III ¿QUÉ ES ESA COSA LLAMADA CALOR?

3 – 1. El concepto de Energía

En los cursos elementales de Mecánica, se define a menudo la energía como "la capacidad para producir trabajo".[1] Enunciada en forma descriptiva, la idea expresada es correcta, pero cuantitativamente esta definición sólo es aplicable a sistemas mecánicos conservativos. En un sistema mecánico no conservativo, — por ejemplo, donde se disipe calor por fricción — el calor liberado no puede convertirse cuantitativamente en trabajo.

Para la Termodinámica, que debe ser aplicada cuantitativamente, esta definición tampoco es buena tanto por la imposibilidad de convertir totalmente en trabajo el calor intercambiado en cualquier proceso como a que el término "trabajo" requiere una definición que sea más precisa que la idea general que ordinariamente transmite[2].

Desde el punto de vista de la Termodinámica, sería mejor describir *cualitativamente* a la energía como "*la capacidad de inducir un cambio en aquello que intrínsecamente se resiste al cambio*"[3]. Esta capacidad representa una combinación de un esfuerzo empleado para vencer la resistencia a un tipo de cambio y la magnitud del cambio producido. Esa combinación describe cualitativamente todas las formas de energía conocidas.

El esfuerzo involucrado se mide *cuantitativamente* por lo que, en Termodinámica, se ha definido como *fuerza impulsora* o *variable impulsora.* Una variable impulsora es una coordenada que tanto causa como controla la dirección del cambio de otra coordenada[4]. El valor cuantitativo de este cambio se llama *desplazamiento*. El producto de una variable impulsora y el desplazamiento asociado representa siempre una cantidad de energía, pero en Termodinámica esta cantidad sólo tiene sentido con relación a un sistema específicamente definido.

En un sistema dado suelen haber dos maneras de situar una variable impulsora y el desplazamiento que produce. En una de las formas tanto la variable impulsora como el desplazamiento son coordenadas del sistema y están localizados totalmente dentro de él, de manera que la energía calculada a partir de su producto representa un cambio en la *energía interna* del sistema. Si tanto la variable impulsora como el desplazamiento están situados totalmente en el entorno, la energía calculada es entonces un cambio en la *energía total* del entorno.

En algunos casos puede ocurrir que el desplazamiento se produzca dentro del sistema pero la variable impulsora sea una variable del entorno aplicada externamente sobre el límite del sistema. Como por definición, el límite del sistema es una región de espesor cero, que no contiene materia, la energía calculada de esta manera no será ni una propiedad del sistema ni del entorno. Por ello, se puede considerar que representa una cantidad de energía *en tránsito* entre ambos.

En toda aplicación cuantitativa de la Termodinámica es de suma importancia hacer una distinción cuidadosa entre cambios de energía dentro de un sistema, en el entorno o la energía en tránsito entre ellos. Esto resalta la necesidad de definir con precisión los límites de todo sistema termodinámico.

---

[1] Esta definición fue dada por Rankine en 1855 en su *Outlines of the Science of Energetics* quien la consideraba una medida de lo que, en 1825, Gaspard Coriolis llamó *trabajo mecánico.*

[2] En Termodinámica, hay una coordenada que se mide por la "capacidad para producir trabajo", se llama *exergía.*

[3] En esta manera de presentar cualitativamente la energía coincidimos con Thomas W. Leland Jr. expuestos en su *Basic Principles of Classical and Statiscal Thermodynamics* aunque disentimos en algunos aspectos de su descripción cuantitativa.

[4] La expresión "fuerza impulsora" está muy arraigada en el vocabulario termodinámico. Pero su empleo puede transmitir la idea que lo que provoca un cambio es siempre una fuerza newtoniana. Como en muchos casos lo que induce el cambio en alguna coordenada de un sistema en una coordenada de otro tipo, es más adecuado el empleo de la expresión "variable impulsora".

3 - 2. Variables impulsoras termodinámicas y no termodinámicas

A fin de explicar la naturaleza de las variables impulsoras, se podría considerar un sistema definido por una única partícula de un fluido simple, ya sea un gas o un líquido. El estado de una partícula única (o de un número reducido de partículas) se suele indicar como *microestado*. Como ya se hemos aclarado, los sistemas formados por una o varias partículas últimas son sistemas no termodinámicos.

En el caso de una partícula única, podría suponerse que la misma es una masa esférica rígida, cuyas variables son todas mecánicas, que no tiene posibilidad de ningún cambio interno y que obedece a la mecánica newtoniana. En el entorno de este sistema monopartícula se encuentran partículas similares de este fluido. Desde el punto de vista newtoniano, la masa de este sistema resiste cualquier cambio en su condición de movimiento. Sólo puede ocurrir un cambio específico si se aplica una fuerza externa que venza la resistencia interna inherente de la masa. Si bien existe atracción y repulsión mutua entre el sistema y las partículas vecinas la condición de equilibrio mecánico permite considerar que el sistema resiste cualquier desplazamiento de una posición en la cual esta atracción y repulsión están balanceadas. Para producir un cambio en esta situación, se debe aplicar, durante un determinado lapso, un vector fuerza dirigida hacia el centro de masa del sistema. Esta fuerza debe ser producida por el entorno de la partícula elegida como sistema. El mecanismo de su generación está dado por la acción de las partículas circundantes en el ejercicio de su atracción o repulsión o mediante la colisión con el sistema. El producto escalar del vector fuerza generado de esta manera y el vector que representa el desplazamiento resultante de la posición del sistema, determina la energía adicionada al sistema. Esa energía resulta en un incremento de la velocidad del sistema y en una variación de la posición del mismo respecto de las partículas circundantes.

Como los desplazamientos que acabamos de mencionar representan cambios en las coordenadas de microestado, definimos al vector fuerza que los produce como *fuerza impulsora del microestado*. De acuerdo con la mecánica newtoniana a esta fuerza aplicada se le opone siempre una fuerza de sentido contrario que representa la resistencia al cambio del sistema. Si bien desde el punto de vista mecánico se pueden ubicar esas a dos fuerzas en cualquier punto a lo largo de su recta de acción común, para describir que hay energía en tránsito conviene pensar en ellas como oponiéndose mutuamente en la frontera del sistema. En cambio, si se las quiere describir como la variación de energía del sistema, conviene ubicarlas como oponiéndose en el interior del sistema. Una característica importante de las fuerzas impulsoras de microestado es que ellas son verdaderos vectores fuerza en el sentido newtoniano. Este no ocurre en lo que se definen como *fuerzas impulsoras termodinámicas* que son los agentes del cambio de las variables termodinámicas en sistemas multipartículas.

3 - 3. Fuerzas (variables) impulsoras termodinámicas

En contraste con los sistemas monopartículas que comentados en la Sección anterior, para sistemas termodinámicos — que, como ya se ha mencionado, contienen un número elevado de partículas — usualmente interesan tanto las variaciones de la energía interna como los cambios en la posición y movimiento de todo el sistema. Las variaciones de la energía interna del sistema se deben definir en términos de variables macroscópicas, cada una de las cuales es el resultado colectivo de un enorme número de microestados de todas las partículas de ese sistema.

La suma vectorial de todas las fuerzas impulsoras de microestado podrá tener un valor igual o distinto de cero. Cuando es cero significa que las partículas individuales están orientadas de manera aleatoria en todas las direcciones posibles. En este caso, puede considerarse que el resultado es de naturaleza completamente escalar.

El efecto acumulativo de todos los cambios inducidos de microestado, produce un cambio completamente escalar en alguna variable del sistema total, como puede ser la presión, la temperatura o el volumen del mismo. Este cambio total es el desplazamiento inducido por la variable impulsora termodinámica.

Debido a que esas variables impulsoras termodinámicas no son necesariamente *vectores fuerza* verdaderos en el sentido newtoniano sino que pueden ser también magnitudes escalares, no siempre estarán balanceadas por otras fuerzas impulsoras que se oponen al cambio. La dirección o el sentido de los desplazamientos producidos por esas variables impulsoras, se

realiza estableciendo una diferencia entre el valor de una variable termodinámica en el lado exterior de su frontera y el valor de esa misma variable en algún lugar dentro del sistema. Esa diferencia puede ser de cualquier magnitud, finita o infinitesimal. Cuando esa diferencia es nula no hay cambio neto inducido y no se transfiere energía.

En la Sección anterior, al analizar las fuerzas impulsoras de microestado, se hizo evidente que la fuerza que se debe aplicar o vencer, para provocar un cambio en la posición o en el movimiento de cada una de las partículas de un sistema depende tanto de la naturaleza de las partículas como de su entorno. Si los estados de un sistema formado por una o varias partículas y su entorno permanecen constantes, esto significa que la fuerza necesaria para inducir un cambio es también constante e igual, en módulo, a la resistencia al cambio que ofrece el sistema, sin importar cuántas partículas individuales están presentes en el sistema.

Debido a que cualquier variable impulsora termodinámica en un sistema es el resultado de componer todas las fuerzas impulsoras de microestado, ella debería ser independiente del número de partículas presentes, siempre y cuando todas ellas tengan el mismo ambiente y las mismas características individuales. Las variables de un sistema que tienen este tipo de independencia del número de partículas presentes son las que hemos llamado *coordenadas intensivas*. Todas las variables impulsoras termodinámicas son coordenadas de este tipo.

El desplazamiento inducido por una variable impulsora termodinámica en un sistema, es la sumatoria de todos cambios en los movimientos y posiciones de todas las partículas de ese sistema. Consecuentemente, si se altera el número de partículas, — esto es cambia solamente el tamaño del sistema — se altera exactamente en la misma proporción el desplazamiento del conjunto. Esto significa que todo el conjunto al que llamamos "desplazamiento" debe ser un cambio en una coordenada termodinámica *extensiva* del sistema.

Si la magnitud de un desplazamiento varía directamente con el tamaño del sistema en el cual ocurre, mientras que la fuerza impulsora no es afectada, el producto de la fuerza impulsora por el desplazamiento debe cambiar directamente con el tamaño del sistema, de manera que *la energía en sí misma es una coordenada extensiva*.

3 - 4. Variables termodinámicas y diferenciales exactas

Una característica importante de las variables termodinámicas de un sistema es que su cambio en cualquier proceso depende de los valores iniciales y finales y no de la manera en que dicho cambio se produjo. Por eso se puede afirmar: Una coordenada de un sistema se dice *función de estado* si su variación depende de las *modificaciones* que sufre y no de sus *transformaciones*. Así, por ejemplo, el volumen de un sistema es función de estado, ya que su variación entre dos estados dados es independiente de la transformación realizada.

La variación de una función de estado al cabo de una transformación cíclica vale cero ya que el sistema no se modifica.

En cambio, aquellos efectos sobre un sistema cuyas variaciones dependen de la transformación se llaman *funciones de trayectoria*.

Desde el punto de vista matemático, si una coordenada X es función de estado, su variación dX en un proceso infinitesimal es una diferencial exacta. Esto no ocurre con las funciones de trayectoria. Si Y es función de trayectoria su variación en un proceso infinitesimal no es una diferencial exacta y para distinguirla utilizaremos la notación $\eth Y$

3 - 5. Cómo pueden identificarse las variables impulsoras termodinámicas y los desplazamientos

Para poder identificar empíricamente a una variable impulsora termodinámica basta observar el efecto que produce la diferencia de los valores de una coordenada intensiva a cada lado de una región de la superficie geométrica que separa a un sistema de su entorno. Si esa diferencia de valores controla tanto la dirección como la velocidad del desplazamiento de una coordenada extensiva del sistema a través de ese lugar, la variable intensiva en cuestión es una variable impulsora termodinámica.

El ejemplo más difundido de cómo identificar a una variable termodinámica y el desplazamiento de

una coordenada extensiva que ocasiona, es el de un sistema consistente en una masa gaseosa encerrada en un cilindro provisto de un émbolo móvil como se esquematiza la Figura 3 - 1. Supongamos que la masa del émbolo es despreciable y que *p* es la presión externa que actúa sobre el sistema. Supongamos que la frontera original del sistema, representada por la línea continua, se desplace hacia adentro hasta alcanzar la posición indicada en la línea de puntos.

Observamos que al producirse el movimiento del émbolo la magnitud del incremento de volumen del entorno es exactamente igual a la disminución del volumen del gas encerrado en el cilindro, es decir, al volumen del sistema. Por lo tanto, podemos decir que la coordenada extensiva que se transfiere a través de esa frontera es el volumen. Cuando la única variable extensiva cuyo cambio se transfiere es el volumen, encontramos, experimentalmente, que la coordenada intensiva que controla tanto la dirección como la velocidad de cambio del volumen a través de esa frontera es la diferencia de presión. Esto nos permite definir a la presión como la variable impulsora termodinámica de esa transformación[5].

Una vez que se ha identificado un tipo particular de energía atravesando una frontera, la manera en que se la dividirá entre una variable impulsora y un desplazamiento es completamente arbitraria, siempre que la variable impulsora sea una coordenada intensiva y el desplazamiento sea una coordenada extensiva. Por ejemplo, en la ilustración sobre la transferencia de un trabajo mediante la variación de volumen por efecto de una presión, bien podríamos haber llamado desplazamiento a la distancia recorrida por el émbolo y haber considerado como variable impulsora al producto de la presión por el área del émbolo. El producto de la presión por el área de superficie del émbolo es numéricamente igual a la fuerza ejercida sobre el émbolo. De esta manera podríamos haber cambiado las dimensiones de la variable impulsora — en este caso sería una fuerza — y del desplazamiento — que sería una longitud —, pero esto no afectaría ningún cálculo termodinámico.

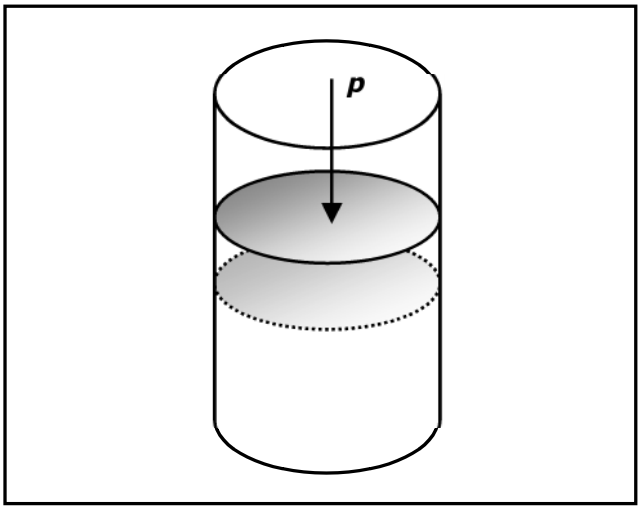

Figura 3 - 1. Compresión de una masa de gas encerrada en un pistón cuyo émbolo tiene masa despreciable.

Esto nos permite enunciar la siguiente generalización:

Si bien la naturaleza física y dimensional de cada variable impulsora termodinámica definida de esta manera es diferente, el producto de cada una de ellas por el desplazamiento a ella asociado siempre mide un tipo característico de energía y debe tener las típicas dimensiones de energía, es decir, de fuerza multiplicada por longitud.

En la Tabla de la figura 3 - 2 se muestran algunas de las diversas combinaciones variable impulsora – desplazamiento y sus dimensiones. Ellas corresponden a varios tipos de energía que tienen aplicaciones termodinámicas importantes. Cada par representa un cambio en la energía en una región en la que se modifican tanto la variable impulsora como el desplazamiento. El producto también da la energía transportada entre un sistema y su entorno cuando la variable impulsora está localizada en la parte externa de su límite y el desplazamiento se produce dentro del sistema.

3 – 6. Calor

Cuando el hombre primitivo descubrió que podía reproducir el fuego por fricción de ramas secas o me-

[5] Es importante que en el experimento se transfiera una sola variable extensiva a través de la frontera. Si, por ejemplo, hay una rajadura en el pistón que permite una fuga del fluido a través del mismo puede haber tanto transferencia de volumen como de masa a través de la misma frontera y en este caso observaremos que la disminución de la presión fuera del pistón no necesariamente causará que el volumen del sistema se incremente. Para identificar propiamente una fuerza impulsora debemos siempre examinar la evolución de un solo desplazamiento y un solo tipo de energía característica.

diante las chispas producidas por el choque de dos trozos de pedernal, dio uno de los pasos más importantes en el desarrollo de la civilización. Aprender a hacer fuego le sirvió para protegerse del frío, para la cocción de sus alimentos, tanto para espantar animales peligrosos como para iluminarse de noche. De modo que puede decirse, sin exagerar, que el manejo del fuego elevó al hombre sobre su primitivo status de animal.

Todos los textos religiosos de la Antigüedad, le confieren al fuego un carácter sagrado o divino. Según la mitología griega, el fuego fue robado a los dioses por Prometeo. Como castigo, Zeus lo mandó encadenar desnudo a un pilar en las montañas del Cáucaso donde un ávido buitre le iba arrancando trozos de hígado durante el día, provocándole un dolor que no tenía fin ya que cada noche el hígado le volvía a crecer hasta su tamaño normal. Aún Aristóteles, despojado de toda connotación mítica o religiosa lo consideró uno de los cuatro elementos constituyentes de toda la materia.

Variable impulsora	*Dimensiones*	*Símbolo*	Cambio en el desplazamiento	**Dimensiones Símbolos**
Fuerza		***F***	longitud	longitud *dl*
Presión	(fuerza / área)	P	volumen	$(\text{longitud})^3$ *dV*
Temperatura	(*K* o R)	**T**	entropía	energía / grado *dS*
Tensión Superficial	(fuerza / longitud)	γ	área de superficie	$(\text{longitud})^2$ *dA*
Potenciales Varios:				
gravitacional	(energía/unidad masa)	$(h\ g/g_c)$	masa	lbs, kg, etc. *dm*
eléctrico	(volts)	**V**	cargas positivas	$\nu^- F\text{dn}^- + \nu^+ F\text{dn}^+$
químico	(energía/mol de especie *i*)	μ_i	número de moles de la especie i	dn_i
electrocinético	(densidad de carga eléctrica x distancia entre cargas)	ζ	potencial x longitud	*Vdl*

$\mathcal{F}$ = Constante de Faraday
ν^- = Valencia de un ion negativo (un número negativo)
ν^+ = Valencia de un ion positivo (un número positivo)
n^- = número de moles de un ion negativo
n^+ = número de moles de un ion positivo
h = elevación sobre el nivel del mar
g = aceleración gravitacional a la distancia h
g_c = constante gravitacional

Figura 3 - 2. Variables impulsoras termodinámicas comunes y los desplazamientos de sus coordenadas extensivas asociadas

Transcurrieron muchos siglos sin que el hombre supiera a ciencia cierta qué es el fuego. Sin embargo, aprendió a controlarlo y utilizarlo como fuente de calor.

El primer trabajo científico que estableció una distinción entre calor y temperatura fue realizado por Joseph Black[6] en 1760. Utilizando una fuente constante de calor comprobó que varias sustancias expuestas durante el mismo tiempo a la acción del calor alcanzaban temperaturas diferentes. Así, por ejemplo, para elevar en 1 grado Celsius la temperatura de 1g de hierro se necesitaba tres veces más calor que para aumentar en 1 grado Celsius la temperatura de 1 g de plomo. Demostró, además, que al calentar un trozo de hielo, su temperatura no varía mientras el mismo funde y que lo mismo ocurre cuando el agua hierve.

En 1782, James Watt[7] perfeccionó, en la Universidad de Glasgow, la máquina de vapor de Thomas Newcomen, lo que movió a muchos investigadores a intensificar los estudios para determinar la naturaleza del calor. Para esa época existían dos teorías: Una de ellas consideraba que el calor es una *sustancia* fluida muy tenue, pero indestructible, que se transmitía de una sustancia material a otra. Esa sustancia fue llamada *calórico.* Se suponía que cuando se calentaba un recipiente con agua, al quemar carbón, su calórico pasaba a la llama, de la llama pasaba al recipiente y del recipiente al agua. Cuando el agua se llenaba de calórico, hervía transformándose en vapor. La otra teoría suponía que el calor era una forma de vibración. Esta idea fue desarrollada primero por Benjamin Thompson, Conde de Rumford, en 1798. Thompson observó que en el taladrado de los cañones en Baviera se producía mucho calor[8]. Al inspeccionar la limpieza de los mismos encontró experimentalmente que el calor generado por la fricción continua de la baqueta durante tres horas permitía hervir dieciocho libras de agua. Dado que no se quemaba ningún combustible, estimó que el calor debería ser una vibración producida e intensificada por la fricción mecánica. Al año siguiente Sir Humprey Davy[9] ideó un dispositivo que permitía la fricción de dos trozos de hielo que no estaban directamente en contacto de modo que el supuesto *calórico* no pudiese transmitirse. No obstante ello, parte del hielo fundió, lo que lo llevó a enunciar que el calor no era algo material sino una vibración.

Entre 1820 y 1840 científicos como Jean-Baptiste Joseph Fourier[10] y Nicholas-Léonard Sadi Carnot[11] estudiaron el comportamiento del calor en las máquinas de vapor dando el fundamento teórico al funcionamiento de las mismas. Hoy en día Sadi Carnot es considerado el precursor de la Termodinámica. Sin embargo, los trabajos más importantes en la dilucidación de la naturaleza del calor fueron realizados por James Prescott Joule[12].

Durante más de treinta y cinco años, Joule realizó cuidadosos experimentos. Calentó agua y mercurio por agitación de un sistema de paletas vinculados a un sistema que permitía medir el trabajo mecánico de esa agitación, midió el calor producido por acción de una corriente eléctrica, calentó aire ejerciendo un trabajo de compresión, y otros ensayos. En todos ellos calculó cuánto trabajo se había realizado con el sistema y cuánto calor se había producido. Como resultado experimental encontró que una cantidad determinada de trabajo, cualquiera sea su naturaleza, produce siempre un equivalente en calor. La relación entre el trabajo realizado y el calor producido se llama *equivalente mecánico del calor*. Como el trabajo se podía convertir en calor, consideró a este último como una forma de *energía* puesto que en griego *enérgueia* significa "que contiene trabajo". Dado que la electricidad, el magnetismo y el movimiento pueden generar trabajo, se los consideró también formas de energía. Esto llevaría a

[6] **Joseph Black** (1722 – 1799) Médico y Profesor de Química de la Universidad de Edimburgh. Se especializó en el estudio de la influencia del calor sobre los metales.

[7] **James Watt** (1736 – 1839) Mecánico de la Universidad de Glasgow y discípulo de Joseph Black perfeccionó la rudimentaria máquina a vapor de Newcomen haciéndola rentable.

[8] **Benjamin Thompson**, Count Rumford (1753 – 1814) "Heat is a Form of Motion: An Experiment in Boring Cannon*". Philosophical Transactions (vol. 88), 1798*

[9] **Humprey Davy** (1778 – 1829). Uno de los químicos más hábiles de Inglaterra de esa época. Descubrió el efecto hilarante y anestésico del óxido nitroso. Mediante procesos de electrólisis descubrió el sodio, el potasio, el calcio y el estroncio. Inventó la lámpara que usan hasta el día de hoy los mineros. Fue presidente de la Royal Society.

[10] **Jean-Baptiste Joseph Fourier** (1768 – 1830) Notable matemático y físico francés entre cuyas contribuciones pueden mencionarse las ecuaciones que permiten transformar series discontinuas en funciones continuas y la ecuación que establece el flujo de una magnitud a través de una superficie bajo condiciones estacionarias.

[11] **Nicholas-Léonard Sadi Carnot** (1796 – 1832), formado en la prestigiosa Ecole Polytechnique entre 1812 y 1814, siguió sus estudios de ingeniería militar en la Ecole du Génie in Metz de donde egresó a fines de 1816. Continuó sus estudios e investigaciones en París cuya culminación y síntesis publicó en 1824 bajo el título *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres a développer cette puissance.*

[12] **James Prescott Joule** (1818 – 1891) Propietario de una cervecería de Salford (Escocia), fue alumno de Dalton. Dedicó la mayor parte de su actividad científica a encontrar la relación entre las unidades de calor y las de trabajo.

Julius Robert Mayer[13], en 1842, a establecer la equivalencia entre calor y trabajo propiciando que ambos son manifestaciones diferentes de la energía (llamada *fuerza* en esa época). Cinco años más tarde Hermann von Helmholtz[14] enunciaría la llamada *Ley de la conservación de la energía* en los siguientes términos: "Es posible cambiar la forma de la energía pero no se la puede crear ni destruir"

Obviamente, en esta concepción el calor tiene las dimensiones de una energía y la consideraremos como tal, aunque haciendo la salvedad de que no puede almacenarse en los cuerpos como calor sino como otras formas de energía (energía interna, energía potencial gravitatoria, energía eléctrica, etc.). Se suele decir que trabajo y calor son "energías de transferencia". El trabajo es energía que se transfiere en función de un vínculo mecánico y el calor es energía que se transfiere en función de una diferencia de temperaturas.

3 – 7. El calor como energía en transformación.

Para explicar el proceso mediante el cual se logra espontáneamente el equilibrio térmico entre dos cuerpos, decimos que se transfiere calor del cuerpo que está a mayor temperatura al que se encuentra a la temperatura menor. Además, de los experimentos de Joule y otros científicos y de lo expuesto en la parte final de la sección anterior, consideraremos que el calor es una forma de energía.

El calor se puede transmitir de tres formas:

a) Por *conducción*. Si en un material homogéneo se establece un gradiente de temperaturas puede ocurrir que el calor se transfiera sin que se produzca un desplazamiento observable de materia. Esta forma de transmisión se denomina "conducción molecular" o, simplemente, conducción. Este mecanismo de transmisión se verifica fundamentalmente en sustancias puras isótropas que se encuentran como única forma cristalina en el estado sólido[15].

b) Por *convección*. Esta forma de transmisión se caracteriza por el hecho de que la transferencia de calor debido al gradiente de temperaturas va acompañado de un movimiento de materia en el mismo sentido de la transferencia calórica. Se verifica tanto en soluciones como en sistemas heterogéneos en los que, al menos, una fase es fluida.

c) Por *radiación*. En este caso, la transmisión de calor se propaga asociada a las ondas electromagnéticas. En tanto la radiación se propaga en el vacío, no se transforma en calor. Sólo lo hace al ser absorbida por algún cuerpo. Únicamente en este caso ocurre la transformación y es cuantitativa. Ni la radiación reflejada ni la transmitida por los cuerpos se manifiestan como calor.

Los tres mecanismos mencionados son independientes entre sí y muy a menudo actúan en paralelo. La conducción – convección y la radiación se pueden estudiar separadamente y sumar sus efectos cuando son importantes. En términos muy generales, la radiación se vuelve importante a temperaturas elevadas y es independiente de las circunstancias en las que se produce la conducción o la convección.

Imaginemos un sistema formado por 1 *kg* de hielo a 0 ºC y 1 *atm*. Si la temperatura del medio ambiente es mayor, se produce una transferencia de calor desde el medio exterior hacia el sistema a través de la superficie que lo separa. Mientras se transfiere calor a través de esa superficie, en el sistema se produce la fusión del hielo. Notemos que el calor transferido sólo aparece en la frontera del sistema y *durante* la transformación. La transferencia de calor puede evidenciarse por una disminución en la temperatura del medio ambiente (*un efecto en el medio exterior*). Supongamos que producida la fusión, la temperatura del medio ambiente alcance el 0 ºC, el sistema consistirá entonces en 1 *kg* de agua a 0 ºC y 1 *atm* en equilibrio con su medio ambiente y en ese estado de equilibrio no se evidencia ninguna transferencia de calor. Ahora bien, ¿podríamos afirmar que 1 *kg* de agua a 0 ºC y 1 *atm* tiene mayor *cantidad de calor* que 1 *kg* de hielo en las mismas condiciones? Intuitivamente, nuestra respuesta es: no. Se puede demostrar mediante razonamientos teóricos que es incorrecto hablar de *cantidad de calor* de un sistema o de *contenido calórico* de un sistema. Al

[13] **Julius Robert Mayer** (1814 – 1878) *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur* Annalen der Chemie und Pharmacie, **43**, 233 (1842)

[14] **Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz** (1821 – 1894). Médico alemán considerado uno de los padres de la Termodinámica.

[15] En muchos textos se dice que la conducción, como transmisión de calor sin movimiento de materia, se verifica en materiales "sólidos". Si se establece un gradiente de temperaturas constante en una aleación – por ejemplo en una varilla de Au - Cu – al cabo de un cierto tiempo se observa que las concentraciones de los componentes son diferentes en los puntos en los que las temperaturas son distintas.

decir que un sistema *absorbe* calor o *cede* calor, no nos referimos a que la cantidad de calor del mismo aumenta o disminuye sino, simplemente, que a través de la frontera que lo separa del medio exterior se transfiere energía en forma de calor en uno u otro sentido.

Las consideraciones expuestas nos llevan a la siguiente definición:

Calor es aquella forma de energía que se transfiere a través de la superficie de un sistema, durante una transformación, en virtud de una diferencia de temperaturas entre el sistema y su medio exterior en el sentido de las temperaturas decrecientes.

Siendo el calor una forma particular de energía, sus dimensiones serán la de ella. En el Sistema Internacional la unidad de calor es el joule (*J*).

3 – 8. El calor como método de transferencia de energía

Muchos autores contemporáneos consideran que existen dos únicas formas de energía: energía cinética (ya sea de traslación, rotación o vibración) y energía potencial (eléctrica, magnética, gravitacional, superficial, etc.). Mientras que la energía potencial que un sistema posee se debe factores externos, por ejemplo, su ubicación en un campo eléctrico, magnético, gravitacional, etc. existe una forma de energía que depende exclusivamente de la constitución del sistema y es la que puede intercambiar energía con su medio exterior a través de un reordenamiento interno de sus átomos moléculas o iones. Este tipo de energía es energía química y no parece tener mucho que ver con las formas tradicionales de energía potencial. Mientras que las distintas formas de energía potencial se suponen "acumuladas" en el sistema, el calor (y, como veremos más adelante, las distintas formas de trabajo) no está "contenido" en el sistema. Es por ello, que muchos autores se refieren al calor no como una "energía en tránsito" sino como un "método de transferencia de energía".

3 – 9. Calor y temperatura

La dependencia entre la energía que intercambia un sistema como calor y la variación de temperaturas que sufre se encuentra experimentalmente. Si un sistema formado por m kg. de sustancia pura que se encuentra a una temperatura t absorbe la cantidad infinitesimal de $\eth Q$ joules y si, como resultado de ese proceso, no sufre cambios en el modo de agregación, en su estructura cristalina o alguna reacción química, elevará su temperatura hasta un cierto valor $t + dt$. Podemos decir entonces que el calor que se transfiere desde el medio ambiente es utilizado totalmente por el sistema para incrementar su temperatura. Este tipo de calor se suele llamar usualmente *calor sensible* ya que se detecta por una variación de la temperatura del sistema.

La dependencia entre el calor sensible intercambiado y la variación de temperaturas del sistema está dada por

$$\eth Q = c\, m\, dt$$

donde c es un coeficiente de proporcionalidad. Para un intervalo finito de temperaturas, el calor Q intercambiado vendrá dado por

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c m dt$$

En muchos casos, si la variación de temperaturas no es demasiado grande, la expresión anterior se puede reemplazar por

$$Q = \bar{c} \cdot m \cdot (t_2 - t_1) \qquad (3 - 1)$$

El coeficiente $\bar{c}$ se llama *calor específico medio* entre las temperaturas t_1 y t_2 y su valor depende de la naturaleza de la sustancia, de su estructura cristalina o modo de agregación, del intervalo de temperaturas y del tipo de transformación.

De la ecuación (3 - 1) se deduce que

$$\bar{c} = \frac{Q}{m \cdot (t_2 - t_1)} \qquad (3 - 2)$$

como $t_2 - t_1 = T_2 - T_1$, la ecuación (3 - 2) puede escribirse

$$\bar{c} = \frac{Q}{m \cdot (T_2 - T_1)} \qquad (3 - 3)$$

De las ecuaciones (3 - 2) o (3 - 3) se deduce que el calor específico medio de una sustancia, en un intervalo de temperaturas y para una transformación dada, *coincide numéricamente con el calor que se le debe suministrar a la unidad de masa para que incremente su temperatura en* 1 *grado*. En el Sistema Internacional Q se expresa en joule, la masa en *kg* y la variación de temperatura en *K*. Por lo tanto, el calor específico medio se expresa en *joule*. kg^{-1}. K^{-1}.

Para una sustancia en un modo de agregación dado, a una presión dada, y para un determinado tipo de transformación, $\bar{c}$ es sólo función de la temperatura.

La dependencia de $\bar{c}$ con la temperatura puede hallarse planteando una ecuación empírica del tipo

$$\bar{c} = \alpha + \beta T + \gamma T^2 + \delta T^3 + \ldots \qquad (3 - 4)$$

Determinando los valores de $\bar{c}$ a varias temperaturas se encuentran los valores de los coeficientes α, β, γ, δ, ... en el intervalo térmico ensayado. A partir de la ecuación (3 - 4) puede calcularse el calor específico a cualquier temperatura T en ese intervalo y a la presión considerada.

Ejemplo 3.1.

El calor específico del $CaCO_3$ entre 0 ºC y 800 ºC viene dado por

$$c = 0{,}8234 + 4{,}975 \cdot 10^{-2} T + 1{,}287 \cdot 10^{8} T^{-2} \text{ (en } J\, K^{-1}\, g^{-1})$$

Calcular cuántos *kilojoules* absorben 100 g de $CaCO_3$ cuando incrementan su temperatura desde 350 *K* hasta 550 *K*

Solución:

A partir de

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} cm\,dt$$

es

$$Q = \int_{350\,K}^{550\,K} \left(0{,}8234 + 4{,}975 \cdot 10^{-2} T + 1{,}287 \cdot 10^{8} T^{-2}\right) \times 100\, dT$$

$$= 13835{,}4\, kJ$$

---

3 – 10. La caloría

Siendo el calor una manifestación de la energía o una forma de transferir energía, es lógico que se lo exprese en *joule*, *erg* o *kgm*. Sin embargo, durante el siglo XIX, el desconocimiento de la naturaleza del calor llevó a definir una unidad empírica que aún hoy se utiliza: la *caloría*. La caloría (*cal*) se define como el calor que requiere absorber 1 *g* de agua para incrementar su temperatura en 1 grado (de 14,5 ºC a 15,5 ºC) y bajo una presión constante de 1 *atm*. Un múltiplo muy usado de la caloría es la kilocaloría (*kcal*)[16]. Por definición

$$1\ kcal = 10^3\ cal \qquad (3 - 5)$$

Resulta evidente que la kilocaloría es el calor que requiere 1 *kg* de agua para incrementar su temperatura de 14,5 ºC a 15,5 ºC.

De las definiciones de caloría y kilocaloría se deduce que el calor específico medio del agua entre 14,5 ºC y 15,5 ºC es

$$\bar{c}_{H_2O} = 1 \frac{cal}{g^{o} C} = 1 \frac{kcal}{kg^{o} C} \qquad (3 - 6)$$

De la Tabla de la Figura 3 - 3 se desprende que la variación del calor específico del agua entre 0ºC y 100 ºC a la presión de 1 *atm* no es muy grande y suponerlo

[16] En nutrición se suele emplear el símbolo *Cal* para identificar a la kilocaloría lo que suele provocar alguna confusión al leer el valor calórico de los alimentos o la composición de las dietas

constante en ese intervalo es una aproximación que afecta de error a la tercera cifra decimal.

t ºC	*c (cal / gºC)*	*t ºC*	*c (cal / gºC)*
0	1,00934	50	0,99778
10	1,00187	60	0,99872
15	1,00000	70	1,00003
20	0,99855	80	1,00165
30	0,99756	90	1,00357
40	0,99734	100	1,00574

Figura 3 - 3. Valores del calor específico del agua entre 0 y 100 ºC a 1 *atm*.

En la Tabla de la Figura 3 – 4 se dan los valores de los calores específicos medios, entre 15 ºC 25ºC y a 1 atm de presión, de algunas sustancias (simples y compuestas)

Sustancia	$\bar{c}$ **(*cal/g ºC*)**	**Sustancia**	$\bar{c}$ **(*cal/ºC*)**
Bi	0,0294	Ni	0,105
Au	0,031	Mn	0,107
Os	0,0311	Fe	0,108
Ir	0,0323	Cr	0,11
Pb	0,0324	V	0,115
Hg	0,033	Cl_2	0,116
W	0,034	Ar	0,125
Ce	0,042	F_2	0,182
Sb	0,050	K	0,192
Sn(b)	0,052	CO_2 (g)	0,210
Br_2	0,052	Al	0,217
Cd	0,055	O_2	0,218
Ca	0,055	NO(g)	0,232
Ag	0,0558	Mg	0,246
Pd	0,059	CO (g)	0,246
Sn(g)	0,059	N_2	0,247
Mo	0,065	Na	0,295
Ba	0,068	Be	0,397
Zr	0,068	H_2O (s)	0,505
Ge	0,074	NH_3 (g)	0,520
Ga	0,079	CH_4 (g)	0,717
Cu	0,0921	Li	0,837
Zn	0,0925	He	1,25
Co	0,100	H_2	3,34

Figura 3 – 4. Valores del calor específico medio entre 15 y 25ºC de algunas sustancias a 1 atm.

Ejemplo 3.2.

En 1819 Pierre Louis Dulong (1785 – 1838) y Alexis Thérèse Petit (1791 – 1820) encontraron una relación conocida como *Regla de Dulong y Petit* según la cual el producto del calor específico de cada sustancia simple sólida y su masa atómica relativa tiene aproximadamente el mismo valor (alrededor de 6). Sabiendo que las masas atómicas relativas del Bi, Cd y Fe son respectivamente 209,0; 112,4 y 55,9 y utilizando los calores específicos dados en la Tabla de la Figura 3 – 2, constatar la Regla de Dulong y Petit

Solución

Para el bismuto es 209,0 x 0,0294 = 6,14
Para el cadmio es 112,4 x 0,055 = 6,18
Para el hierro es 55,9 x 0,108 = 6,04

La Regla de Dulong y Petit sirvió, durante el siglo XIX para dilucidar la masa atómica relativa de algunos elementos

3 – 11. Capacidad calorífica y calor específico

Se define la capacidad calorífica (C) de un cuerpo formado por una *sustancia pura* como el producto de su masa por su calor específico.

$$\boldsymbol{C = cm} \qquad (3 - 7)$$

Si el cuerpo es un sistema heterogéneo formado por masas m_A , m_B , ..., m_i de sustancias A, B, ... i que no reaccionan químicamente entre sí. La capacidad calorífica de ese sistema es

$$\boldsymbol{C = c_A m_A + c_B m_B + ... + c_i m_i} \qquad (3 - 8)$$

Nótese que en el caso de en que no hay interacción química, la capacidad calorífica de un sistema es una coordenada aditiva.

3 – 12. Calor de transición

En algunos casos, el calor que intercambia una sustancia puede provocar un cambio en su estructura cristalina o en su modo de agregación. Experimentalmente se comprueba que, si la presión se mantiene constante, las transiciones antes mencionadas ocurren sin que la temperatura varíe, es decir, a temperatura constante.

Para fundir una masa de hielo, debemos suministrarle calor. La energía entregada de esa manera no modifica la temperatura del sistema sino que provoca un cambio en el modo de agregación. Recíprocamente, cuando una masa de agua solidifica a presión constante, cede calor a su medio ambiente sin modificar su temperatura. Si bien en ambos casos se evidencian variaciones de temperaturas en el medio ambiente, no ocurre lo mismo con el sistema. La energía puesta en juego por la unidad de masa de una sustancia durante una transición se llama usualmente *calor latente* de la transición considerada. La expresión "calor latente" fue empleada para diferenciarla del "calor sensible", es decir, del calor que se evidencia por una variación de temperaturas del sistema. Esta denominación no es muy apropiada y resultaría, más apropiado llamarlo *calor específico de transición*.

En nuestra exposición identificaremos los modos de agregación sólido, líquido y gaseoso de una sustancia mediante los números 1, 2 y 3. De este modo, para indicar que una sustancia sufre, por ejemplo, una transición sólido a líquido escribiremos 1,2 como subíndices de las magnitudes que varían durante la misma.

a) Transición sólido - líquido. Para que una sustancia funda a presión y temperatura constantes debe absorber calor. Se encuentra experimentalmente que el calor absorbido es proporcional a la masa.

$$\boldsymbol{Q_{1,2} = L_{1,2} m} \qquad (3 - 9)$$

$L_{1,2}$ se llama usualmente *calor latente de fusión* a la presión y temperatura consideradas. De la expresión (3 - 9) resulta

$$\boldsymbol{L_{1,2} = \frac{Q_{1,2}}{m}} \qquad (3 - 10)$$

Es decir, el calor latente de fusión de una sustancia, *mide el calor que debe absorber la unidad de masa de esa sustancia para fundir isobárica e isotérmicamente*. Si $Q_{1,2}$ se expresa en calorías y m en gramos, $L_{1,2}$ se expresará en *cal*/*g*.

El calor latente de fusión de una sustancia depende de su naturaleza, de la presión y de la tempera-

tura. Sin embargo, para un rango de presiones moderado, la dependencia del calor latente de fusión con la temperatura es despreciable y puede considerárselo, en primera aproximación, constante.

b) Transición líquido - vapor. Para que una cierta masa m de sustancia líquida se vaporice a presión y temperatura constantes debe absorber calor. Se encuentra experimentalmente que

$$Q_{2,3}=L_{2,3}m \qquad (3 - 11)$$

donde $L_{2,3}$ es el llamado *calor latente de vaporización*. De la ecuación (3 - 11) resulta que

$$L_{2,3}=\frac{Q_{2,3}}{m} \qquad (3 - 12)$$

De modo que *el calor latente de vaporización mide el calor que debe absorber la unidad de masa de una sustancia líquida para vaporizarse isobárica e isotérmicamente*. El calor latente de vaporización de una sustancia también depende de su naturaleza de la presión y la temperatura.

Ejemplo 3.3.

Para el agua $L_{2,3}$ a 20 ºC y 1 atm es 549 *cal*/*g* a 100 ºC y 1 *atm* es 537 *cal*/*g* y disminuye al aumentar la temperatura y la presión hasta hacerse cero a 374,2 ºC y 218,4 *atm*.

---

c) Transición sólido - vapor. De la misma manera que hemos definido los calores latentes de fusión y vaporización se define el calor latente de volatilización

$$L_{1,3}=\frac{Q_{1,3}}{m} \qquad (3 - 13)$$

es decir, *el calor latente de volatilización mide el calor que debe absorber la unidad de masa de un sólido para volatilizarse a presión y temperatura constantes*.

De la misma manera que hemos definido los calores latentes de transición podemos definir los *calores molares de transición* ($\Delta H_{i,j}$) mediante la expresión general

$$\Delta H_{i,j}=\frac{Q_{i,j}}{n} \qquad (3 - 14)$$

donde n es el número de moles que sufren la transición. $\Delta H_{i,j}$, que también se denomina *entalpía molar de transición*, mide el calor que intercambia 1 mol de sustancia al producirse la transición considerada a presión y temperatura constantes. La relación entre $\Delta H_{i,j}$ y $L_{i,j}$ está dada por

$$\Delta H_{i,j}=\frac{Q_{i,j}}{m/M}=L_{i,j}M \qquad (3 - 15)$$

Si $L_{i,j}$ se expresa en *cal*/*g* y M en *g*/*mol* $\Delta H_{i,j}$ se expresará en *cal*/*mol*.

3 – 13. Convención de signos

Cuando un sistema absorbe calor "sensible" incrementa su temperatura. De la ecuación (3 -1) deducimos que ese calor es positivo. En cambio, cuando un sistema cede calor "sensible", su temperatura disminuye. En este caso t_2 es menor que t_1 y Q resulta negativo. Para mantener la coherencia, convenimos en *adjudicarle signo positivo al calor absorbido por el sistema en cualquier transformación y signo negativo al calor cedido por el mismo en cualquier transformación* (*física, química o nuclear*).

3 – 14. Leyes de la Calorimetría

Recibe el nombre de *Calorimetría*, el conjunto de todas aquellas técnicas destinadas a medir el calor intercambiado por un sistema en cualquier transformación.

Como resultado de la experimentación se encuentra que:

Cuando existe intercambio de calor entre dos cuerpos (o dos sistemas) la suma de los calores recibidos por uno es igual a la suma de los calores cedidos por el otro, siempre que el conjunto permanezca aislado. Dicho de otra manera, si en un sistema térmicamente aislado se produce un intercambio de calor entre los cuerpos que lo forman, la

suma algebraica de los calores intercambiados es nula

Este enunciado se puede sintetizar

$$\sum Q_i = 0 \qquad (3 - 16)$$

La ecuación (3 - 16) constituye la expresión matemática del llamado *Principio de la conservación del calor* y en algunos textos se lo expresa como otro enunciado del *Principio Cero de la Termodinámica*.

Como una consecuencia del Principio de la conservación del calor puede enunciarse la siguiente ley:

El calor involucrado en una transformación tiene el mismo valor absoluto pero signo contrario al intercambiado en la transformación inversa.

Esta ley fue encontrada experimentalmente por Lavoisier y Laplace y es aplicable a cualquier transformación.

Ejemplo 3.4.

Para vaporizar 1*g* de agua a 100ºC y 1 atm, esa masa requiere absorber 537,0 *cal* y en la condensación de 1 *g* de vapor de agua en las mismas condiciones de presión y temperatura se liberan 537,0 *cal*.

---

3 – 15. Determinaciones calorimétricas. Calorímetro de las mezclas

Uno de los dispositivos usados habitualmente en el laboratorio y en el aula es el llamado *calorímetro de las mezclas*, (Figura 3 - 5).

Este dispositivo consta de un vaso de masa pequeña, que puede ser de vidrio con caras internas espejadas o de hojalata pulida, colocado dentro de un recipiente adiabático – usualmente de espuma de poliuretano – de tal manera que entre ambos recipientes quede una cámara de aire que es un buen aislante térmico. En el interior del vaso se agrega una masa líquida, generalmente de agua, y el sistema tiene una abertura que permite la introducción de un termómetro y de un agitador. Si la diferencia de temperaturas entre el interior del vaso y el ambiente no es muy grande, el sistema se puede considerar adiabático. Si se introduce dentro del calorímetro un cuerpo de capacidad calorífica C que se encuentre a la temperatura t distinta a la temperatura del interior t_c, se cierra rápidamente la tapa aislando térmicamente el sistema habrá un intercambio de calor entre el cuerpo introducido y los constituyentes del calorímetro (el vaso, el agua, el agitador, el termómetro, etc.). Como consecuencia de ese intercambio de calor, la temperatura del sistema se irá modificando hasta alcanzar el equilibrio térmico a una cierta temperatura t_f que se registra con el termómetro. Para acelerar este proceso de alcanzar el equilibrio térmico se utiliza el agitador.

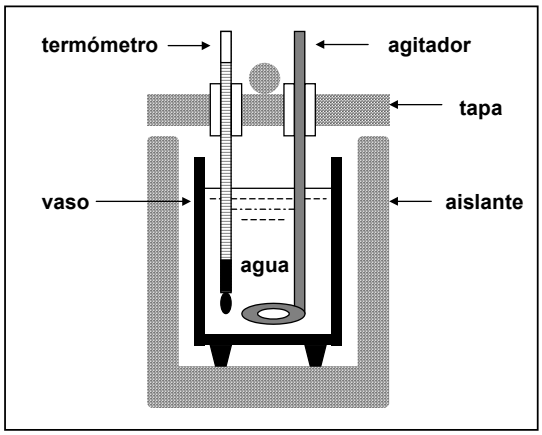

Figura 3 - 5. Calorímetro de las mezclas.

Al considerar que el sistema es aislado, es válido aplicar el principio de la conservación del calor

$$\sum Q_i = 0$$

Para simplificar, supongamos que los materiales que intercambian calor son: el cuerpo, el agua, el vaso, el termómetro y el agitador. Podemos escribir

$$Q_{cuerpo} + Q_{agua} + Q_{vaso} + Q_{termómetro} + Q_{agitador} = 0$$

Que expresada en términos de las respectivas capacidades caloríficas conduce a

$$C_{cuerpo}(t_f - t_c) + C_{agua}(t_f - t) + C_{vaso}(t_f - t) + C_{termómetro}(t_f - t) + C_{agitador}(t_f - t) = 0$$

que puede escribirse

$$C_{cuerpo}(t_f - t_c) + C_{agua}(t_f - t) + [C_{vaso} + C_{termómetro} + C_{agitador}](t_f - t) = 0 \qquad (3 - 17)$$

Como el vaso, el termómetro y el agitador son los que se utilizan siempre, la suma de las capacidades de estos materiales es constante y su valor se puede expresar en función de la masa (π) de agua que tiene la misma capacidad calorífica

$$C_{vaso} + C_{termómetro} + C_{agitador} = \pi\, c_{agua}$$

donde c_{agua} es el calor específico del agua. π se denomina *equivalente en agua del calorímetro* y su valor se determina experimentalmente mediante un ensayo con un cuerpo de capacidad calorífica conocida y se rotula en el calorímetro.

Escrita en función del equivalente en agua del calorímetro la ecuación (3 - 17) se reduce a

$$C_{cuerpo}\,(t_f - t_c) + (m_{agua} + \pi)\, c_{agua}\,\,(t_f - t) = 0$$

Lo que permite calcular la capacidad calorífica del cuerpo

$$C_{cuerpo} = \frac{(m_{agua} + \pi)\, c_{agua}(t - t_f)}{(t_f - t_c)} \qquad (3 - 18)$$

Si el cuerpo es de una sustancia pura o, al menos, un sistema homogéneo de masa *m* y calor específico *c*, su capacidad calorífica $C = cm$ y

$$c_{cuerpo} = \frac{(m_{agua} + \pi)c_{agua}(t - t_f)}{m(t_f - t_c)} \qquad (3 - 19)$$

Ejemplo 3.5.

Si se colocan 50*g* de rodio a 80 ºC en un calorímetro que contiene 100 *g* de agua a 20 ºC y cuyo equivalente en agua es 25*g* se alcanza el equilibrio térmico a 21,38 ºC. Calcular el calor específico del rodio.

Solución:

A partir de

$$c_{cuerpo} = \frac{(m_{agua} + \pi)c_{agua}(t - t_f)}{m(t_f - t_c)}$$

Resulta

$$c_{Rh} = \frac{(100 + 25)\times 1\times(20 - 21{,}38)}{50\times(21{,}38 - 80)} = 0{,}0589\,\frac{cal}{g^oC}$$

3 – 16. El calor y los organismos vivientes. Homotermos y Poiquilotermos. La generación de calor en los procesos biológicos. Importancia

La mayoría de los procesos biológicos dependen de la temperatura del organismo en el que se producen, La temperatura condiciona, no solamente la ocurrencia de los procesos biológicos sino también su cinética. Muchas especies animales tienen sus organismos acondicionados para mantener la temperatura corporal dentro de límites bastante estrechos. Se los llama vulgarmente, "animales de sangre caliente", aunque en rigor, el nombre correcto es *homotermos*. Las temperaturas corporales de otros animales, en cambio, son muy sensibles a la temperatura del ambiente. Estas especies se dicen de "sangre fría" aunque científicamente se los llama *poiquilotermos*. Los animales homotermos tales como las aves o los mamíferos controlan su propia temperatura regulando la pérdida de calor de sus cuerpos. Por el contrario, los poiquilotermos dependen del ambiente para el mantenimiento de su temperatura. Por ejemplo, las serpientes se hallan a menudo tomando el sol sobre rocas soleadas. Muchos insectos han de batir sus alas antes de tomar el vuelo para subir la temperatura de sus músculos motrices.

En los animales homotermos, el objetivo principal de la regulación de la temperatura es el mantenimiento de los órganos vitales y de los músculos a una temperatura aproximada a la ideal. Como las pérdidas de calor se producen tanto a través de la superficie del cuerpo como a través de la evaporación de agua en los pulmones, el objetivo es ajustar la transferencia de calor desde los órganos y los músculos a los pulmones y la superficie del cuerpo. En este proceso la sangre juega un papel importante, pues "transporta" calor desde los órganos internos hacia la periferia. El termostato del cuerpo, está en el *hipotálamo*, que se halla en el cerebro Mediante un sistema de nervios sensores capta la temperatura de la piel y regula el flujo de sangre hacia ella. El hipotálamo es el único termostato corporal y si bien logra mantenerse a sí mismo a temperatura aproximadamente constante permite que los otros órganos internos varíen mucho más ampliamente sus temperaturas. Esto es análogo a lo que ocurre en una casa

con un solo termostato. La temperatura en la habitación donde se encuentra se mantendrá aproximadamente uniforme, mientras que la temperatura en otras habitaciones puede fluctuar considerablemente.

La fuente de calor del cuerpo es el metabolismo químico de los alimentos. Una persona de 70 *kg* en reposo genera unas 70 *kcal.* h^{-1} . Si realiza ejercicios violentos, este ritmo puede aumentar unas 20 veces. Según la temperatura del aire que lo rodea y la vestimenta que use, el calor que produce puede necesitarse para contrarrestar las pérdidas convectivas y de radiación, o puede ser un producto de desecho del cuerpo.

Los animales homotermos controlan su temperatura mediante distintos mecanismos. Si necesitan elevar su temperatura interna, reducen el flujo sanguíneo en los capilares periféricos. La carne es un mal conductor del calor, por lo cual este mecanismo resulta muy efectivo en la reducción de las pérdidas caloríficas. Además, el pelo del cuerpo tiende a esponjarse para aumentar el aislamiento. (Incluso los seres humanos presentan un vestigio de este mecanismo, cuando se pone la piel de gallina; el cuerpo intenta esponjar pelos casi inexistentes.) Finalmente, si estos mecanismos no alcanzan, el cuerpo se pone a temblar para aumentar la producción de calor.

Cuando la temperatura corporal es superior a la del ambiente, el cuerpo se enfría por convección y radiación desde la piel, por evaporación del sudor en la piel y del agua en los pulmones. Si por algún motivo la temperatura interior empieza a subir, el cuerpo comienza a aumentar el flujo de sangre hacia la superficie mediante la dilatación de los vasos sanguíneos periféricos incrementando así las pérdidas convectivas y radiactivas. Si es necesario, utiliza los mecanismos de evaporación. En otros casos la temperatura corporal es inferior a la del ambiente con lo que el cuerpo recibe calor de su medio ambiente por radiación y por convección. En estos casos los homotermos ponen en juego los mecanismos de evaporación. La evaporación se produce tanto en los pulmones como a través de la piel. La vaporización a través de la piel se realiza de dos maneras: la transpiración y la perspiración. Esta última, también llamada "transpiración insensible" es un proceso mediante el cual el material de la sudoración se elimina a través de la piel directamente como vapor. Los hombres y los caballos, entre otros animales, sudan mediante glándulas repartidas por la mayor parte de la superficie del cuerpo, lo que favorece la evaporación sobre una gran superficie. El cuerpo humano puede llegar a evaporar un kilo y medio de sudor por hora. El calor latente de vaporización del sudor a 37°C es aproximadamente igual a la del agua a dicha temperatura, 580 *kcal* kg^{-1}. Obsérvese que este valor es mayor que las 537 *kcal* kg^{-1} necesarias para vaporizar agua a 100 °C. Otros animales con pelaje, tales como los perros, sudan muy poco, pero utilizan más el enfriamiento por evaporación en los pulmones. Así, exhalan una gran cantidad de aire húmedo al jadear. Si bien el jadeo produce calor, afortunadamente este es mucho menor que el que se pierde por evaporación.

Las diversas contribuciones a los ritmos de producción y pérdida de calor en un adulto típico son aproximadamente las siguientes. Sea A el área corporal en metros cuadrados, T_p la temperatura de la piel y T_a la temperatura del aire, en grados Celsius, y r la producción de exudación en kilogramos de sudor equivalente en agua por hora, entonces

H_m = calor producido por el metabolismo: 70 a 1400 *kcal* h^{-1}

H_c = calor perdido por convección (aire en calma): 6,1 $A(T_p - T_a)$ *kcal* h^{-1}

H_r = calor perdido por radiación: 5,6 $A(T_p - T_a)$ *kcal* h^{-1}

H_s = calor perdido por evaporación del sudor: 580 r *kcal* h^{-1}

H_p = calor perdido por evaporación en los pulmones: 9 *kcal* h^{-1}

El valor de H_p viene dado para ritmos de respiración normales. Aumenta proporcionalmente al ritmo de la respiración. En general, H_p es sólo una pequeña parte de la pérdida de calor y puede despreciarse su variación.

Si la temperatura del cuerpo se mantiene constante, las pérdidas de calor cumplen la relación

$$\boldsymbol{H_m = H_c + H_r + H_p + H_s} \qquad (3 - 20)$$

3 – 17. El calor en la industria química

En ciertas industrias de proceso químico, el calor, en lo que hace a su generación, transmisión y disipación suele ser más importante que las materias primas que intervienen en el proceso. El calor suele generarse en la industria a partir de dos fuentes: los combustibles y los procesos químicos en sí mismos. Algunas reacciones químicas van acompañadas por una liberación apreciable de calor, otras requieren calor para producirse. Además, la velocidad (no siempre el rendimiento) de la gran mayoría de las transformaciones químicas se incrementa con la temperatura Esto hace que el estudio de cómo interviene esta forma de energía sea de considerable importancia. El tratamiento cuantitativo de estos problemas se fundamenta en los balances de energía y en los estudios sobre la velocidad de transmisión de calor. Las velocidades de transmisión de calor se estudiarán someramente en los capítulos IV y V y dado que la mayor parte de los aparatos de transmisión de calor operan en condiciones de estado estacionario, este tipo de operación será el único que se considerará. En cuanto a los balances de energía, serán analizados con algún detalle al tratar el tema de Termoquímica.

Referencias Bibliográficas

Adkins C. J. *Thermal Physics*. Cambridge University Press.1987

Alberty, R. A., Daniels, F Fisicoquímica Versión SI. C.E.C.S.A. México. (1984)

Atkins P.W., Physical Chemistry. 6th. edition. W.H. Freeman Company. San Francisco. (1997)

Atkins, P.W. The Second Law. Scientific American Books. New York. 1994

Benedek, G.B. Villars, F.M.H. (1973) Physics: With Illustrations from Medicine and Biology. Vol. I. Addison – Wesley Publishing Co. Reading. Mass. p. 5 – 115. Metabolismo humano

Carslaw, H. S – Jaeger, J.C. *Conduction of Heat in Solids* Oxford University Press, Incorporated. Oxford. 1986

Castellan, G.W. Físicoquímica. 3a. edición Addison - Wesley Iberoamericana. México (1987)

Glasstone, S., Termodinámica para Químicos. 7a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. (1974)

Glasstone, S., Tratado de Química Física. 5a. edición. Aguilar S.A. de Ediciones. Madrid. (1969)

Isnardi, T. Termodinámica. EUDEBA. Bs. Aires. (1972)

Sears Francis W., Termodinámica. Ed. Reverté S.A. Barcelona. (1959)

Zemansky, M. W. - Dittman R.H. Heat and Thermodynamics 7th. edition McGraw Hill College Division. N.Y. (1996)

AUTOEVALUACIÓN DE CONTENIDOS CONCEPTUALES

3 - 1. Explique por qué carece de sentido hablar de calor de un sistema

3 - 2. Explique que hay de incorrecto en el enunciado "El calor fluye espontáneamente en el sentido de las temperaturas decrecientes"

3 - 3. Indique si el calor específico de una sustancia es una coordenada intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.

3 - 4. Indique si la capacidad calorífica de un cuerpo es una coordenada intensiva o extensiva. Justifique su respuesta.

3 - 5. Utilizando como ejemplo la definición de calor como forma de energía desarrolle una definición operacional de calor como método de transferencia de energía.

3 - 6. Explique por qué es incorrecto el uso de "calor latente" para referirse a la energía asociada al cambio en el modo de agregación o de estructura cristalina de un sistema.

3 - 7. En muchos textos se enuncia como Principio Cero de la Termodinámica lo siguiente: "Si dos cuerpos están a la misma temperatura que un tercero están a la misma temperatura entre sí". Compare este enunciado con el dado en la Sección 3.14. Sugerencia: analice sobre la base de la diferencia entre conceptos primarios y definiciones operacionales.

La probabilidad de que un problema esté bien resuelto queda empañada por la certeza de que puede comprobarse que está mal resuelto.

Murphy

AUTOEVALUACIÓN DE LOS CONTENIDOS PROCEDIMENTALES

3 - 1. El calor específico medio del grafito entre 0 y 1000 ºC puede calcularse mediante la ecuación empírica

$$c_{grafito} = 2{,}2275 + 2{,}19 \cdot 10^{-3} T + 9{,}74\ 10^{-8} T^2 \ (\text{en } cal\ g^{-1}\ K^{-1})$$

con un error máximo del 2 %. Calcule el calor que absorben 150 gramos de grafito al incrementar su temperatura de 100 º*F* a 200 º*F*.

3 - 2. En la Tabla de la Figura 3 - 6 se observa que el calor específico medio del cinc entre 15 y 25 ºC, es unas tres veces mayor que el del oro. Si se tienen masas iguales de ambas sustancias simples a 15 ºC, cual de ellas absorberá más calor para llegar a los 25 ºC.

3 - 3. La dependencia de la capacidad calorífica molar del *n*-butano (C_4H_{10}) con la temperatura absoluta es C_P=19,41+ 0,233 T, donde C_p está dado en JK^{-1} mol $^{-1}$. Calcular el calor necesario para elevar la temperatura de 1 mol de *n* - butano desde 100 º*F* hasta 500 º*F*.

3 - 4. Entre 0 y 1000 ºC, la capacidad calorífica molar a presión constante (en $cal\ mol^{-1}K^{-1}$) del dióxido de carbono viene dada por la ecuación

$$C^M p = 4{,}7280 + 1{,}754.10^{-2} T - 1{,}338.10^{-5} T^2 + 4{,}09.10^{-9} T^3$$

Calcular: a) la capacidad calorífica molar media del CO_2 en ese intervalo. b) cuántos joules liberan 0,2 moles de ese gas al enfriarse de 600 º*F* hasta 200 º*F*.

3 - 5. Sabiendo que el calor específico del rubidio a 20 ºC es 0,080 $cal\ g^{-1}\ ºC^{-1}$ estimar la masa atómica relativa del elemento usando la Regla de Dulong y Petit

3 - 6. El calor molar a presión constante (C_p) de varias sustancias en condiciones ambientales viene dada por una expresión del tipo

$$C_P = \alpha + 2\,\beta T - \gamma\, T^{-2}$$

donde α, β y γ son constantes y T es la temperatura absoluta.

a) Deducir la ecuación general que exprese el calor requerido para elevar la temperatura de n moles de esa sustancia en una transformación isobárica desde una temperatura T_1 hasta una temperatura T_2.

b) Para el Mg (A = 24,32), cuando C_P se expresa en $J\ K^{-1}\ kmol^{-1}$; $\alpha = 25{,}7 \times 10^3$; $\beta = 3{,}13$ y $\gamma = 3{,}27 \times 10^8$. Calcular el calor específico del Mg a 300 K y el valor medio del calor específico entre 300 K y 600 K.

3 - 7. Se tienen 40.0 *g* de mercurio en el punto de fusión (- 38,89 ºC) y se lo calienta a presión constante hasta su vaporización a 1 *atm* (356,95 ºC). Calcular el calor involucrado en el proceso sabiendo que los "calores latentes" de fusión y vaporización son 2.8 y 25.6 *cal/g* y que el calor específico en el intervalo en que es líquido viene dado por

$$c_p = 0{,}03145 + 1{,}23 \times 10^{-4} t + 1{,}71 \times 10^{-8} t^2$$

3 - 8. En un recipiente adiabático en el que se encuentran 200 *g* de agua a 15 ºC se agrega un trozo de 10 *g* de aluminio a 100 ºC. Calcular la temperatura final de equilibrio suponiendo que el calor específico medio del aluminio es constante e igual a 0,217 $cal\ g^{-1}\ ºC^{-1}$.

3 - 9. Cuántos gramos de constantan (75 % de Cu y 25 % de Ni) que se encuentran a 15 ºC se requieren para transformar isobáricamente 100 *g* de vapor de agua a 100 ºC en líquido a 25 ºC. Suponer rendimiento del 100 % y que el constantan cumple con la regla de las mezclas. El calor latente de vaporización del agua es 537,0 *cal/g* y los calores específicos de los constituyentes del constantan se dan en la Tabla de la Figura 3 - 2.

3 - 10. En un recipiente adiabático cuyo equivalente en agua es 40 *g* encuentran 160 *g* de agua a 15 ºC se agrega un trozo de 200 *g* de aluminio a 100 ºC y 50 *g* de hielo a 0 ºC. Calcular la temperatura final de equilibrio suponiendo que el calor específico medio del aluminio es constante e igual a 0,217 $cal\ g^{-1}\ ºC^{-1}$ y que el calor latente de fusión del hielo es 80,0 *cal/g*

3 - 11. Una persona desnuda de 1,7 m^2 de área corporal cuya piel se encuentra a 38 ºC se halla en una sauna a 65 ºC. (a) Despreciando el calor que puede absorber el aire del recinto ¿Cuánto calor absorbe la persona por radiación de las paredes? (b) ¿Qué masa de agua como sudor ha de evaporar por hora suponiendo que no se pierde calor por convección? (Despréciese la producción metabólica del calor)