

Bloque Termodinámica
Tema 6 Temperatura y Calor

6.1. Introducción.

6.1.1. Concepto de temperatura y calor.

La temperatura es una medida de la energía cinética (velocidad) media de las moléculas o átomos de un cuerpo. La temperatura *no es* una medida de la cantidad de calor ya que en dos cuerpos del mismo material e igual temperatura, si uno es más grande que el otro, también tendrá más cantidad de calor pero la temperatura será la misma en los dos.

El calor se transmite de un cuerpo a otro si hay diferencia de temperatura entre ambos. La medida de la temperatura al tacto es engañosa, así si tocamos una pieza de hierro y otra pieza de madera en una habitación (a temperatura ambiente menor que la del cuerpo humano), nos parece mucho más frío el hierro que la madera pero en realidad están a la misma temperatura ya que están en equilibrio térmico. Lo que ocurre es que el hierro nos “roba” más calor al tacto que la madera, por tener mayor capacidad de conducción de calor y mayor capacidad calorífica.

6.1.2. Equilibrio térmico.

El equilibrio térmico ocurre cuando no existe transmisión de calor entre cuerpos distintos (o dentro de un mismo cuerpo). En este caso la temperatura es la misma en todos los cuerpos (y homogénea dentro de un cuerpo).

Principio 0 de la termodinámica: Si dos objetos están en equilibrio térmico con un tercero, entonces también estarán en equilibrio térmico entre sí.

6.2. Termómetros y escalas de temperaturas.

Los termómetros se basan en la medida de la dilatación de un cuerpo (líquidos como en los termómetros de mercurio, o gases que son más precisos)

6.2.1. Escala Celsius o centígrada.

En 1742 Anders Celsius propuso sustituir la escala de Fahrenheit por una basada en el agua y va de 0°C (congelación) a 100°C (ebullición).

6.2.2. Escala Fahrenheit.

Esta escala fue muy difundida en los países anglosajones pero actualmente sólo se utiliza en USA. Fue establecida por Gabriel Fahrenheit en 1724 intentando tener una mezcla (agua con cloruro amónico) que se mantuviera líquida para las temperaturas invernales menores que 0°C.

$0^{\circ}C$ equivalen a $32^{\circ}F$.

$100^{\circ}C$ equivalen a $212^{\circ}F$

El tamaño de un grado Celsius no es el mismo que el de un grado Fahrenheit, así $1^{\circ}C = 1.8^{\circ}F$. Es decir, los grados Fahrenheit son más pequeños ya que en rango térmico del agua hay $180 = 212 - 32$, mientras que Celsius sólo hay 100.

Se cumple que:
$$C = (F - 32) \frac{5}{9} \quad [1]$$

6.2.3. Escala Kelvin o absoluta.

William Thomson (nombrado lord de Kelvin en 1892), estableció la mínima temperatura alcanzable por la materia en el cual las partículas de una sustancia quedan sin movimiento.

$-273^{\circ}C$ equivalen a $0 K$.

$0^{\circ}C$ equivalen a $273 K$

Los grados Kelvin son igual de grandes que los grados centígrados de modo que la escala Kelvin es igual que la escala Celsius restando 273.

6.2.4. Otras escalas. Réaumur, Rankine.

Hacia 1730, René-Antoine Ferchault de Réaumur (1683-1757) estudió la dilatación del termómetro de alcohol entre el hielo fundente y el agua hirviendo, y descubrió que un volumen de alcohol de 1000 partes pasaba a 1080, por lo que, tomando como fijos estos dos puntos, dividió su escala en 80 partes. Es la escala Réaumur que actualmente está en desuso.

$0^{\circ}C$ equivalen a $0^{\circ}Re$.

$100^{\circ}C$ equivalen a $80^{\circ}Re$

La relación:

$$\frac{C}{100} = \frac{Re}{80} = \frac{F - 32}{212 - 32} \quad [1']$$

permite pasar entre estas escalas termométricas.

William John Macquorn Rankine, realizó estudios sobre máquinas de vapor y en 1859 utilizó una escala termométrica que lleva su nombre. El grado Rankine tiene su punto de cero absoluto a $-459,67^{\circ}F$ y los intervalos de grado son idénticos al intervalo de grado Fahrenheit. La relación entre la temperatura en grados Rankine ($^{\circ}R$) y la temperatura correspondiente en grados ($^{\circ}F$) Fahrenheit es: $R = F + 459.7$

Como resumen de las diferentes escalas termométricas tenemos:

Escala	Cero Absoluto	Fusión del Hielo	Evaporación
Kelvin	0 K	273.2 K	373.2 K
Rankine	0°R	491.7°R	671.7°R
Réamur	-218.5°Re	0°Re	80.0°Re
Celsius	-273.2°C	0°C	100.0°C
Fahrenheit	-459.7°F	32°F	212.0°F

6.3. Gases ideales y reales: ecuación de estado.

6.3.1. Gases ideales: Boyle y Gay-Lussac.

Recordamos:

Ley de Boyle:

$$PV = cte \quad [2]$$

que se cumple a temperatura constante. Es decir, al comprimir un gas, como habrá aumento de la temperatura, debemos dejar que salga calor del sistema para que su temperatura se mantenga constante y se pueda cumplir [2]. Al contrario, en una expansión, deberá dejarse que entre calor al para calentar al sistema. Estos procesos en los que se deja que haya intercambio de calor con el exterior y que permitan estar en cada instante en equilibrio térmico, se llaman procesos *no adiabáticos*.

Veremos en §7.3.4 que la ley de Boyle debe ser modificada si no hay intercambio de calor (procesos adiabáticos).

La ley de los gases ideales viene dada por su ecuación de de estado, según Charles y Gay-Lussac:

$$PV = nRT \quad [3]$$

Un gas ideal supone que las moléculas están muy separadas y casi no interaccionan entre sí, y cuando chocan con el recipiente lo hacen de forma elástica. En condiciones normales (0° C y 1 atm) casi todos los gases pueden ser considerados ideales.

En [3], R es la constante de los gases ideales y se cumple:

$$R = N_A k_B = 8.314 \frac{J}{mol \cdot K} = 0.082 \frac{atm \cdot L}{mol \cdot K}$$

donde N_A es el número de Avogadro = 6.02×10^{23} y

k_B es la constante de Boltzmann = $1.381 \times 10^{-23} \frac{J}{K} = 8.617 \times 10^{-5} \frac{eV}{K}$.

El número de moles cumple: $n = \frac{\text{masa del gas}}{\text{masa molecular del gas}}$ y tenemos que el

número N de moléculas del gas cumplirá: $N = nN_A$.

Podemos escribir la ley de Gay-Lussac como:

$$PV = nRT = nN_A k_B T = Nk_B T$$

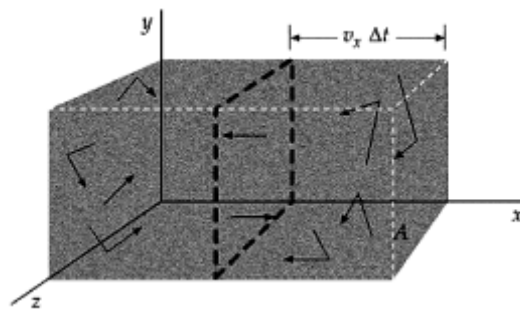
En condiciones normales ($0^\circ C = 273^\circ K$ y $1 atm$), $1 mol$ de cualquier gas ideal ocupa 22.4 litros: $PV = nRT \Rightarrow V = \frac{nRT}{P} = \frac{1 \cdot 0.082 \cdot 273}{1} = 22.4 L$

6.3.2. Teoría Cinética de los gases.

Supongamos un gas en un recipiente. En un intervalo de tiempo Δt , chocan contra la pared un número de moléculas dado por:

$$\frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot v_x \Delta t \cdot A$$

donde N es el número total de moléculas del gas y V es el volumen del recipiente. A es el área de una pared lateral del recipiente. De este modo, la mitad de las partículas a una distancia $v_x \Delta t$ de la pared, chocarán contra ella, siendo v_x la componente de la velocidad en dirección perpendicular a la pared.



En el choque elástico con la pared rígida, las moléculas cambian su momento lineal en:

$$\Delta p = (2mv_x) \cdot \left(\frac{1}{2} \frac{N}{V} \cdot v_x \Delta t \cdot A \right) = \frac{N}{V} m \cdot v_x^2 \Delta t \cdot A$$

donde m es la masa de cada molécula. El factor 2 se debe a que las moléculas golpean a la pared con momento lineal mv_x y salen despedidas con $-mv_x$, de modo que para una sola molécula el incremento de momento sería $2mv_x$.

La presión sobre la pared es: $P = \frac{F}{A} = \frac{1}{A} \frac{\Delta p}{\Delta t} = \frac{N}{V} mv_x^2$, por lo que se cumple:

$$PV = Nmv_x^2$$

y como las partículas se mueven con diferentes velocidades, tomamos valores medios:

$$PV = 2N \left(\frac{1}{2} mv_x^2 \right)_m$$

donde se ha multiplicado y dividido por 2, y el subíndice m significa valor medio.

Por la ecuación de Gay-Lussac:

$$2N \left(\frac{1}{2} mv_x^2 \right)_m = Nk_B T$$

que se puede escribir:

$$\frac{1}{2} mv_x^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

Si se supone que las velocidades de las partículas se mueven por igual en las tres direcciones del espacio: $(v^2)_m = (v_x^2)_m + (v_y^2)_m + (v_z^2)_m = 3(v_x^2)_m$ y entonces:

$$\left(\frac{1}{2} mv^2 \right)_m = \frac{3}{2} k_B T \quad [4]$$

donde el primer término es la energía cinética media de una molécula del gas.

Para N moléculas:

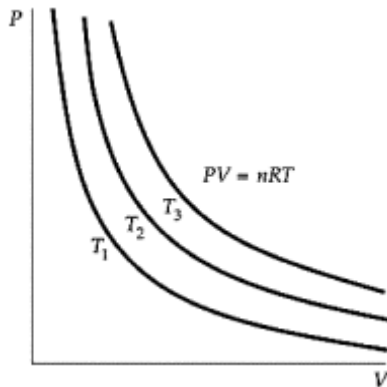
$$(E_c)_m = N \left(\frac{1}{2} mv^2 \right)_m = \frac{3}{2} Nk_B T = \frac{3}{2} nRT \quad [5]$$

Esta ecuación proporciona la energía cinética de traslación de un gas ideal y es importante porque en un gas monoatómico (gases nobles) es la llamada energía interna del gas. En los gases que no son monoatómicos, como veremos en §7.3.3, la energía interna puede tener contribuciones de rotaciones.

A partir de la ecua. [5], la ecuación de estado $PV = nRT$ se puede escribir como:

$$PV = \frac{2}{3} (E_c)_m$$

6.3.3. Gases reales: Van der Waals



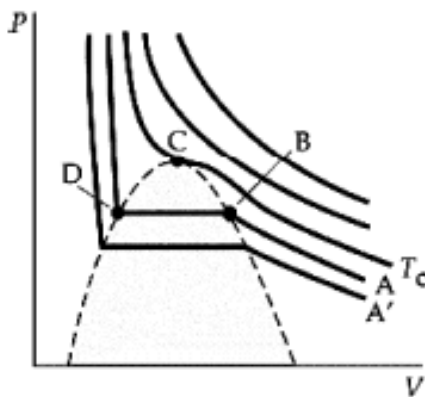
Para un gas ideal vimos que se cumplía la ecuación de estado (Gay-Lussac) [3]:

$PV = nRT$. De este modo, para un determinado número de moles de un gas ideal en diferentes estados de presión, volumen y temperatura se cumple:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

Aunque la mayoría de los gases se comportan como gases ideales a presiones ordinarias, cuando la presión es bastante alta o la temperatura lo suficientemente baja para la densidad del gas sea grande, las moléculas del gas se acercan entre sí y el gas deja de comportarse como ideal. Entonces la ec. [3] debe llevar correcciones dadas por la ecuación de van der Waals que describe el comportamiento de un gas real:

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - bn) = nRT \quad [6]$$



La magnitud de b representa el volumen de un mol de gas, siendo bn pequeño a grandes volúmenes (bajas densidades). El término $\frac{an^2}{V^2}$ representa un descenso de presión debido a choques entre moléculas del gas y es un término pequeño también a bajas densidades. Es decir, a bajas densidades se recupera el límite de los gases ideales.

6.4. Dilatación térmica.

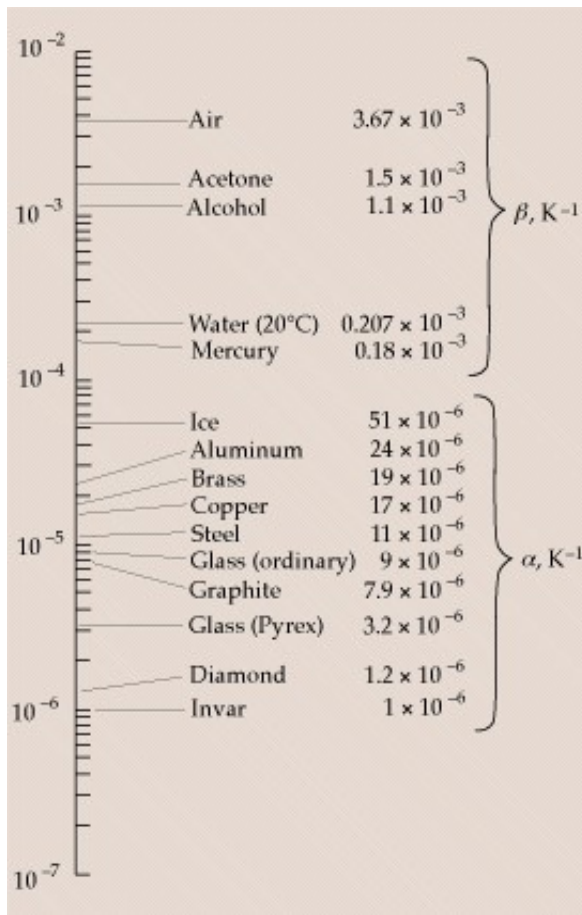
Dilatación lineal. El incremento de longitud viene dado por:

$$\Delta L = \alpha L \cdot \Delta T \quad [7]$$

donde α es el coeficiente de dilatación lineal (K^{-1}) que en los sólidos y líquidos es independiente de la presión pero puede variar con la temperatura.

Dilatación de volumen. Se caracteriza por una ecuación análoga:

$$\Delta V = \beta V \cdot \Delta T \quad [8]$$

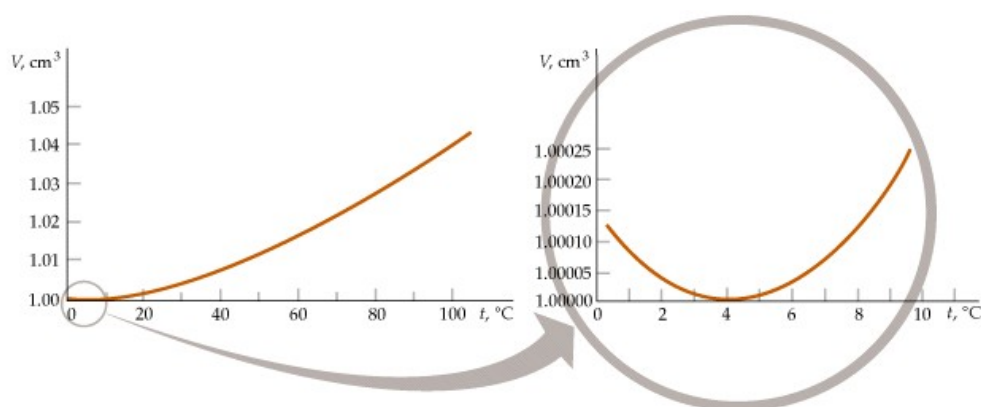


se cumple que $\beta = 3\alpha$

Como aplicación técnica, en un metal, aproximadamente por cada 10 K y 10 m tiene lugar un alargamiento de $10^{-3} m = 1 mm$

Cabe destacar la existencia de ciertos materiales de aleaciones metálicas magnéticas llamadas Invar en los que la magnetostricción (contracción magnética) compensa la dilatación magnética. Fueron descubiertos por Charles Edouard Guillaume en 1896 con la intención de que el metro patrón no variara en verano con respecto al invierno. Actualmente se utilizan en rejillas metálicas para estabilizar la imagen en las TV color.

También es notorio que el agua al calentar se desde 0° C sufre una contracción hasta 4° C que le permite ser más densa a esa temperatura, hundirse al fondo de los lagos en los que las capas superiores están heladas y permitir entonces la vida acuática en condiciones frías.



Se puede definir también una dilatación superficial en la que el coeficiente de dilatación superficial es el doble que el coeficiente de dilatación lineal.

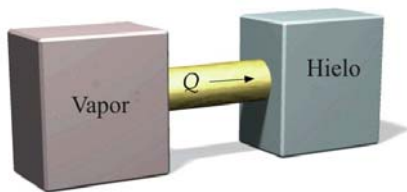
6.5. Propagación térmica.

En todos los mecanismos de transmisión de calor, la velocidad de enfriamiento de un cuerpo es aproximadamente proporcional a la diferencia de temperatura que existe entre el cuerpo y sus alrededores (**ley de enfriamiento de Newton**).

Existen tres mecanismos básicos de transmisión de calor que en situaciones reales se pueden presentar simultáneamente aunque algunos pueden ser los dominantes.

6.5.1. Conducción

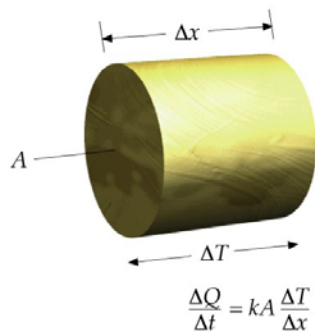
El calor se propaga por vibración térmica (fonones) sin que haya transporte de masa.



Si ΔQ es la cantidad de energía térmica (calor) que se transmite por conducción en un intervalo de tiempo Δt , se denomina corriente térmica I a la velocidad o ritmo de conducción: Experimentalmente, se encuentra que I es proporcional al gradiente de temperatura $\Delta T/\Delta x$:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = kA \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad [9]$$

donde A es la sección, ΔT es el incremento de temperatura, Δx es la longitud y k es la conductividad térmica.



A partir de [9], tenemos:

$$\Delta T = I \frac{\Delta x}{kA} = IR \quad [9']$$

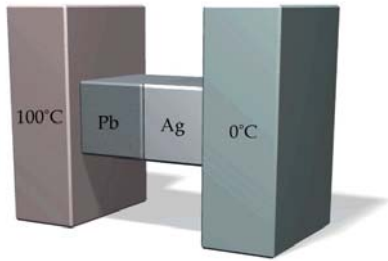
la resistencia térmica R se ha definido como:

$$R = \frac{\Delta x}{kA} \quad [10]$$

Se puede comparar la similitud de [9'] con la ley de Ohm: $V = IR$ donde la resistencia eléctrica viene dada por: $R = \frac{\ell}{\sigma A}$ con σ la conductividad eléctrica, ℓ la longitud del cable y A su sección.

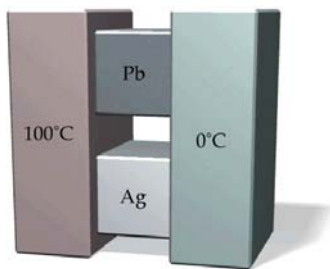
Dada esta equivalencia entre la resistencia térmica y la eléctrica, para las combinaciones de resistencias térmicas se cumplen las mismas ecuaciones que para las eléctricas. Así para la situación de las figuras siguientes, conociendo las conductividades térmicas, las longitudes y secciones respectivas, se calcularía la

resistencia individual del plomo y de la plata y podríamos obtener la resistencia en serie total:



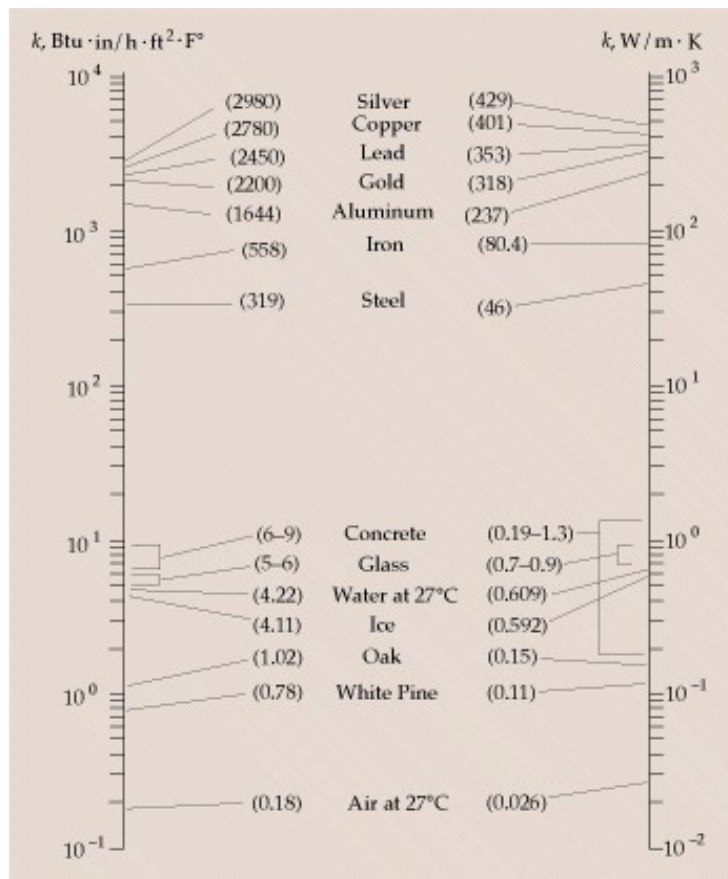
$$R_T = R_{Ag} + R_{Pb} \quad [11]$$

y para el caso en paralelo:



$$\frac{1}{R_T} = \frac{1}{R_{Ag}} + \frac{1}{R_{Pb}} \quad [12]$$

Puesto que la corriente térmica I es un cociente entre energía y tiempo se mide en vatios W . La conductividad térmica se mide en W/mK . La resistencia térmica R en K/W .

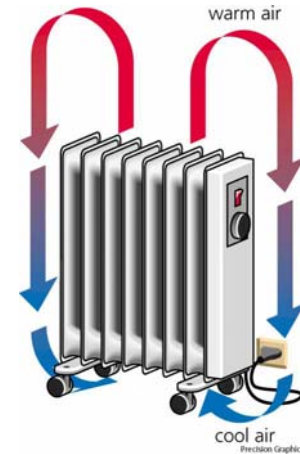


6.5.2. Convección

La propagación por convección implica transporte de masa. Las gases o líquidos al calentarse se expansionan y al volverse menos densos se elevan. Una vez alcanzada cierta altura, se enfrían y se vuelven densos de nuevo con lo que descienden y el proceso se repite.

Este tipo de movimiento de masas de fluido ocurre, por ejemplo, al hervir agua en un cazo o también en la atmósfera como responsable de la creación de brisas.

En cualquier caso, su modelización y estudio matemático es muy complejo



6.5.3. Radiación

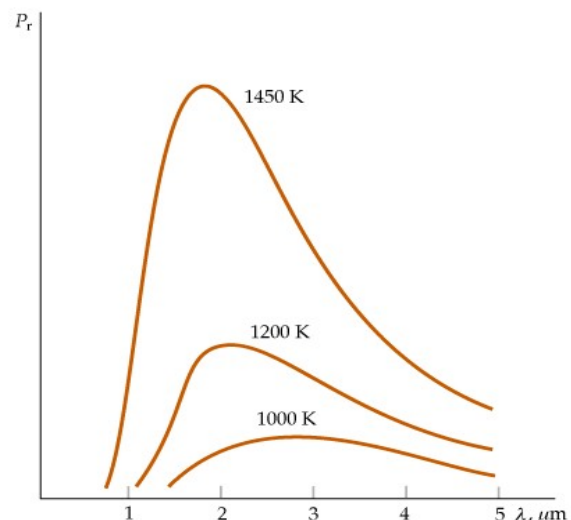
Se trata de la propagación del calor por medio de ondas electromagnéticas. Todo cuerpo caliente radia calor a sus alrededores, donde la potencia P radiada viene dada por la ley de Stefan-Boltzmann:

$$P = eA\sigma T^4 \quad [13]$$

siendo la constante de Stefan $\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$, el A área del cuerpo, la temperatura T , y un factor de emisividad e entre 0 y 1.

En realidad todo cuerpo caliente radia ondas electromagnéticas barriendo todo el espectro. Este tipo de radiación se denomina radiación del cuerpo negro ya que, por motivos históricos, se empezó a estudiar en un horno negro caliente. Su estudio por Max Planck dio lugar, a principios del siglo XX, al nacimiento de la Mecánica Cuántica ya que para poder reproducir teóricamente el espectro de radiación de un cuerpo negro se necesitaba que la energía no fuera emitida de modo continuo sino mediante paquetes energéticos (cuantos de energía).

Cualquier cuerpo caliente emite el mismo espectro electromagnético que un horno negro, así el sol emite como un cuerpo negro, así el sol emite como un cuerpo negro. Las diferencias entre los espectro de emisión de los cuerpos calientes vienen dadas principalmente por su temperatura.



El espectro de radiación de un cuerpo caliente tiene un máximo en su emisión cuya longitud de onda viene dada por la ley de Wien

$$\lambda_{\max} \cdot T = cte \quad [14]$$

siendo la *cte* la constante de Wien cuyo valor es $2.898 \times 10^{-3} \text{ mK}$. Un cuerpo más caliente tiene su máximo de emisión desplazado hacia longitudes de onda más cortas. Así cuando el hierro se calienta primero se pone al rojo pero si se calienta aún más va adquiriendo un tono más brillante y azulado.

Mediante la ley de Wien y conociendo cual es la longitud de onda del máximo de emisión, es posible determinar la temperatura de las estrellas y del sol. El sol cuya temperatura es de 5780 K tiene un máximo de emisión a 475 nm que corresponde al verde-azulado.

Las bombillas de filamento emiten como un cuerpo negro. El filamento incandescente tiene una temperatura de entorno a 3000 K y aunque nosotros las vemos brillantes en realidad su máximo de emisión ocurre a longitudes de onda muy largas (entorno a 800 nm) que corresponden al infrarrojo. Esta es la razón por la cual las bombillas son un sistema de iluminación energéticamente poco eficaz ya que gran parte de su energía se desprende en forma de calor.