

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FISICOQUIMICA

MANUAL DE PRÁCTICAS
LABORATORIO DE TERMODINÁMICA
CLAVE 1212

Elaborado y revisado por Profesores del Departamento de FISICOQUIMICA:

Elaborado por: Dra. Aline Villarreal Medina
--

Revisado por: Dr. Gerardo Omar Hernández Segura
--

M. en D. Ricardo Manuel Antonio Estrada Ramírez
--

Agradecemos a la DGAPA por los recursos otorgados mediante el proyecto PAPIME PE 102122 para el desarrollo de este protocolo.
--

GUÍA EXPERIMENTAL PARA LA PRÁCTICA DE TERMOMETRÍA

Objetivo general

Comprender el concepto de equilibrio térmico desde el punto de vista de la Ley cero de la termodinámica.

Objetivos particulares

Familiarizarse con el manejo de diversos tipos de termómetros, de acuerdo con su propiedad termométrica.

Encontrar las ecuaciones de corrección de sistemas termométricos con base en el empleo de un sistema termométrico de referencia.

Resumen

Mediante la utilización de un baño de temperatura controlada, se utilizó un termómetro de líquido en vidrio (calibrado previamente) como un sistema termométrico de referencia y se comparó experimentalmente con otros tipos de termómetros empleados como sistemas que poseen diferentes propiedades termométricas, como son la resistencia eléctrica (resistor) y la fuerza electromotriz (termopar), cuando todos ellos se encuentran en la condición de equilibrio térmico entre sí (ley cero de la termodinámica).

Problema

Con base en la ley cero de la termodinámica, determinar la relación entre un sistema termométrico de referencia con otros sistemas termométricos, utilizando un baño de temperatura controlada que permita que todos ellos se encuentren en equilibrio térmico.

Introducción

La termometría es una rama de la termodinámica experimental que se encarga del estudio y medición de la temperatura que posee un sistema termodinámico, en una condición particular del mismo. La temperatura es una magnitud escalar, propiedad no mecánica e intensiva, además de ser una función de estado que permite saber si se ha establecido o no la condición de equilibrio térmico entre al menos dos sistemas en contacto a través de una pared diatérmica, lo cual se establece a través de la ley cero de la termodinámica [1-4]. Esto se puede ejemplificar en el siguiente esquema mostrado en la Figura 1.

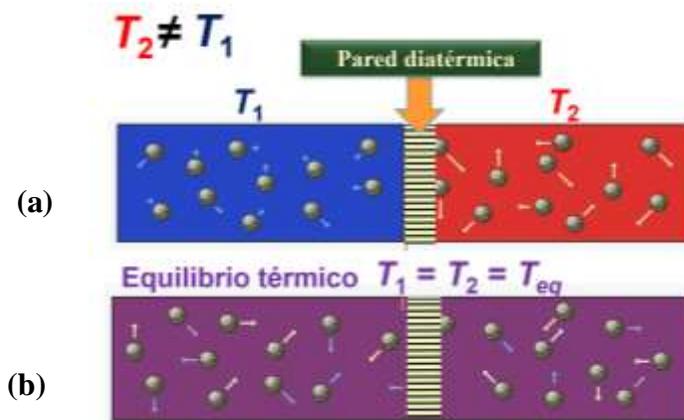


Figura 1. Esquema que muestra la ley cero de la termodinámica: (a) dos sistemas con distinta temperatura en contacto entre sí a través de una pared diatérmica; (b) los dos sistemas con la misma temperatura, lo que indica que se ha alcanzado la condición de equilibrio térmico.

Sin embargo, para saber si experimentalmente ambos sistemas en estudio han alcanzado o no la condición de equilibrio térmico debido a la ley cero de la termodinámica, se requiere de la interacción de dichos sistemas con un tercero y que este muestre evidencia experimental si esta condición se satisface o no, al comparar las temperaturas de los dos sistemas en estudio, lo cual se presenta en el esquema de la Figura 2 [1-4].

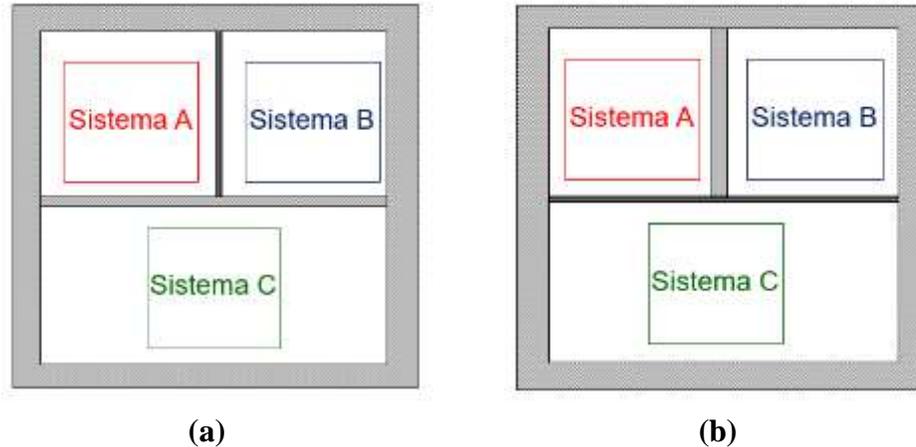


Figura 2. Esquema que muestra la aplicación de ley cero de la termodinámica: (a) dos sistemas con distinta temperatura en contacto entre sí a través de una pared diatérmica, pero que no están en contacto térmico con el tercer sistema; (b) los dos sistemas con diferente temperatura no están directamente en contacto a través de una pared diatérmica, pero que ambos sí están en contacto térmico con el tercer sistema.

En la Figura 2, en el arreglo (a), los sistemas en estudio A y B se encuentran en contacto directamente a través de una pared diatérmica, pero no están en contacto térmico con el tercer sistema C, ya que dicha pared es adiabática. Ambos sistemas A y B, eventualmente alcanzarán la condición de equilibrio térmico, pero el sistema C no puede mostrar dicha evidencia experimental.

Por otra parte, en el arreglo (b), los sistemas en estudio A y B, no se encuentran en contacto directamente a través de una pared diatérmica, puesto que es una pared adiabática. Sin embargo, como ambos sistemas están en contacto térmico con el tercer sistema C a través de una pared diatérmica, el sistema C eventualmente se encontrará en equilibrio térmico con los sistemas A y B al mismo tiempo, y por lo tanto, se puede concluir que a pesar de que los sistemas A y B no están en contacto directamente a través de una pared diatérmica, se encontrarán a su vez en equilibrio térmico entre sí. Esto se puede afirmar, debido a la presencia del tercer sistema C que compara las temperaturas de los sistemas A y B.

El tercer sistema C, actúa como un sistema de referencia y que permite comparar las temperaturas de otros sistemas en estudio, al cual se le denomina como termómetro.

Para que el tercer sistema C pueda mostrar evidencia experimental de que los sistemas en estudio A y B, se encuentran o no en la condición de equilibrio térmico, este debe poseer una pared diatérmica y una propiedad que se modifique cuando cambia la temperatura, a la cual se le llama como propiedad termométrica.

Una propiedad termométrica es aquella que posee un termómetro y que se modifica cuando cambia la temperatura de forma proporcional, reproducible y repetible [5].

En otras palabras, si se pone en contacto el tercer sistema C con los sistemas A y B a través de su pared diatérmica, y se observan experimentalmente cambios en la propiedad termométrica de C, significa que aún A y B no están en la condición de equilibrio térmico. Por el contrario, si se observa que la propiedad termométrica de C permanece constante, significará que A y B ya han alcanzado la condición de equilibrio térmico. De esta forma, el sistema C podrá comparar temperaturas entre los sistemas en estudio, pero de forma cualitativa. Si se requiere hacer dicha comparación de forma cuantitativa, se requiere además del establecimiento de una escala, utilizando propiedades físicas de la materia como puntos de referencia, como son los puntos de fusión y de ebullición, o el punto triple de una sustancia.

Por lo tanto, si x es una propiedad termométrica que posee el sistema C, y este sistema de referencia se pone en contacto a través de una pared diatérmica con los sistemas A y B, entonces cuando $(\partial x/\partial T) \neq 0$, los sistemas A y B aún no se encuentran en equilibrio térmico entre sí, en tanto que si $(\partial x/\partial T) = 0$, los sistemas A y B se encontrarán en equilibrio térmico entre sí.

Un termómetro es un dispositivo experimental que permite medir la temperatura de un sistema de forma cuantitativa, basándose en la ley cero de la termodinámica y que posee una pared diatérmica, una propiedad termométrica y una escala establecida mediante propiedades físicas de la materia como puntos de referencia.

Existen diferentes tipos de termómetros cuya clasificación principalmente está basada en su funcionamiento con respecto al tipo de propiedad termométrica que poseen. Algunos de estos tipos de termómetros se muestran a continuación en la siguiente tabla:

Tabla 1. Ejemplos de algunos tipos de termómetros con base en su propiedad termométrica.

Propiedad termométrica:	Ejemplo:
Longitud de columna de líquido	líquido en vidrio
Resistencia eléctrica	termistor
Fuerza electromotriz	termopar
Longitud de onda	pirómetro óptico

Es importante destacar que los primeros tres termómetros mencionados en la Tabla 1, son los que se van a utilizar en este trabajo.

Basándose en la ley cero y con la finalidad de medir y comparar esta propiedad termodinámica que poseen diferentes sistemas de forma cuantitativa, se deberá establecer una escala de termométrica.

Existen dos tipos de escalas termométricas, las cuales son:

Escalas de temperatura empíricas o relativas.

Están basadas en propiedades físicas de la materia como son los puntos de fusión, de ebullición o el punto triple de una sustancia, cuyas mediciones son reproducibles y repetibles, lo que permite utilizarlos como puntos fijos o de referencia.

En este tipo de escalas termométricas, los valores de la temperatura pueden ser números reales, es decir, $T \in \mathbb{R}$.

Ejemplos: Celsius y Fahrenheit.

Escalas de temperatura absolutas o termodinámicas.

Están basadas en un punto de referencia que corresponde con el cero absoluto.

En este tipo de escalas termométricas, los valores de la temperatura son exclusivamente números reales positivos, es decir, $T \in \mathbb{R}^+$.

Ejemplos: Kelvin y Rankine.

Unidades de las escalas termométricas.

Las unidades de la temperatura son:

Kelvin [K], a la cual se le suprime el símbolo de grado ($^{\circ}$), que es una escala absoluta que corresponde a una de las siete magnitudes fundamentales del Sistema Internacional de Unidades, basada actualmente en la Constante de Boltzmann $k_B = 1.38 \times 10^{-23}$ J/K.

Celsius [$^{\circ}$ C], la cual está basada en los puntos normales de fusión y de ebullición del agua y que es una de las escalas de termométricas empíricas más extendidas y utilizadas en el mundo.

Fahrenheit [$^{\circ}$ F], la cual es una escala empírica del Sistema Inglés, estaba basada en el punto de congelación de una disolución sobresaturada de NH_4Cl y en la temperatura fisiológica del ser humano.

Rankine [$^{\circ}$ R], la cual es una escala de temperatura absoluta del Sistema Inglés.

En la Figura 3, se presentan las cuatro escalas termométricas que se utilizan en la actualidad, considerando sus valores en el cero absoluto, así como los puntos normales de fusión y de ebullición.

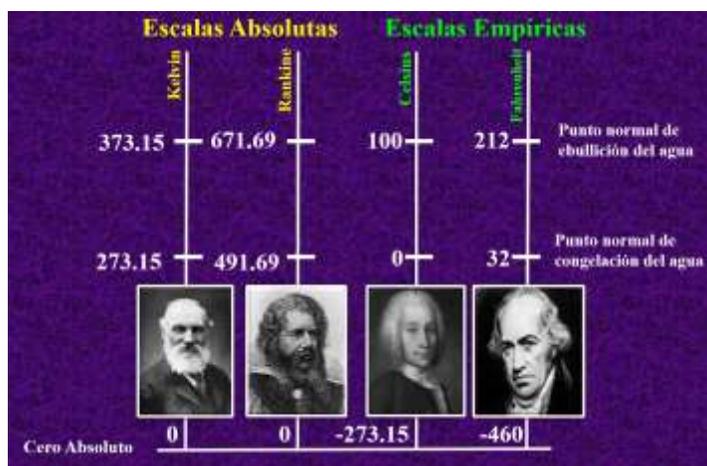


Figura 3. Esquema que muestra las escalas de temperatura absolutas y empíricas actuales.

Relación entre escalas termométricas.

Las escalas de temperatura se pueden relacionar, construyendo la ecuación de la recta correspondiente. Las ecuaciones que relacionan las cuatro escalas actuales son las siguientes:

$$\frac{T(K) - 273.15}{100} = \frac{T(^{\circ}R) - 491.69}{180} = \frac{T(^{\circ}F) - 32}{180} = \frac{T(^{\circ}C)}{100} \quad (1)$$

Aplicación de la ley cero de la termodinámica.

Si se utiliza un termómetro de líquido en vidrio previamente calibrado como referencia y ese se sumerge en un baño de agua con control de temperatura, junto con un termistor y un termopar, en un tiempo infinitamente grande, los tres termómetros se encontrarán en la condición de equilibrio térmico y el resultado de medir en los tres por la ley cero, será el mismo.

Reactivos

Hielo en escarcha.

Agua del grifo.

Material y equipo

Caja de unicel pequeña con tapa.

Recirculador *Polyscience*®.

Termómetro de líquido en vidrio previamente calibrado (± 0.1 °C).

Termómetro digital (termistor) (± 0.1 °C).

Termopar (multímetro) (± 0.1 °C).

Cronómetro.

Vaso de precipitados de 500 mL.

Desarrollo experimental

1. Llenar la caja de unicel con hielo hasta aproximadamente el 50% de su capacidad, adicionar agua hasta alcanzar $\frac{3}{4}$ partes de su volumen.
2. Colocar el recirculador y la tapa, encender el recirculador ajustando el *set point* a 0 °C.
3. Colocar los termómetros en los orificios correspondientes de la tapa.
4. Esperar a que la temperatura del termómetro de líquido en vidrio sea de 0 °C, a partir de este momento accionar el cronómetro.
5. Después de dos minutos anotar la temperatura registrada por cada termómetro en la Tabla 2.
6. Continuar anotando la temperatura de los termómetros cada aproximadamente 2 minutos hasta alcanzar 10 minutos. Parar el cronómetro.
7. Apagar el recirculador, retirar cuidadosamente la tapa y los termómetros.
8. Retirar aproximadamente 500 mL de agua de la caja de unicel y reemplazar con agua a temperatura ambiente.
9. Ajustar el *set point* del recirculador a 20 °C, esperar a que la temperatura del termómetro de líquido en vidrio sea de 20 °C, a partir de este momento accionar el cronómetro.
10. Después de dos minutos anotar la temperatura registrada por cada termómetro en la Tabla 3.
11. Continuar anotando la temperatura de los termómetros cada aproximadamente 2 minutos hasta alcanzar 10 minutos. Parar el cronómetro.
12. Ajustar el *set point* del recirculador a 30 °C, esperar a que la temperatura del termómetro de líquido en vidrio sea similar a la del *set point*, a partir de este momento accionar el cronómetro.
13. Después de dos minutos anotar la temperatura registrada por cada termómetro en la Tabla 4. Continuar anotando la temperatura de los termómetros cada aproximadamente 2 minutos hasta alcanzar 10 minutos. Parar el cronómetro.
14. Ajustar el *set point* del recirculador a 40 °C, esperar a que la temperatura del termómetro de líquido en vidrio sea similar a la del *set point*, a partir de este momento accionar el cronómetro.
15. Después de dos minutos anotar la temperatura registrada por cada termómetro en la Tabla 5. Continuar anotando la temperatura de los termómetros cada aproximadamente 2 minutos hasta alcanzar 10 minutos. Parar el cronómetro.
16. Obtener los valores promedio de las lecturas de los termómetros para cada temperatura trabajada y llenar con ellos la Tabla 6.

Tablas de datos

Tabla 2. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 0 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2			
4			
6			
8			
10			

Tabla 3. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 20 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2			
4			
6			
8			
10			

Tabla 4. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 30 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2			
4			
6			
8			
10			

Tabla 5. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 40 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2			
4			
6			
8			
10			

Tabla 6. Valores promedio de las lecturas de los termómetros para cada temperatura trabajada.

<i>Set point</i> (°C)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
0			
20			
30			
40			

- a) Corregir la lectura del termómetro de líquido en vidrio de acuerdo con el informe de calibración y llenar la siguiente tabla:

Tabla 7. Corrección de las lecturas del termómetro de líquido en vidrio a partir del informe de calibración.

Temperatura leída (°C)	Temperatura real (°C)

- b) Construir las siguientes gráficas:
- Temperatura del termistor vs temperatura del termómetro de líquido en vidrio.
 - Temperatura del termopar vs temperatura del termómetro de líquido en vidrio
- c) Para las gráficas realizadas, obtener la ecuación lineal que relaciona la temperatura en ambos termómetros.

Tratamiento de datos experimentales

Los datos experimentales para los tres termómetros de las temperaturas programadas (*set point*) se muestran a continuación en las tablas 2, 3, 4 y 5.

Tabla 2. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 0 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2	0.4	-0.3	0.0
4	0.8	-0.3	0.0
6	1.8	-0.4	0.0
8	1.6	-0.3	0.0
10	1.3	-0.3	0.0

Tabla 3. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 20 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2	20.8	19.6	20.1
4	20.8	19.7	20.2
6	20.9	19.8	20.3
8	20.9	19.8	20.3
10	20.9	19.9	20.4

Tabla 4. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 30 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2	30.5	29.7	30.0
4	30.5	29.7	30.0
6	30.5	29.8	30.0
8	30.5	29.8	30.1
10	30.6	29.8	30.2

Tabla 5. Lectura de los termómetros usando un *set point* = 40 °C

tiempo (min)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
2	40.5	39.7	40.0
4	40.5	39.7	40.0
6	40.5	39.8	40.0
8	40.5	39.8	40.1
10	40.6	39.8	40.2

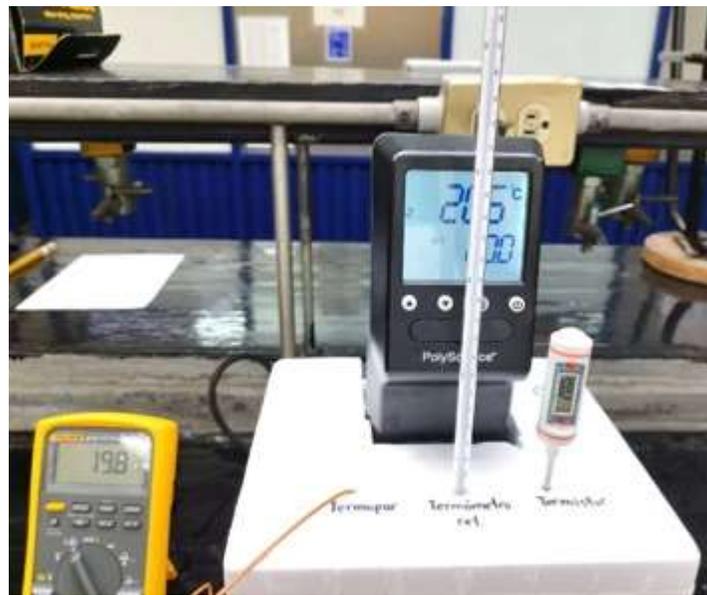


Figura 4. Fotografía que muestra el montaje experimental realizado para la condición de equilibrio térmico entre los termómetros de líquido en vidrio, termistor y termopar, con un *set point* de 20°C.

En la Figura 4 se muestra a manera de ejemplo la condición de equilibrio térmico establecida para un *set point* de 20°C, establecida entre los termómetros de líquido en vidrio previamente calibrado y que se utiliza como referencia, junto con el termistor y el termopar. Del mismo modo, se llevó a cabo para las demás temperaturas programadas de 0, 30 y 40°C, cuyos datos se informan en las Tablas 2, 3, 4 y 5, respectivamente.

Asimismo, se determinaron los valores promedio de las temperaturas registradas a los 2, 4, 6, 8 y 10 min para las cinco temperaturas programadas de 0, 20, 30 y 40°C, cuyos valores para cada termómetro, se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores promedio de las lecturas de los termómetros para cada temperatura trabajada.

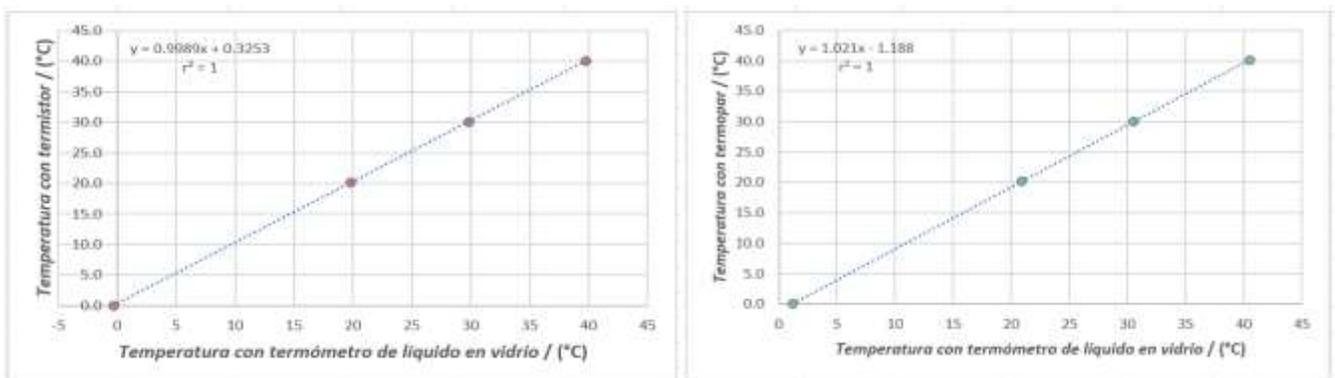
Set point (°C)	Termopar (°C)	Termistor (°C)	Termómetro de líquido en vidrio (°C)
0	1.2	-0.3	0.0
20	20.9	19.8	20.3
30	30.5	29.8	30.1
40	40.5	39.8	40.1

Por otra parte, se realizó la corrección de la lectura del termómetro de líquido en vidrio de acuerdo con el informe de calibración, la cual se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Corrección de las lecturas del termómetro de líquido en vidrio a partir del informe de calibración.

Temperatura leída (°C)	Temperatura real (°C)
0.0	0.0
20.3	20.2
30.1	30.0
40.1	40.1

Con los valores de las lecturas del termómetro de líquido en vidrio ya corregidos, se construyeron las gráficas de temperatura del termistor (°C) vs temperatura del termómetro de líquido en vidrio (°C) y de temperatura del termopar (°C) vs temperatura del termómetro de líquido en vidrio (°C) y en cada una de ellas se colocó la línea de tendencia y se ajustó a dicho conjunto de datos experimentales la ecuación de una recta, a través del método de los cuadrados mínimos [6]. Ambas gráficas se presentan en la Figura 5.



(a)

(b)

Figura 5. Gráficas de: (a) temperatura con termistor vs temperatura con termómetro de líquido en vidrio; (b) temperatura con termopar vs temperatura con termómetro de líquido en vidrio.

Discusión de resultados

Las gráficas de la Figura 5, muestran que la correlación entre las temperaturas medidas por el termistor y el termopar con respecto a las medidas por el termómetro de referencia, siguen una tendencia lineal, continua, monotónica creciente, la cual, se considera aceptable, ya que el coeficiente de correlación de Pearson r es prácticamente de 1, y además, la pendiente m de las rectas son valores muy cercanos a 1, lo que indicaría que en términos generales, los tres termómetros se encuentran muy cercanos entre sí en la condición del equilibrio termodinámico para cada temperatura programada (*set point*).

Por otra parte, los datos obtenidos de las temperaturas promedio para cada termómetro (termopar y termistor), así como del termómetro de líquido en vidrio (termómetro de referencia), se convirtieron a la escala absoluta del sistema internacional (en K), relacionando ambas escalas, basándose en la ecuación (1), es decir:

$$T(K) = T(^{\circ}C) + 273.15 \quad (2)$$

Para realizar la comparación de las temperaturas del termistor y del termopar (T_{exp}) con respecto al termómetro de referencia (T_{ref}), y determinar qué tan exactas son dichas mediciones, se determinó para cada una de ellas su % error, empleando la ecuación:

$$\% \text{ error} = \left| \frac{T_{ref} - T_{exp}}{T_{ref}} \right| \cdot 100$$

Estos comparativos se muestran en la Tabla 8, para el termistor y en la Tabla 9, para el termopar.

Tabla 8. Comparación de las temperaturas medidas con el termistor y el termómetro de líquido en vidrio y su % error.

T termistor (K)	T líquido en vidrio (K)	% Error:
272.85	273.15	0.11
292.95	293.35	0.14
302.95	303.15	0.07
312.95	313.25	0.10

Tabla 9. Comparación de las temperaturas medidas con el termopar y el termómetro de líquido en vidrio y su % error.

T termopar (K)	T líquido en vidrio (K)	% Error:
274.35	273.15	0.44
294.05	293.35	0.24
303.65	303.15	0.16
313.65	313.25	0.13

Como puede apreciarse, el error máximo al comparar el termistor con el termómetro de líquido en vidrio fue de 0.14 %, en tanto que con respecto al termopar fue de 0.44 %. Además, se observa que el error máximo en los experimentos realizados fue para el termopar, con un error menor al 0.5 %. Esto indica que en general los valores de las temperaturas del termistor y del termopar, tienden a ser exactas y que estas son trazables hacia el termómetro de referencia. Dichos errores pueden deberse a la formación de pequeños gradientes de temperatura que se generan al interior del baño de temperatura controlada.

Estos resultados confirman que los tres termómetros aunque posean diferentes propiedades termométricas, el resultado de medir es el mismo, ya que estos se encuentran entre sí muy cercanos a la condición de equilibrio térmico, como lo establece la ley cero de la termodinámica.

Conclusiones

Mediante una interacción térmica entre tres diferentes tipos de termómetros con distinta propiedad termométrica sumergidos en el mismo baño de agua de temperatura controlada, se estableció entre ellos la condición de equilibrio térmico, dirigida por la ley cero de la termodinámica.

Las gráficas construidas de $T_{\text{termistor}} (^{\circ}\text{C})$ vs $T_{\text{líquido en vidrio}} (^{\circ}\text{C})$ y de $T_{\text{termopar}} (^{\circ}\text{C})$ vs $T_{\text{líquido en vidrio}} (^{\circ}\text{C})$, se observa que se encuentran en el primer cuadrante del plano cartesiano y que ambas siguen una tendencia lineal, continua, monotónica y creciente, cuyo coeficiente de correlación de Pearson es de 1, lo que indica una muy buena correlación entre el termómetro de referencia de líquido en vidrio con respecto al termistor y al termopar, respectivamente.

La pendiente de dichas gráficas es positiva y es muy cercana a 1, lo que indica que las temperaturas entre el termistor y el termopar con respecto al termómetro de referencia de líquido en vidrio son muy cercanas y que el resultado de medir es el mismo.

El error en las mediciones es menor al 0.5 %, lo que muestra que los resultados tienden a ser exactos.

En general, se pone en evidencia que los resultados obtenidos en estos experimentos, tienden a ser exactos, pero se consideran aceptables, dadas las condiciones experimentales de trabajo y metodología seguida en el laboratorio.

Referencias

- [1] Serway, R. A., Faughn, J. S. (2003). *College Physics*. (pp. 306–312). Thompson.
- [2] Chang, R. (2008). *Fisicoquímica*. (pp. 10–13). Mc Graw Hill.
- [3] Atkins, P., De Paula, J. (2012). *Chimie* (pp. 21–22). De Boeck.
- [4] Laidler, K. J., Meiser, J. H. (2009). *Fisicoquímica*. (pp. 8, 13). Grupo Editorial Patria.
- [5] Evaluation of measurement data-Guide to the expression of uncertainty in measurement JCGM 100: 2008. *Bureau des Poids et Mesures*.
https://www.bipm.org/documents/20126/2071204/JCGM_100_2008_E.pdf
- [6] Miller, J. N.; Miller, J. C. (2005). *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. (pp.110). Pearson.

Agradecimientos

Agradecemos a la DGAPA por los recursos otorgados mediante el proyecto PAPIME PE 102122 “Actualización de la enseñanza experimental en Termodinámica 1212”, para el desarrollo de este protocolo.