  $\sigma = 5.6705 \times 10^{-8}$  watt/(m<sup>2</sup>·K<sup>4</sup>)

Ley “de desplazamiento” de Wien:

$$\lambda_{\max} = \frac{2.898 \text{ mm} \cdot \text{K}}{T}$$

termografías





# Técnicas experimentales de medida del calor específico y de la conductividad térmica a bajas temperaturas

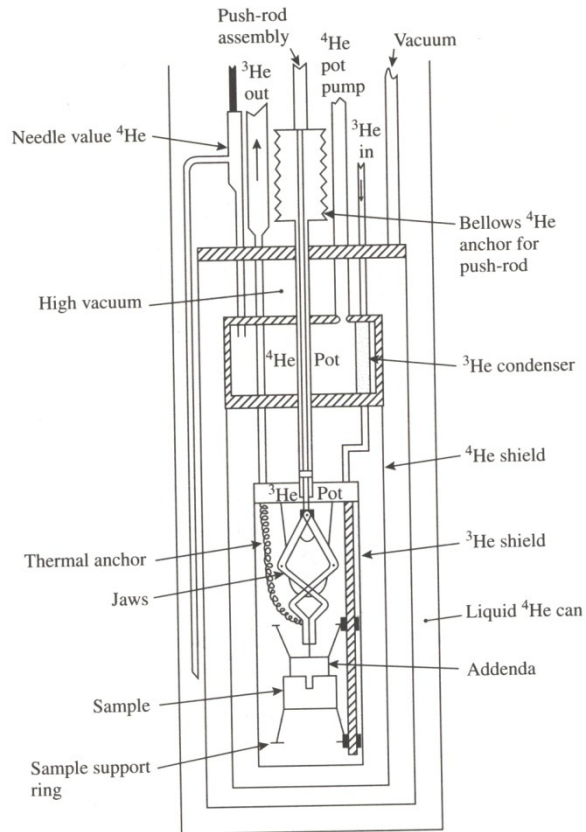


FIG. 7.2 Diagram of a cryostat using a mechanical heat switch for cooling a specific heat sample to either 1 K with  $^4\text{He}$  or to 0.3 K with  $^3\text{He}$  (from Collocott 1983b).

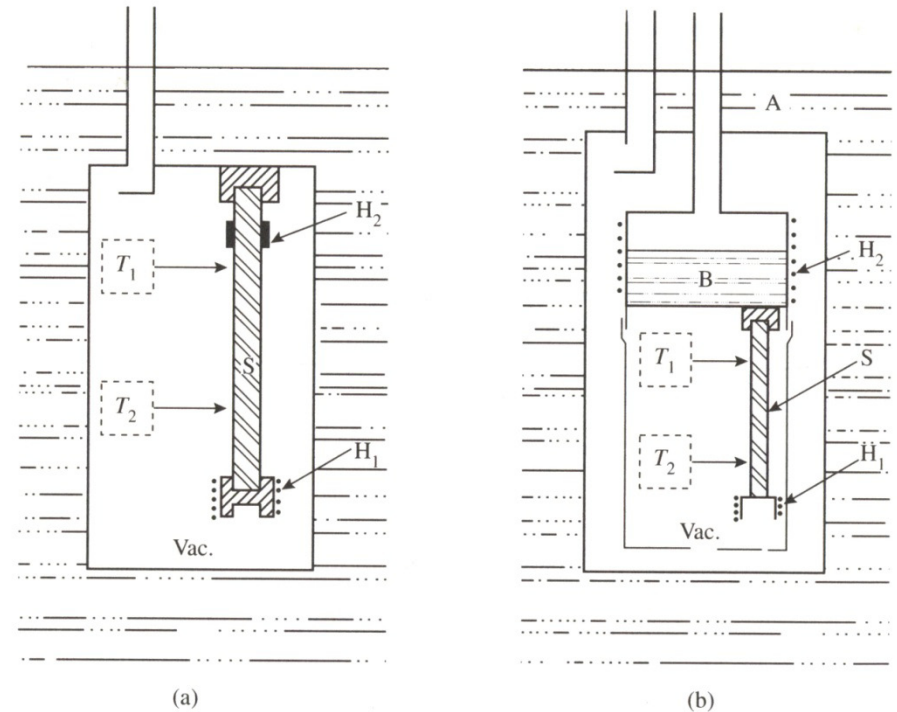


FIG. 7.4 Schematic diagrams of cryostats used for thermal conductivity measurement.



# Calor específico a bajas temperaturas: Métodos de medida

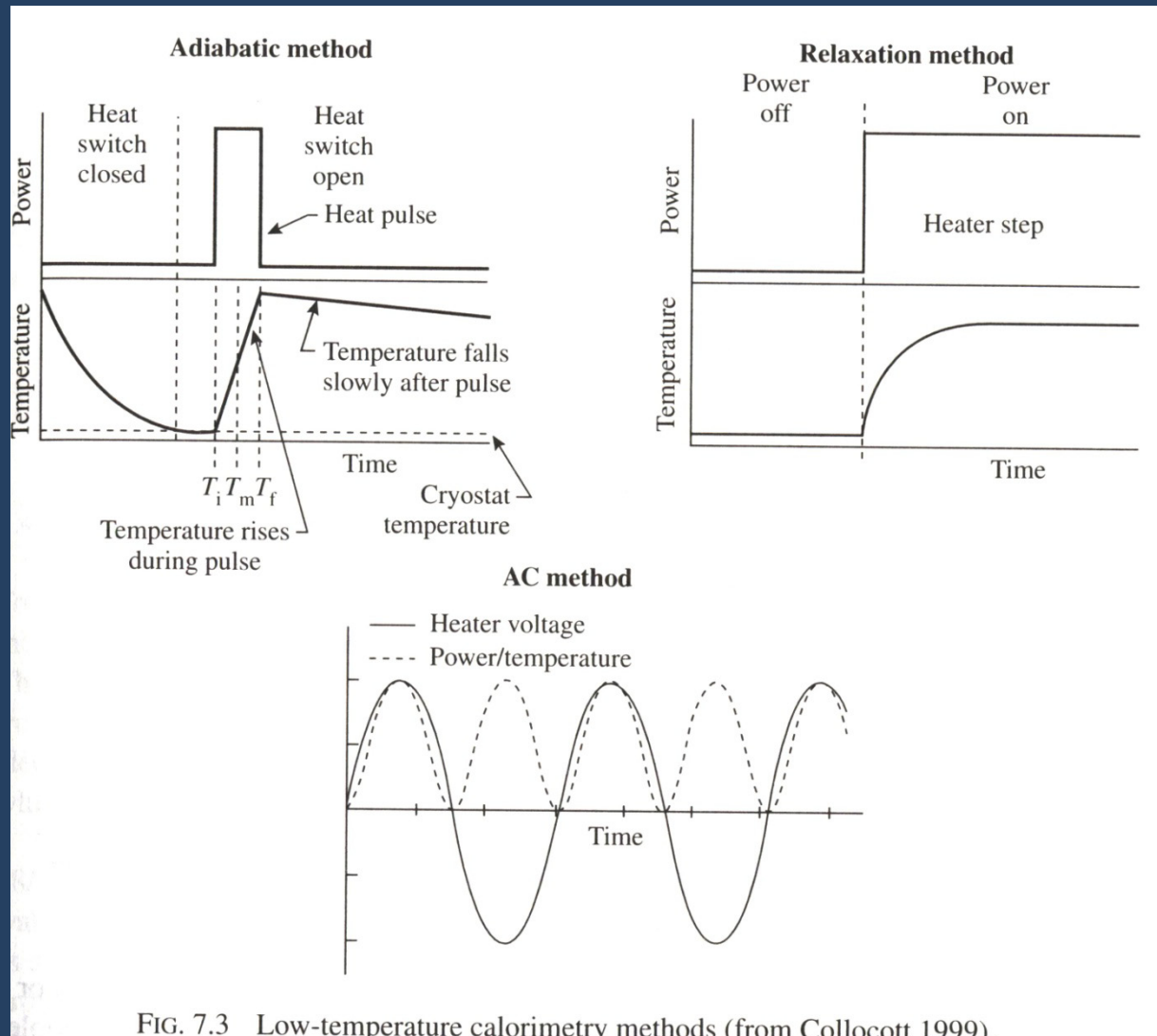
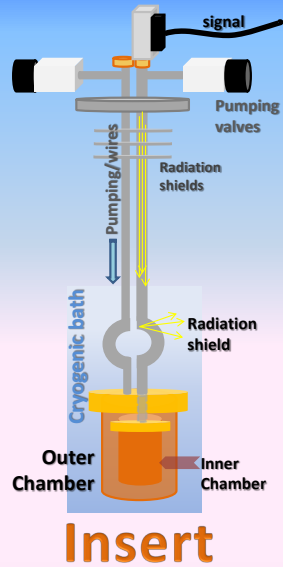
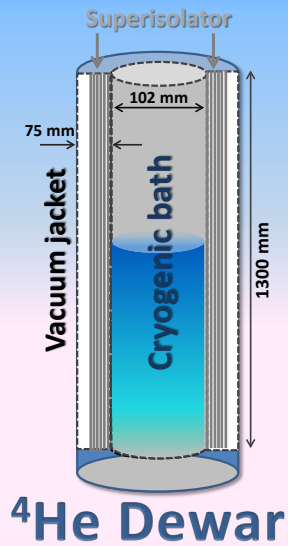
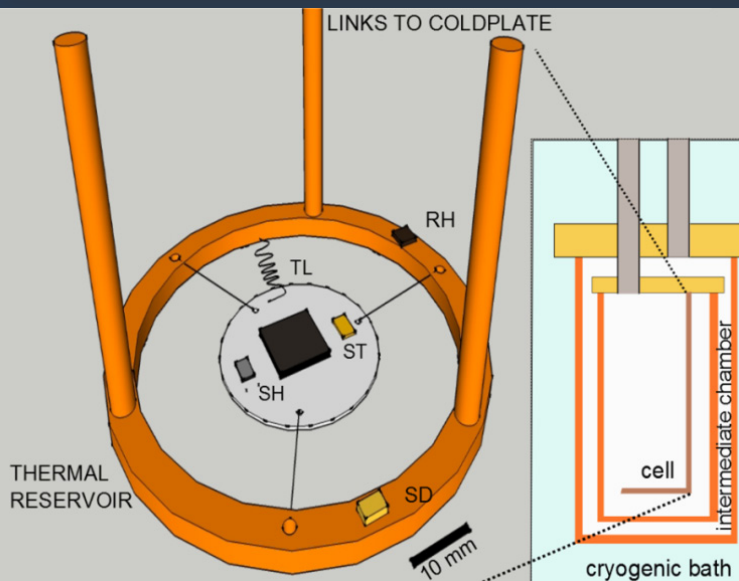
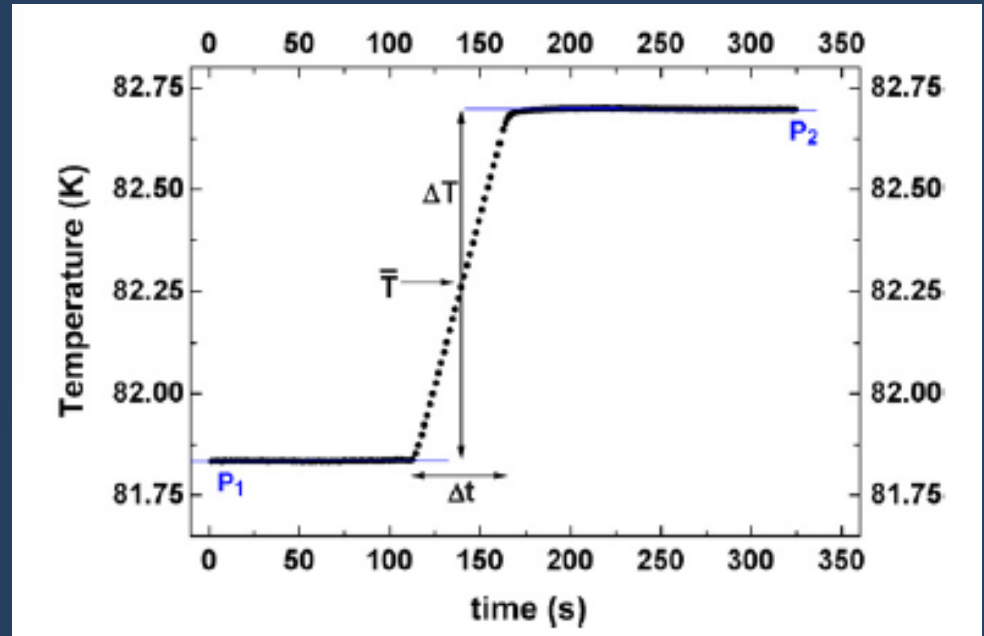


FIG. 7.3 Low-temperature calorimetry methods (from Collocott 1999).

# Calor específico a bajas temperaturas: Métodos de medida



## MÉTODO ADIABÁTICO ó de NERNST



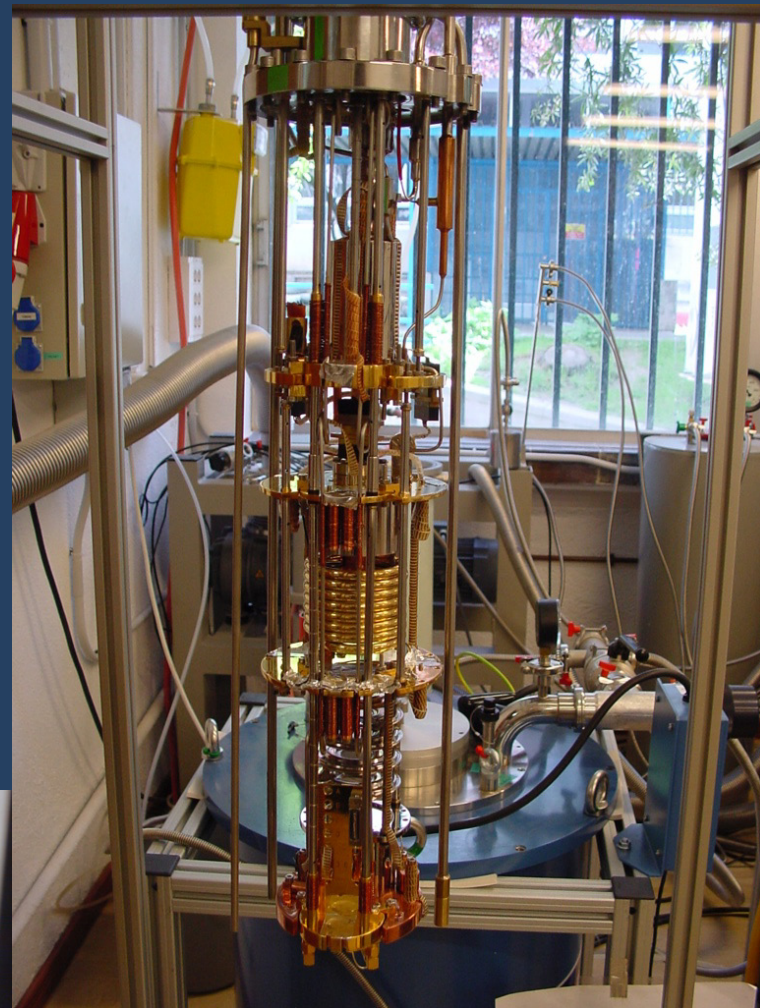
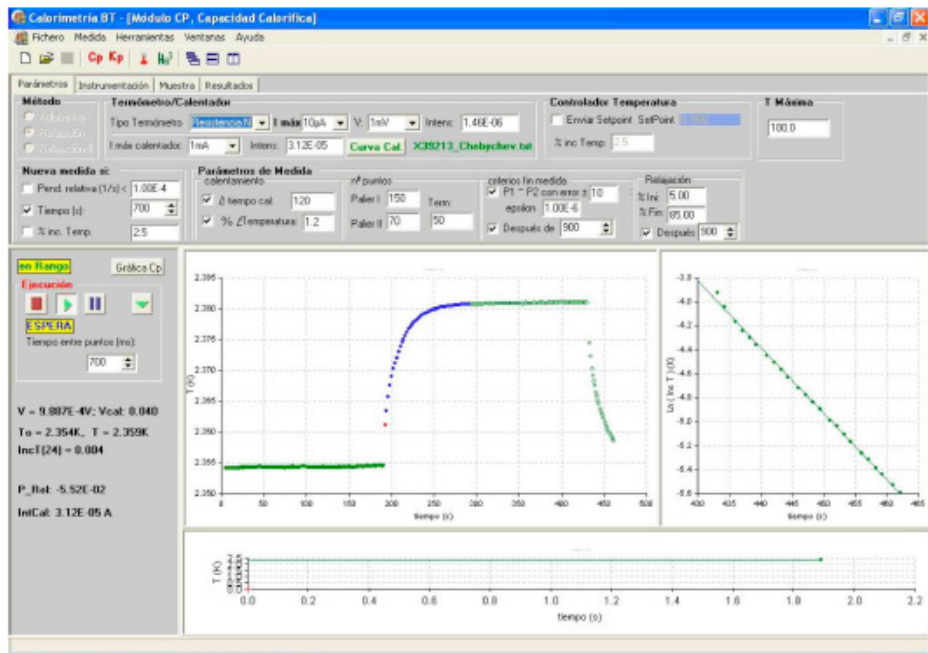
$$c = \frac{1}{m} \frac{Q}{\Delta T}$$

$$Q = V_{cal} I_{cal} \Delta t$$

# Calorimetría a bajas temperaturas

Refrigerador de dilución  $^3\text{He}$ - $^4\text{He}$  : 10mK - 2K

## MÉTODO de RELAJACIÓN TÉRMICA



Contacto térmico

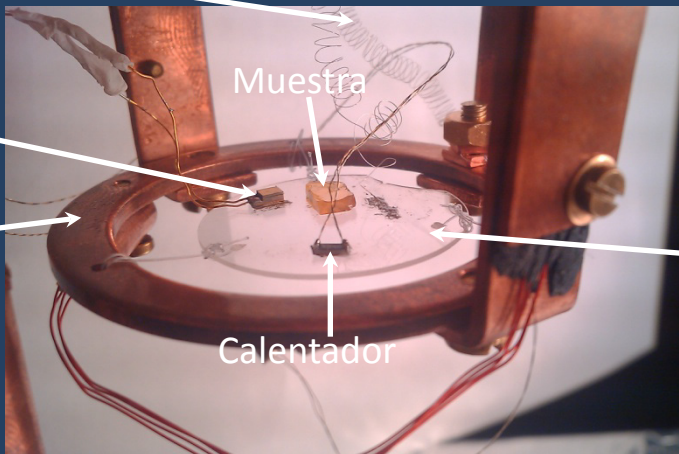
Termómetro

Muestra

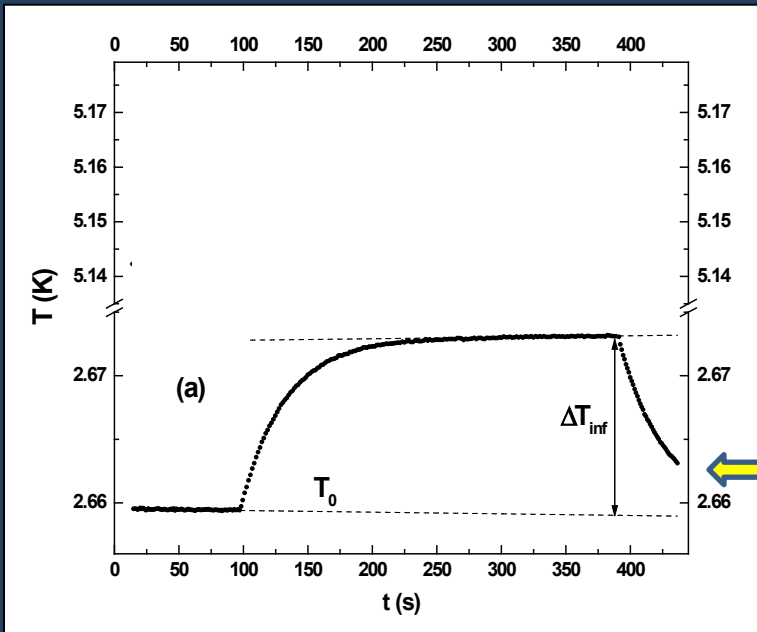
Calentador

Sustrato de zafiro

Foco térmico de control



# Calor específico a bajas temperaturas: Métodos de medida



$$T(t) = T_0(t) + \Delta T_{\infty} \exp(-t/\tau)$$

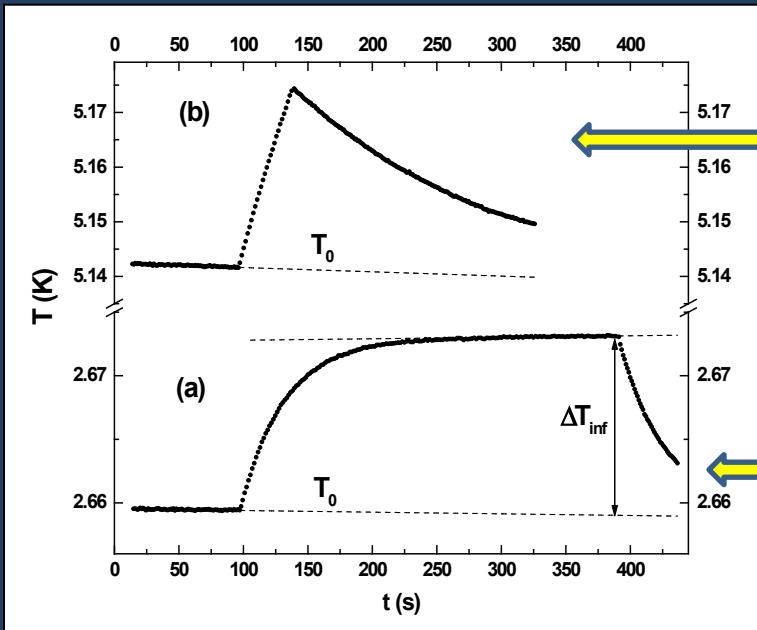
$$\tau = RC$$

RELAJACION (I)

$$C_p = K \cdot \tau$$

$$K = \frac{V_h I_h}{\Delta T_{\infty}}$$

# Calor específico a bajas temperaturas: Métodos de medida



RELAJACION (II)

$$T(t) = T_0(t) + \Delta T_{\infty} \exp(-t/\tau)$$

$$\tau = RC$$

RELAJACION (I)

$$C_p = K \cdot \tau$$

