



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS  
EXTRACTIVAS**

**“CONSTRUCCIÓN Y AUTOMATIZACIÓN PARA LA MEJORA DE  
UN MECANO-CALORÍMETRO”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A:**

**PEDRO DANIEL CARTEÑO VENTURA**

**DIRECTORES DE TESIS**

**Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez**

**Dr. Jorge Isaac Chairez Oria**

**CIUDAD DE MÉXICO 2020**





**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



Instituto Politécnico Nacional  
"La Técnica al Servicio de la Patria"

Escuela Superior de Ingeniería  
Química e Industrias Extractivas  
Subdirección Académica  
Departamento de Evaluación y  
Seguimiento Académico

**Folio**  
T-DEySA-038-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"  
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración  
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía  
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"  
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

**Asunto**  
Autorización de Impresión

CDMX, a 09 de julio de 2020

**Pasante**  
Pedro Daniel Carteño Ventura  
PRESENTE

**Boleta**  
2012320965


**Programa Académico**  
I.Q.I.


Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

**"Construcción y automatización para la mejora de un mecano-calorímetro"**


encontramos que el citado trabajo escrito de **Tesis Individual**, reúne los requisitos para **autorizar el examen profesional y proceder a su impresión** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.


Atentamente  
**JURADO**

  
Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez  
Presidenta

  
M. en E. Guadalupe Montserrat Torres Quiroz  
Secretaria

  
Ing. Cosme Zamorano Romero  
Vocal 1

  
Lic. José Manuel del Río García  
Vocal 2

  
Dr. Jorge Isaac Chairez Oria  
Vocal 3

c.c.p.- Depto. de Evaluación y Seguimiento Académico.  
c.c.p.- Depto. de Gestión Escolar.  
CRG/micp.

Edificio 7, 1er piso, Unidad Profesional "Adolfo López Mateos", Col. Zacatenco,  
Alcaldía Gustavo A. Madero, C.P. 07738, Ciudad de México,  
Commutador 01 (55) 57296000 ext. 46140 y 55072 [www.esiqis.ipn.mx](http://www.esiqis.ipn.mx); [www.ipn.mx](http://www.ipn.mx)



**2020**  
LEONA VICARIO  
BENEMÉRITA MADRE DE LA PATRIA



**Folio**  
T-DEySA-038-20

"2020, Año de Leona Vicario, Benemérita Madre de la Patria"  
175 Aniversario de la Escuela Superior de Comercio y Administración  
125 Aniversario de la Escuela Nacional de Medicina y Homeopatía  
80 Aniversario del CECyT 6 "Miguel Othón de Mendizábal"  
75 Aniversario de la Escuela Nacional de Biblioteconomía y Archivonomía

**Asunto**  
Cesión de derechos

CDMX, 09 de julio de 2020

## CARTA CESIÓN DE DERECHOS

El/La que suscribe: **Pedro Daniel Carteño Ventura** estudiante del Programa de: **Ingeniería Química Industrial** con número de Boleta: **2012320965**, manifiesta que es autor/a intelectual del presente trabajo escrito, por la opción: **Tesis Individual**, bajo la dirección de los profesor/a **Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez** y el **Dr. Jorge Isaac Chairez Oria**, cede los derechos del trabajo: **"Construcción y automatización para la mejora de un mecano-calorímetro"** al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección de correo electrónico [danielpendragon16@gmail.com](mailto:danielpendragon16@gmail.com) y [mcoreat@yahoo.com.mx](mailto:mcoreat@yahoo.com.mx) Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

A t e n t a m e n t e

Pedro Daniel Carteño Ventura

Nombre y Firma del/la  
estudiante

Dr. Jorge Isaac Chairez Oria

Dra. Mónica de la Luz Corea Téllez

Nombre y Firma  
Del/la director(a)



## DEDICATORIAS

A mi madre por tu amor, confianza y apoyo incondicionales durante toda mi vida, gracias a ti mis sueños siempre se hacen realidad.

A mi padre por darme tu apoyo y amor, gracias por no dejarme solo.

A Ximena porque gracias a ti nunca me rindo, gracias por tu sonrisa y alegría que me reconfortan aunque ya no estés conmigo.

A Andrés por tu cariño, junto a ti vivo lo inesperado de la vida.

A mis amigos: Astrid, Levi, Fernanda, Wendy, Fragas, Vanessa, Lupita, Caro, Fabiola por haber compartido conmigo esta etapa tan bonita, solo risas hay en mis recuerdos.

A mi familia, tías, tíos, primos, primas por su cariño y apoyo son mi refuerzo cuando los necesito.

## AGRADECIMIENTOS

Doctora Mónica, gracias por confiar en mí para este proyecto y darme todo su apoyo siempre.

Doctor Isaac, gracias por su paciencia y apoyo en este largo camino.

A la Universidad de Osaka y al Profr. Takasuke Matsuo por los materiales proporcionados

Cristopher, gracias amigo por tu tiempo, sin tu apoyo técnico hubiera llevado más tiempo del que pensé.

ESIQIE gracias por lo aprendido en la vida académica, como personal, cosas extraordinarias me han pasado desde que soy parte de tu matrícula.

IPN, gracias por tus instalaciones y profesores sin ellos esto no sería posible.

# ÍNDICE

DEDICATORIAS .....	3
AGRADECIMIENTOS.....	5
ÍNDICE.....	6
ÍNDICE FIGURAS .....	8
ÍNDICE DE TABLAS .....	11
ABSTRACT.....	12
RESUMEN.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVOS .....	15
Objetivo General.....	15
Objetivos específicos.....	15
CAPITULO 1. DESARROLLO DEL CONCEPTO DE CALOR.....	16
1.1 HISTORIA DEL CALOR.....	16
<b>1.1.1 Los cuatro elementos. ....</b>	<b>16</b>
<b>1.1.2 El alcahesto.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1.3 Flogisto .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.4 El calórico.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1.5 La energía. ....</b>	<b>23</b>
1.2. CALORIMETRÍA.....	24
<b>1.2.1 Principio de medición .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2.2 Modo de operación .....</b>	<b>28</b>
<b>(i) Isotérmico.....</b>	<b>28</b>
<b>(ii) Isoperbólico.....</b>	<b>29</b>
<b>(iii) Adiabático.....</b>	<b>30</b>
<b>1.2.3 Principio de construcción.....</b>	<b>31</b>
<b>1.2.4 Medición de calor.....</b>	<b>31</b>
<b>1.2.5 Calorímetros modernos.....</b>	<b>33</b>
1.3 ENTROPÍA.....	44
<b>1.3.1 Ecuaciones de estado .....</b>	<b>44</b>

<b>1.3.2 Relación termodinámica de la entropía</b> .....	<b>46</b>
<b>1.3.3 Leyes de la termodinámica</b> .....	<b>47</b>
<b>1.3.4 Definición formal de entalpia</b> .....	<b>52</b>
<b>1.3.5 Determinación de la entalpia por calorimetría</b> .....	<b>53</b>
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS .....	55
2.1 Control de temperatura del entorno de la muestra .....	58
2.2 Control de la temperatura de la muestra .....	61
2.3 Relación con la segunda ley de la termodinámica .....	64
CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	68
3.1 Cuerpo mecánico del calorímetro.....	68
<b>(i) Diseño</b> .....	<b>68</b>
<b>(ii) Ensamblado</b> .....	<b>71</b>
3.3 Cuerpo eléctrico del calorímetro .....	74
<b>Control de la temperatura del entorno</b> .....	<b>76</b>
<b>Control de temperatura de la muestra</b> .....	<b>80</b>
<b>Medición de la distancia</b> .....	<b>81</b>
3.4 Adecuación de los circuitos en microcontrolador .....	82
3.5 Programación del mecano-calorímetro.....	85
<b>3.5.1 Configuraciones generales</b> .....	<b>86</b>
<b>3.5.3 Lectura de datos</b> .....	<b>86</b>
3.6 Efecto mecano-calórico para obtención de las curvas disipativas o no disipativas.....	87
CONCLUSIONES.....	90
RECOMENDACIONES.....	91
REFERENCIAS.....	92
ANEXOS .....	98
Control de Temperatura del entorno Arduino IDE.....	98
Control de la temperatura de la Muestra Arduino IDE.....	102
Control de la distancia Arduino IDE.....	104
Programa Compilado .....	107

## ÍNDICE FIGURAS

Figura 1.1	Esquema Aristotélico de la definición de calor <sup>3</sup>	17
Figura 1.2	Aeolipia de Herón, considerada la primera máquina térmica <sup>6</sup>	18
Figura 1.3	Calorímetro de Lavoisier <sup>18</sup>	26
Figura 1.4	Calorímetro de reacción Optimax HF Cal	27
Figura 1.5	Esquema de un calorímetro isotérmico de barrido. <sup>20</sup>	28
Figura 1.6	Esquema de un calorímetro isotérmico de titulación (Malvern, Instruments) <sup>24</sup>	29
Figura 1.7	Calorímetro Isoperibólico Automático 6400	30
Figura 1.8	Calorímetro de bomba adiabática modelo C 6000. <sup>26</sup>	31
Figura 1.9	Diagrama de bloques del micro calorímetro	34
Figura 1.10	Celda electrolítica colocada con el agitador	35
Figura 1.11	Esquema simplificado del contenedor calorimétrico que muestra la cápsula que contiene el motor de agitación	36
Figura 1.12	Diagrama del calorímetro sin su contenedor cilíndrico	37
Figura 1.13	Significado termodinámico de la componente de calor en el análisis transitiométrico	38
Figura 1.14	Importancia termodinámica de la componente de calor en el análisis transitiométrico	39
Figura 1.15	Las cuatro situaciones termodinámicas en el análisis transitiométrico	40
Figura 1.16	Diagrama esquemático del montaje de un transiometro	41
Figura 1.17	Diagrama esquemático del montaje de un transiometro	42
Figura 1.18	Diagrama esquemático de la celda calorimétrica de alta presión	43
Figura 1.19	Sistema de presurización y llenado	43
Figura 1.20	Ley cero de la termodinámica	48
Figura 1.21	Representación esquemática de los datos del análisis de medición directa $T(t)$ y $P(T)$	54



Figura 2.1	Diagrama eléctrico del mecano-calorímetro <sup>61</sup>	56
Figura 2.2	Calorímetro Profesor Matsuo <sup>61</sup>	57
Figura 2.3	Foto del aparato con el capelo cilíndrico removido <sup>61</sup>	58
Figura 2.4	Sistema de calentamiento del entorno de la muestra	59
Figura 2.5	Figura Arreglo de resistencias para sistema de calentamiento del entorno	61
Figura 2.6	Montaje de la muestra para medición de la temperatura	62
Figura 2.7	Incremento y disminución de la temperatura del PDMS sometido a deformación <sup>61</sup>	64
Figura 2.8	Incremento irreversible de la temperatura de PDMS mientras es deformado consecutivamente <sup>62</sup>	65
Figura 2.9	Temperatura del EP reversible, al valor original después de las deformaciones consecutivas <sup>60</sup>	66
Figura 3.1	Presentación esquemática de calorímetro	69
Figura 3.2	Diseño de mástil de madera	70
Figura 3.3	Diseño de la caja protectora de aluminio de la muestra	70
Figura 3.4	Diseño del pedestal del capelo de acrílico	71
Figura 3.5	Parte superior del cuerpo mecánico del calorímetro.	72
Figura 3.6	Parte inferior del cuerpo mecánico del calorímetro	73
Figura 3.7	Cuerpo mecánico completo del calorímetro.	74
Figura 3.8	Microcontrolador (Arduino Mega 2560)	75
Figura 3.9	Software del microcontrolador, distribución general.	75
Figura 3.10	Interior del sistema de calentamiento	76
Figura 3.11	Relevadores del sistema de calefacción	77
Figura 3.12	Diagrama eléctrico del circuito del control de los relevadores	78
Figura 3.13	Figura 3D de placa fenólica de control de los relevadores	78
Figura 3.14	Sensor de temperatura DHT22 cableado para su conexión	80
Figura 3.15	Sensor de temperatura DS18B20	80
Figura 3.16	Sensor de distancia G2Y0A21YK0F	82

Figura 3.17	Diagrama eléctrico de la placa de las entradas y salidas de los sensores de temperatura	83
Figura 3.18	Figura 3D de la placa fenólica, entradas y salidas de control de la temperatura	83
Figura 3.19	Caja de aluminio que contiene la muestra (vista frontal)	84
Figura 3.20	Diagrama eléctrico de las entradas y salidas de los sensores infrarrojos de distancia	84
Figura 3.21	Figura 3D de la placa fenólica de control de la distancia	85
Figura 3.22	Ventana de seguimiento de datos.	86
Figura 3.23	Temperatura del PDMS en deformación	88
Figura 3.24	Temperatura de E-P en deformación	89

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Procesos termodinámicos <sup>43</sup>	46
Tabla 2	Especificaciones del sensor de temperatura del entorno	79
Tabla 3	Especificaciones del sensor de temperatura de la muestra	81
Tabla 4	Especificaciones del sensor de distancia GP2Y0A21YK0F	82

## ABSTRACT

The construction and automation of the new mechano-calorimeter is divided into two parts: the mechanical design and the electrical design of the device. The mechanical design consists of improving on its predecessor as a base, being a mechanical axle (wooden mast) that is the support of the entire apparatus. To achieve an adiabatic system, the structure was changed to an internal aluminum box, which allows the isolation of the system and reduces heat losses. In order to visualize its interior, a transparent acrylic bell-glass was added; finally, thanks to the mast, the equipment will be in contact with the floor, unlike its predecessor.

As the second part, the electrical design was based on the measurements required by the electronic devices. The Arduino Mega 2560 microcontroller being the main device, which will be responsible for controlling the circuits of the electric body. As part of the hardware, the first point consisted in being able to measure the temperature of the atmosphere of the sample, for which a system of ventilation and heating was designed. The ventilation system consists of a ventilator in the upper interior part of the bell-glass, which serves for extracting hot air and regulating the temperature. In order to reach the desired temperature above room temperature, a heating system was installed, of the pistol type started by automotive relay, where both ends of the system will be monitored by DHT22 temperature sensors, located strategically in the upper and lower parts of the aluminum box. Finally, to measure the distance of linear deformation, distance sensors GP2Y0A21YK0F Y were placed by a rail attached to the aluminum box; there will be two to avoid errors in infrared readings.

All of the electronic body is programmed by Arduino software, dividing the program into three parts like the electric body: control of ambient temperature, control of coating temperature and measurement of distance, which will drive the data obtained by all the devices that will later be sent to a spreadsheet created by Matlab to graph the results obtained.

## RESUMEN

La construcción y automatización del nuevo mecano-calorímetro, se dividió en dos partes: el diseño mecánico y el diseño eléctrico del dispositivo. El diseño mecánico, consistió en la mejora de su antecesor tomándolo como base, siendo un eje mecánico (mástil de madera) que es el soporte de todo el aparato. Para poder lograr el sistema adiabático, se cambió la estructura por una caja de aluminio interna, que permitirá aislar el sistema y amortiguar pérdidas de calor y con el fin de visualizar su interior se diseñó un capelo de acrílico transparente; por último esta vez gracias al mástil el equipo estará en contacto con el suelo a diferencia de su antecesor.

Como segunda parte el diseño eléctrico se basó en las mediciones requeridas por medio de dispositivos electrónicos. Siendo el principal el microcontrolador Arduino Mega 2560, el cual será el responsable de controlar los circuitos del cuerpo eléctrico. Como parte del hardware lo primero consistió en lograr medir la temperatura del entorno de la muestra, para ello se diseñó un sistema de ventilación y calefacción. El sistema de ventilación consiste en un ventilador por la parte superior interna del capelo, que tiene la función de extracción del aire caliente y regular la temperatura, por otro lado para lograr la temperatura deseada por encima de la temperatura ambiente, se instaló un sistema de calefacción de tipo pistola iniciado por relevadores automotrices, ambos extremos del sistema serán monitoreados por sensores de temperatura DHT22, colocados estratégicamente en la parte inferior y superior de la caja de aluminio. Para el monitoreo de la temperatura de la muestra se empleó un sensor de temperatura DS18B20, el cual registra las mediciones durante toda la deformación. Y por último para la medición de la distancia de deformación lineal se colocaron por medio de un riel anexo a la caja de aluminio sensores de distancia GP2Y0A21YK0F, serán dos para evitar errores en la lectura infrarroja.

Todo el cuerpo electrónico es programado por medio del software Arduino, dividiéndose el programa en tres partes igual que el cuerpo eléctrico: el control de la temperatura de entorno, control de la temperatura de la película y la medición de la distancia el cual arroja los datos obtenidos por todos los dispositivos que posteriormente se mandaron a una hoja de cálculo creada por medio de Matlab para poder graficar los resultados obtenidos.

## INTRODUCCIÓN

El presente trabajo, trata la importancia del efecto mecano-calórico que se define como el fenómeno calórico que se refleja en un sistema termodinámico mediante una acción mecánica. Investigado por Joule, pero de mayor importancia para esta investigación por el Profesor Takasuke Matsuo quien diseñó un dispositivo (calorímetro) que mediante la elongación de diferentes materiales de caucho en tipo película, indirectamente puede obtener valores entrópicos de materiales poliméricos. Gracias a estas características, se asume que el calorímetro es útil para caracterizar películas poliméricas obteniendo propiedades termodinámicas mecánicas y que permitan de manera sencilla obtenerlas para futuras investigaciones, además de dar un panorama más amplio de posibilidades en lo que a caracterización de materiales flexibles en laboratorio se refiere.

Debido al auge de la calorimetría, como herramienta de uso frecuente en investigación, la importancia de este equipo sugiere una manera diferente a las existentes en laboratorios para la obtención de estas propiedades y a su vez económica y eficaz.

Este proceso muestra directamente la relación que existe entre el calor y la entropía. Siendo un proceso reversible en el que el calor es generado mediante la elongación lineal de la materia, obteniendo la misma cantidad de calor absorbido, cuando esta es contraída. Los resultados obtenidos, muestran que el efecto mecano calórico en películas poliméricas, promueve a la energía comportarse como una cantidad conservativa bajo ciertas condiciones. Donde su transferencia de calor con respecto a los grados de libertad conformacionales y térmicos, permiten a la entropía de deformación ser determinada cuantitativamente.

El problema se centra en dos partes: la automatización del mecano-calorímetro del profesor y la obtención de resultados que emulen de manera automatizada lo obtenido por el equipo del profesor Matsuo.

- Proponer un método de automatización sencillo y de fácil acceso para el operador, de la propuesta automatizada del mecano-calorímetro.
- Contrastar los resultados obtenidos por el profesor Matsuo, con los obtenidos con la propuesta automatizada.
- Diseñar una propuesta automatizada, operable en laboratorio para futuras investigaciones.

Para el entendimiento general del uso del equipo es importante ahondar en tres factores importantes: El desarrollo histórico del concepto de calor, las bases en las que fue desarrollado el prototipo y la construcción del calorímetro.

# OBJETIVOS

## Objetivo General

Construir y automatizar un mecano-calorímetro para mejorar el proceso de medición de temperatura para la elongación de películas poliméricas: polidimetilsiloxano (PDMS), caucho de etileno –propileno (E-P).

## Objetivos específicos

- Establecer las mejoras en la construcción del mecano-calorímetro propuesto por el Prof. Takasuke Matsuo.
- Establecer las partes del mecano-calorímetro que serán automatizadas.
- Construir el mecano-calorímetro que permita medir los cambios de temperatura durante la elongación del polidimetilsiloxano (PDMS) y caucho de etileno propileno (E-P).
- Programar el mecano-calorímetro para calcular los cambios de temperatura que tienen las películas poliméricas cuando son sometidas a un proceso de elongación.
- Validar el proceso de obtención de las curvas disipativas o no disipativas, comparándolos con los obtenidos por el Prof. Takasuke Matsuo.

# CAPITULO 1. DESARROLLO DEL CONCEPTO DE CALOR

## 1.1 HISTORIA DEL CALOR

El estudio del calor identifica diversas clasificaciones de su evolución; haciendo énfasis en los aspectos más relevantes que permiten una comprensión más clara del concepto. Trabajos reportados consideran cinco aspectos relevantes en la evolución del concepto de calor:

- (i) los cuatro elementos,
- (ii) el alcahesta,
- (iii) el flogisto,
- (iv) el calórico y
- (v) la energía<sup>1</sup>

### 1.1.1 Los cuatro elementos.

En oriente y occidente, este concepto toma forma a partir de la manifestación más elemental del concepto: el sol y posteriormente el fuego. Los antiguos griegos, con el propósito de explicar los fenómenos naturales que sucedían a su alrededor, recurrían al sentido común, a la discusión y la observación filosófica con el fin de establecer hipótesis cualitativas que brindarían una descripción satisfactoria de lo que observaban, permitiendo establecer sus posibles causas. En aquella época, en general los fenómenos térmicos estaban relacionados con el fuego que hoy en día conocemos como la combustión, la generación de la flama, la condensación de las sustancias por acción de calor, entre otros <sup>1,2</sup>.

Heráclito (540 a.C.-475 a.C.) sostuvo al fuego como principio fundamental de la materia, el cual por medio de la condensación y rarefacción era el origen de la materia, creaba los fenómenos del mundo sensible y mantenía al mundo en un constante estado de cambio. Tomando en cuenta estas ideas, muchos filósofos griegos basaron sus ideas cosmológicas en el fuego. Posteriormente, Empédocles (493-433 a.C.) propuso la teoría de los cuatro elementos (fuego, agua, tierra, aire.) y dos fuerzas opuestas (amor y odio). Él sostuvo que no es posible la creación de nueva materia pues estas fuerzas cualifican a



ellos combinándolos y separándolos en una variedad infinita de formas, resultando en toda la materia existente <sup>2,3</sup>.

Aristóteles en su libro “Física” establece entonces que la causa de todo fenómeno térmico se debe al movimiento de alguno de los cuatro elementos buscando su lugar natural. Así, por ejemplo, el fuego tiende a ir hacia arriba puesto que ese es su lugar natural desplazando al aire que esta sobre él. Sin embargo, puesto que el aire se encuentra en un lugar natural más arriba que el fuego, este volvería a subir después de ser desplazado. Por último, Aristóteles propuso que los elementos presentan un lugar lunar, donde el fuego ocupa el lugar más importante de todos<sup>2</sup>.

Los seguidores de Aristóteles junto con él, tratando de consolidar dichas ideas, consideraron que adicional a todo esto, existían dos agentes cualitativos trasformadores que agregaron a la teoría de Empédocles: frío y caliente, seco y húmedo. Así el fuego es cálido y seco, el aire cálido y húmedo, la tierra fría y seca, y el agua fría y húmeda (ver Figura 1.1). Por lo tanto, un cuerpo tenía cierta temperatura debido a la cuanto de estas dos cualidades se encontraban en él, logrando explicar la causa de la dilatación de los cuerpos (sólidos y líquidos), la expansión térmica del aire y vapor concluyendo a este par de cualidades como propiedades de la materia<sup>2,1</sup>.

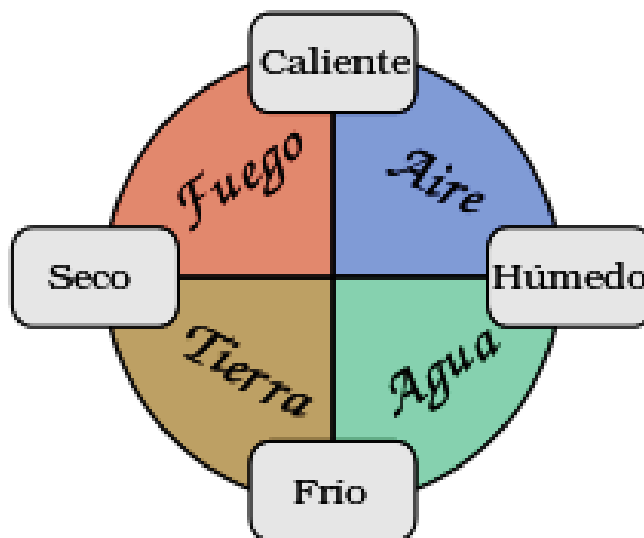
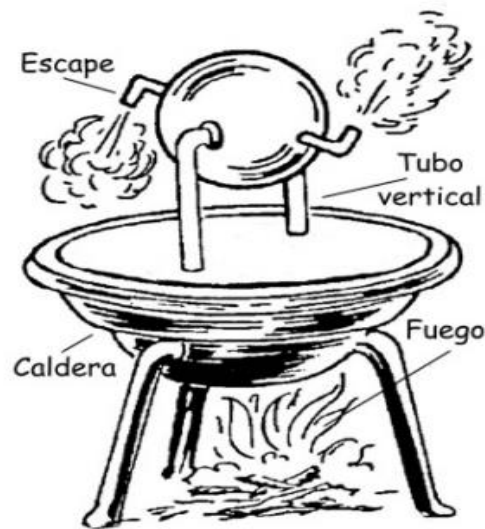


Figura 1.1 Esquema Aristotélico de la definición de calor<sup>3</sup>. Adaptado de Historia de la ciencia Vol. II.

(2007)

Después del periodo filosófico de la Grecia antigua, y con la aparición de la Alquimia que tenía dos premisas importantes: (i) la transmutación material en oro y (ii) la búsqueda de la inmortalidad. Galeno (129-199) propuso una escala de cualidades con cuatro estados de calor y frío<sup>4</sup>. Es importante aclarar que, durante esta etapa de la humanidad ya se apreciaban fenómenos físicos tales como la dilatación de los sólidos y líquidos, y la expansión térmica del aire y vapor, los cuales Galeno lo atribuía al calor; pero no había importancia en la localización de las temperaturas puesto que no pertenecían a las cualidades aristotélicas. Sin embargo, dichos fenómenos eran aplicados en la fabricación de máquinas para el entretenimiento, siendo la primera máquina térmica, la Aeolipia<sup>5</sup> (ver Figura 1.2).



La Aeolipia de Herón de Alejandría.

*Figura 1.2 Aeolipia de Herón, considerada la primera máquina térmica<sup>6</sup> Tomado de De la máquina de vapor al cero absoluto (Calor y entropía). (Fondo de cultura economica, 2003)*

### 1.1.2 El alcahesto

Con el auge de la alquimia, las ideas de Aristóteles fueron cuestionadas a mediados del siglo XVI, y se propone la existencia de una quinta esencia (última esencia) de la materia. Van Helmont (1577-1644), experimentando con la calcinación de carbón y azufre concluyó que existía una contradicción con los cuatro elementos, y dedujo que el fuego no es un elemento en sí, más bien un propiciador de la

transformación puesto que la llama nace y muere sin carácter corporal. Así al agente universal que produce las reacciones químicas y las transformaciones físicas lo denominó alcahesto. Para demostrar su teoría, Van Helmont diseñó un experimento que consistió en sembrar un árbol de sauce y regarlo diariamente con agua. Después de 5 años se evidenció como el agua se transformó en madera, tratando así de explicar el principio de todas las reacciones químicas<sup>5</sup>.

Cuando se propone la existencia de la quinta esencia de la materia, Tatón (1972) transformó dicha idea en un agente universal responsable de todas las reacciones químicas, al que posteriormente, se le adjudicó la capacidad de transformar la apariencia física de los cuerpos como en la evaporación del agua<sup>7</sup>. Sin embargo, durante el siglo XVII la mecánica y astronomía alcanzaron su revolución en el ámbito científico siendo la “Pneumática” (física de los gases) la más importante para nuestros fines. Torricelli experimenta con la columna de mercurio, la invención del barómetro, la formulación del concepto del mar de aire que rodea la tierra. Pascal continúa los trabajos de Torricelli dando medidas barométricas al pie y en la cima de una montaña. Boyle hace un análisis más detallado de los gases experimentando en vacío (Ley de Boyle) y desarrollando la teoría cinética de los gases <sup>2,3</sup>.

Tiempo después, los argumentos de Von Helmont fueron refutados por sus contemporáneos con la siguiente situación: si el alcahesto transforma las cosas ¿por qué no transforma el recipiente donde estaba contenido el árbol?; al no poder explicarlo, sus argumentos perdieron aceptación. Uno de sus contemporáneos que más se opuso a la teoría del alcahesto fue Robert Boyle (1627-1691), quien se identificó con la teoría que proponía la unidad de la materia denominada corpúsculos, la cual, en su pensamiento, consideró como el término último de la materia en su descomposición. El trabajo de Boyle le quitó al fuego y a los demás elementos, la constitución de la materia, considerando que ésta tenía que estar compuesta por “corpúsculos”. La importancia de Boyle en este punto no solo recae en la teoría física del estado gaseoso, si no que los gases no son otra cosa, que diversos tipos de aire con una u otra impureza y, que este elemento es fundamental, desconociendo por completo el principio universal (alcahesto)<sup>3,2</sup>.

### 1.1.3 Flogisto

Joachim Becher a principios del siglo XVIII, propuso dos elementos de la materia agua y tierra, clasificando la última en tres tipos: vitrificable, materia e inflamable. George Stahl (1659-1734) otorgó a esta última el nombre y no debe ser confundido con el fuego (llama y calor) sino debe interpretarse como un elemento inaccesible que poseen todos los cuerpos combustibles <sup>8,9</sup>.

Al realizarse una combustión, el flogisto se separa de todos los cuerpos y esa pérdida explica el por qué estos cambian al ser quemados. No obstante, dicha teoría involucra solo a los cuerpos combustibles y también existen cuerpos (agua, aceite, etc.), que carecen de flogisto<sup>5</sup>.

El éxito de la teoría del flogisto se debió a: (i) un deficiente dominio de las técnicas de aislamiento, (ii) identificación y manejo de los gases, (iii) insuficiente control de las medidas cualitativas y, (iv) la facilidad con la que explicaba la más fascinante de las combustiones, la de las sustancias orgánicas<sup>3</sup>.

A fin de entender la naturaleza de la combustión, conviene tener claras ciertas ideas sobre cómo se concibe desde la perspectiva de Lavoisier: (i) El aire es una mezcla de dos gases oxígeno y nitrógeno, (ii) la combustión y la respiración implican reacciones químicas entre compuestos de carbono y oxígeno con producción de agua y dióxido de carbono, excepto cuando el reactivo es solo carbono, en cuyo caso se genera dióxido de carbono<sup>3</sup>.

En este contexto, el estudio de la combustión se tornó fundamental por tres razones: (i) es el más espectacular de los fenómenos habituales, (ii) es el fenómeno en el que participan los cuatro elementos Aristotélicos y, (iii) porque la mayoría de los alimentos se preparan por combustión<sup>3</sup>.

### 1.1.4 El calórico

Las propiedades atribuidas por los seguidores de los atomistas griegos, daban dos características al fuego: (i) que está compuesto de átomos pequeños con peso y, (ii) que es un fluido indestructible e inmaterial “el calórico” <sup>1,8</sup>.

Lavoisier y sus discípulos defendieron arduamente la teoría del calórico, su idea se basaba en que el aumento del peso del metal calcinado se debía a que una porción del aire atmosférico se impregnaba en

el metal, por lo tanto, se liberaba el calórico y formaba la cal correspondiente<sup>3</sup>. Entre 1775 y 1777, Lavoisier elaboró una teoría de gases en la que se introducía como principio el calórico, en su obra "Reflexiones sur le flogistique" (1777). Fue durante este periodo que la teoría Aristotélica de los cuatro elementos es desechada definitivamente en conjunto con los trabajos de: Watt, Cavendish, pero sobre todo Lavoisier, determinando que el agua no es otra cosa que aire flogistificado y deflogisticado<sup>5,2,7</sup>.

Paralelamente, se puede atribuir el comienzo de la termodinámica a Galileo (también el primero en utilizar el concepto de energía); quien en 1592 utilizó un bulbo de vidrio, del tamaño de un puño, abierto a la atmósfera a través de un tubo delgado (un experimento similar fue descrito por Filo de Bizancio alrededor del 100 a.C.)<sup>5</sup>. Con él, evaluó la temperatura ambiente, calentando con la mano el bulbo e introduciéndolo por la parte del tubo (boca abajo), en un recipiente con agua y colorante, por lo cual, la diferencia de temperatura del aire atrapado en el bulbo, producía un ascenso del líquido por las paredes capilares proporcional a la diferencia de temperatura ambiente y la de la mano (cuerpo humano) sin embargo, a pesar de que ahora se sabe que las variaciones en la presión atmosférica permiten que el agua también ascienda gracias a el barómetro de Torricelli, el concepto de temperatura (del latín "temperare" bien mezclado, sin tensiones) ya podía ser visto desde ese tiempo con ese simple experimento<sup>3</sup>.

Con lo anterior y en conjunto con los trabajos de Boyle en 1641, el duque de Toscana fundador de la Academia Florentina de los experimentos, usó la tecnología de los tubos capilares de vidrio para crear su concepto, aunque primitivo de termómetro de alcohol; marcando un precedente histórico no visto nunca, cuando por primera vez se separan, aunque ambiguamente el concepto de temperatura (estado térmico) y calor (flujo de energía térmica)<sup>10,8</sup>.

Debido al auge de los termómetros y su repercusión en la salud de enfermos, como función para el entendimiento de la cantidad de calórico contenido en los cuerpos. Era menester para muchos científicos de la época marcar un precedente histórico en el entendimiento del calórico y la temperatura, está última considerada como la cantidad de calórico contenida en los cuerpos. Joseph Black (1728-1799), utilizó los termómetros descritos previamente para estudiar el fluido calórico, observando que

las temperaturas desiguales en las sustancias tendían a llegar a un punto de equilibrio cuando se les ponía en contacto<sup>8</sup>.

La teoría de Black reforzó la idea del calórico como un “fluido invisible que entraba y salía de un cuerpo aumentando o disminuyendo su temperatura”. La teoría del calórico reforzada con las ideas de Black es un precedente primitivo de las premisas de la energía. El calórico se basaba en las siguientes premisas: (i) El calórico no se crea ni se destruye solo se transforma, (ii) la cantidad de calórico que se mueve hacia o desde un objeto, es directamente proporcional a la masa y temperatura del objeto, (iii) Es un fluido elástico cuyas partículas se repelen, por tanto, los cuerpos se dilatan al recibir calor, (iv) Puede ser sensible o combinarse con la materia para producir cambios en ella, (v) es materia por ser un fluido y por tanto tiene un peso, con lo cual se explica el incremento de peso en los metales al ser calcinados y, (vi) el calórico siempre fluiría de un objeto caliente hacia uno frío. Así al introducir calórico en una sustancia, esta se calentaba, hasta que finalmente se desbordaba y fluía en todas direcciones<sup>11</sup>.

Paralelamente, Boyle realizó trabajos de la teoría de gases, con el resurgimiento de la teoría atomista griega y aunque el concepto de calor basado en ella era erróneo, sirvió para que Dalton enunciara sus famosas leyes: (i) La masa se conserva en todas las reacciones químicas, (ii) La proporción en que se combinan las sustancias están definidas (iii) Si dos sustancias se combinan en varias proporciones existe entre ellas una relación sencilla de multiplicidad<sup>8,1,11</sup>.

En 1822, Joseph Fourier publica su única obra basada en el calórico “La théorie analytique de la chaleur” que después se asumiría como el fenómeno de conducción, además de sentar las bases del análisis espectral y contribuir significativamente al desarrollo de series infinitesimales, buscando explicar el fluido calórico<sup>12</sup>.

La idea del calórico era ya la única que explicaba los fenómenos de calor en el siglo XVIII puesto que estaba en contexto con el estudio de los fluidos sutiles: el flogisto, el calórico, la electricidad, los gases, etc. Sin embargo, para finales del siglo científicos como: Joule, Lomonosov, Thompson e Inclusive Black, ya se oponían a la corporeidad del calor<sup>12</sup>.

### 1.1.5 La energía.

Rumford finalmente se convenció de que el calor no era un fluido, sino una forma de movimiento puesto que, por ejemplo, a medida que un taladro rozaba contra el metal, su movimiento se convertía en rápidos y pequeñísimos movimientos de partículas que constituían el bronce y generaban calor <sup>1</sup>.

Rius de Repien y Castro (1995) mostraron que la idea de Rumford concluye en la posibilidad de generar por rozamiento una cantidad ilimitada de calor, lo que se explica en la teoría mecanicista; pues la energía mecánica podía llegar a transformarse en calor, hecho que no era fácilmente argumentable con la teoría del calórico. Los paradigmas de la época no permitieron que sus ideas se desarrollaran sino hasta 1820. La teoría mecánica del calor tomó cuerpo, al enunciarse la idea de que había algún tipo de interrelación entre el calor y el trabajo. Esto culminó, con los trabajos de Joule (1818-1889) que establecen que el calor y el trabajo no son más que manifestaciones de la energía. Se postula que, si bien la energía mecánica y la energía térmica pueden transformarse una en otra, la energía en sí, no podía ser creada ni destruida<sup>2,1</sup>.

Una segunda hipótesis interesante es que la energía térmica podía solo ser convertida en un porcentaje en trabajo, pero éste, puede ser totalmente convertido en calor.

James Joule propuso un dispositivo que consistía en un eje rotatorio, con una serie de paletas colocadas sobre el eje girando a su vez entre cuatro conjuntos de paletas estacionarias. El propósito de estas paletas, era agitar el líquido que se colocaba en el espacio libre entre ellas. El eje se conectaba mediante un sistema de poleas y cuerdas muy finas a un par de masas de peso conocido. Finalmente, se comprobó que el calor no podía ser entendido como una sustancia material, sino que es una forma de energía. Es necesario tener en cuenta que el calor no es la energía que contiene un cuerpo, sino la cantidad de energía que pasa de un cuerpo caliente a otro frío o menos caliente. Las medidas del equivalente mecánico del calor señalaron el fin de la teoría del calórico<sup>11</sup>. El experimento consistía en enrollar la cuerda sujetando las masas sobre las poleas hasta colocarlas a una altura determinada con respecto al suelo. Al dejar caer las masas, el eje giraba lo cual a su vez generaba una rotación revolvente agitando el líquido contenido en el recipiente. Este proceso se repetía veinte veces y se medía la temperatura final del líquido agitado. Las paredes eran herméticas y estaban fabricadas de madera muy gruesa simulando

una pared adiabática. Después de una repetición cuidadosa Joule concluyó que la cantidad de calor producida por la fricción entre los cuerpos, sean líquidos o sólidos siempre es proporcional a la cantidad de trabajo suministrado. Sus experimentos fueron repetidos para diferentes sustancias, tabulando los valores obtenidos de la fuerza mecánica (representada por la caída de una masa a una cierta distancia), para elevar la temperatura de un volumen conocido de sustancia<sup>13</sup>.

## 1.2. CALORIMETRÍA

“La calorimetría estudia el intercambio de calor, en diferentes procesos, mediante un instrumento denominado calorímetro; que mide el cambio de energía en un sistema al operar un proceso que puede ser físico, químico o biológico<sup>14</sup>.

Cuando el calor es aplicado a un cuerpo, éste tiene reacciones de varios tipos; por ejemplo: incrementa su temperatura, altera su volumen o presión y en algunos casos, provoca un cambio de estado<sup>15</sup>.

La calorimetría ha servido para estudiar sistemas reactivos desde que Lavoisier y Laplace por primera vez, estudiaron la respiración de una cobaya de guinea, en un calorímetro de hielo midiendo la cantidad de agua colectada y la velocidad de fusión, lo cual proporcionó un análisis de la cinética y termodinámica de la respiración. Desde entonces, ha existido un gran progreso en la construcción de calorímetros<sup>16</sup>.

La construcción de calorímetros ayuda a entender la ciencia de la energía y sus transformaciones. Con un experimento simple se puede deducir el cambio de calor, pero implica conceptos como; capacidad calorífica, entalpía, poder calorífico, potencia térmica, etc.

Los calorímetros se diseñan para determinar propiedades termodinámicas específicas, por ejemplo, existen calorímetros de flujo isoperibólico, adiabático, y algunos indirectos. Con el fin de determinar un calorímetro adecuado para específicas técnicas calorimétricas, es necesario conocer sus características principales y factores como: medición absoluta o relativa, exactitud requerida, etc<sup>17</sup>.

Se sabe que Lavoisier estuvo limitado al estudio de reacciones exotérmicas a 273.15 K, y a la exactitud del peso del hielo. En comparación, los nuevos calorímetros pueden medir tanto reacciones exotérmicas como endotérmicas con señales tan bajas como  $5 \times 10^{-8}$  W. Esta sensibilidad permite una gran exactitud



de los datos, en comparación con la que el calorímetro de hielo podía lograr. Los aparatos creados de manera rústica fueron los pioneros del estudio calorimétrico llegando a su auge en 1960. Si bien estos prototipos fueron elaborados en casa, entregaban registros de alta calidad para su época. No obstante, los avances actuales en electrónica y diseño han cambiado la percepción desde ese tiempo, cuando no eran considerados una herramienta de uso común en laboratorio<sup>16</sup>.

De manera general, los calorímetros presentan dos zonas: la muestra y los alrededores. La muestra con temperatura  $T_S$ , se refiere no solo al proceso a investigar (por ejemplo, un cambio de fase o reacción) sino también, a los contenedores asociados, calentadores y termómetros. Los límites o alrededores se refieren a la región controlada en la periferia de la muestra con una temperatura  $T_E$ . El elemento más importante de la calorimetría es la medición de:  $T_S$  y  $T_E$  y su diferencia  $\Delta T$  (Ecuación 1), como funciones del tiempo.

$$\Delta T = T_S - T_E \quad (1)$$

Debido a la inmensa variedad de calorímetros que existen, no se encuentra un sistema unificado de clasificación. Hemminger y Höhne sugirieron un método que considera tres criterios: (i) el principio de medición, (ii) el modo de operación, (iii) el principio de construcción<sup>16,17</sup>.

### 1.2.1 Principio de medición

Dentro de esta clasificación se pueden mencionar: (i) conducción de calor, (ii) acumulación de calor e, (iii) intercambio de calor.

#### *(i) Los calorímetros de conducción de calor.*

Estos equipos operan a temperatura constante, donde el calor liberado de una reacción se conduce completamente en todo el sistema debido al ventilador de calentamiento. En el caso del calorímetro de hielo de Lavoisier (Figura 1.3), el calor de reacción resulta de la fusión del hielo, permitiendo un seguimiento de la reacción y, donde el cambio de fase endotérmico asociado a la fusión, mantiene el sistema a temperatura constante. Los calorímetros modernos miden dicha conducción de calor a medida

que éste, viaja entre el seno de la reacción y sus alrededores, aunque a menudo tienen un alto grado de sensibilidad lo cual, en algunos casos, no permite apreciar este fenómeno<sup>16,17</sup>.

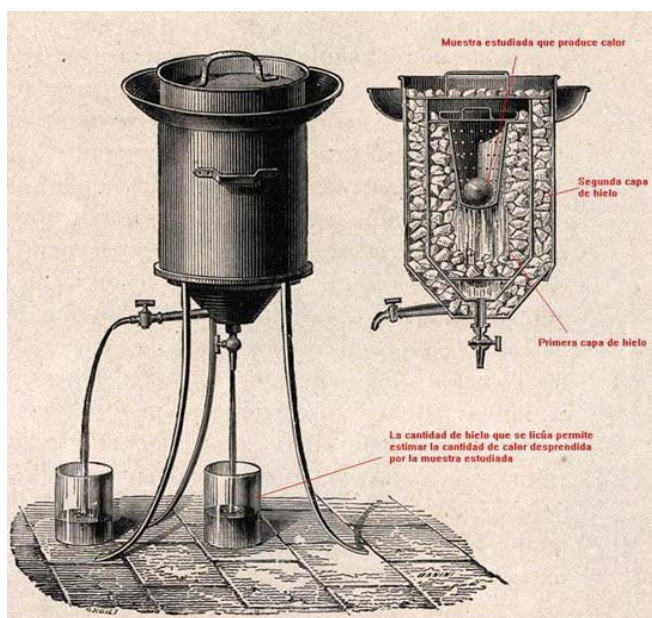
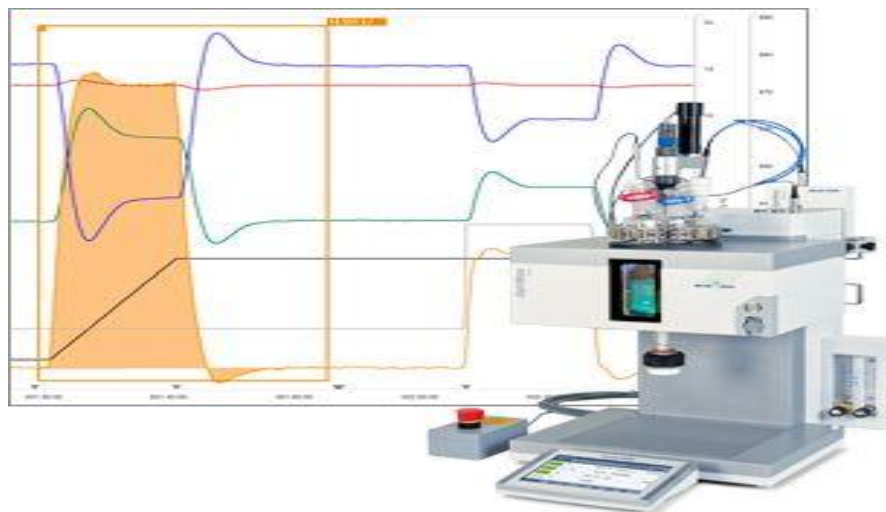


Figura 1.3 Calorímetro de Lavoisier<sup>18</sup> Adaptado de Guayaquil, U. de. calorimetría. Calorimetria 1

(ii) Los calorímetros de acumulación de calor.

Estos instrumentos permiten el incremento en la temperatura de reacción del sistema para reacciones exotérmicas o, una disminución en la temperatura para reacciones endotérmicas en función del tiempo. Los calorímetros modernos permiten convertir la señal de temperatura en potencia. Un calorímetro de solución adiabático es un buen ejemplo (Figura 1.4)<sup>16,17</sup>.



*Figura 1.4. Calorímetro de reacción Optimax HF Cal; el termostato de alto rendimiento es la pieza clave para la medición de los perfiles de calor<sup>19</sup>Recuperada de METTLER TOLEDO [www.mt.com.mx](http://www.mt.com.mx) ultima vez citado 2019*

*(iii) Calorímetro de intercambio de calor.*

Este instrumento, intercambia el calor entre la muestra y sus alrededores; a menudo durante la medición de la temperatura ambiente. La velocidad de flujo de calor es determinada por la diferencia de temperatura a lo largo de la resistencia térmica, entre la muestra y su entorno; un ejemplo es calorímetro isotérmico de barrido (DSC), (Figura 1.5 )<sup>16,17</sup>.

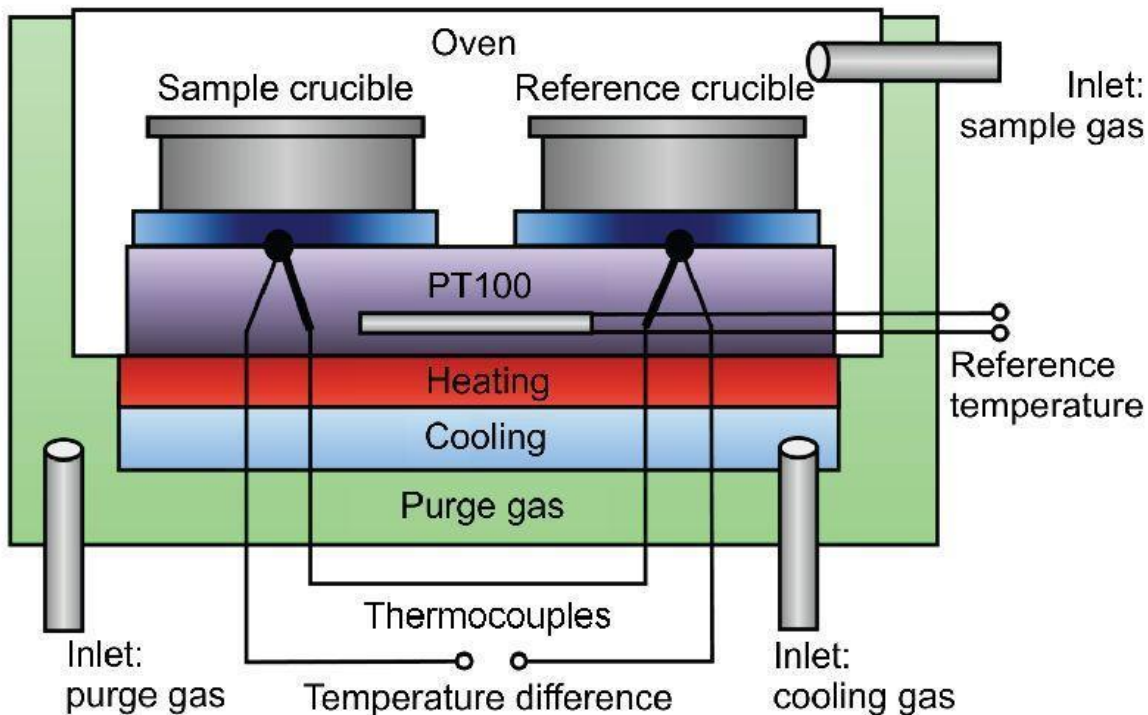


Figura 1.5. Esquema de un calorímetro isotérmico de barrido.<sup>20</sup> Tomada de Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry (InTech, 2013)

### 1.2.2 Modo de operación

Existen tres maneras importantes consideradas en el modo de operación de un calorímetro: (i) isotérmico, (ii) isoperbólico y, (iii) adiabático<sup>13,22</sup>.

#### (i) Isotérmico

Se llama isotérmico cuando la muestra y el entorno permanecen a temperatura constante ( $\Delta T = 0, T_S = \text{constant e}$ ). Un ejemplo es el calorímetro isotérmico de titulación (ver Figura 1.6), donde la medición se lleva a cabo en dos celdas, una de las cuales contiene agua y actúa como celda de referencia, y la otra contiene la muestra<sup>17</sup>. El calorímetro necesita mantener estas dos celdas a la misma temperatura. Los dispositivos de detección de calor leen la diferencia de temperatura entre las celdas cuando se produce el enlace y retroalimentan a los calentadores, que compensan esta diferencia y llevan las celdas a la misma temperatura<sup>1,3,23</sup>.

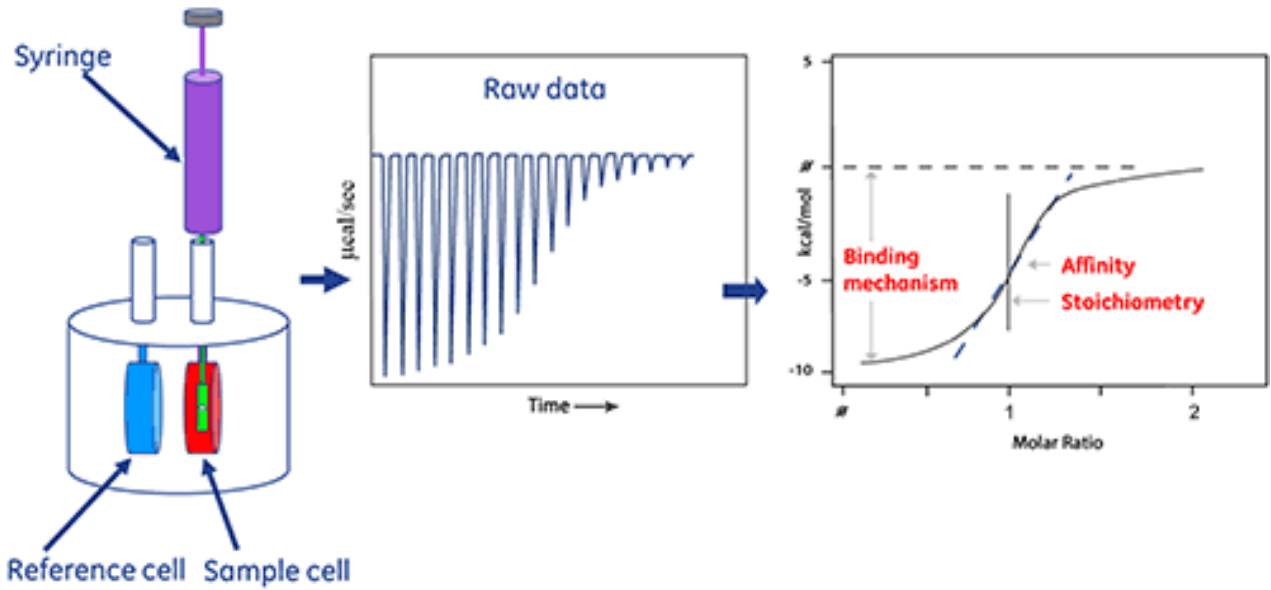


Figura 1.6 Esquema de un calorímetro isotérmico de titulación (Malvern, Instruments)<sup>24</sup>Recuperada de Malvern [www.malvernpanalytical.com](http://www.malvernpanalytical.com) ultima vez citado 2019

## (ii) Isoperbólico

Se llama isoperibólico o de temperatura constante en la chaqueta, cuando las paredes se encuentran a temperatura constante, mientras que la temperatura de la muestra permanece sin cambios ( $\Delta T \neq 0, T_E = constante$ ). Un ejemplo es el calorímetro isoperibólico de la marca Parr (ver Figura 6). Este modelo tiene un diseño de bomba y contenedor fijos que permite llenar automáticamente el contenedor y la chaqueta en él. La chaqueta circundante se mantiene a una temperatura constante mientras que la temperatura de la bomba y el contenedor se elevan a medida que el calor se libera por la combustión<sup>16</sup>,

15.



*Figura 1.7 Calorímetro Isoperibólico Automático 6400 con diseño de bomba fija y contenedor fijos durante las mediciones<sup>25</sup>Recuperado de [www.parrinst.com](http://www.parrinst.com) ultima vez citado 2019*

### (iii) Adiabático

En este modo de operación, idealmente, no existe intercambio de calor entre la muestra y sus alrededores, debido a que ambas se encuentran a la misma temperatura, y se incrementa durante la reacción ( $\Delta T = 0, T_s \neq constante$ ). Un ejemplo es el calorímetro adiabático de la marca IKA (ver Figura 1.8). En este equipo, la temperatura de la chaqueta es igual a la temperatura en el recipiente durante todo el ensayo, lo cual permite acercarse al aislamiento ideal. A diferencia de lo que ocurre en el calorímetro isoperibólico, no se requieren cálculos de corrección<sup>21</sup>.



*Figura 1.8 Calorímetro de bomba adiabática modelo C 6000 <sup>26</sup>Recuperada de IKA  
www.directindustry.es ultima vez citado 2019*

### 1.2.3 Principio de construcción

La construcción de un calorímetro puede tener como principio un solo sistema de medición, uno gemelo o uno diferencial. Por ejemplo, los calorímetros de solución simple presentan una sola celda (sistema de medición simple), mientras que, el calorímetro diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés) presenta dos celdas (sistema de medición gemelo) que operan durante el barrido. El uso del par de celdas reduce los efectos del ruido interno y externo y las fluctuaciones transitorias.<sup>16</sup>Aunque la calorimetría está relacionada íntimamente con las condiciones adiabáticas e isotérmicas, nunca son alcanzadas exactamente. Por lo cual deben existir correcciones que son realizadas por ligeras diferencias entre el comportamiento de los resultados teóricos y experimentales<sup>16,13</sup>.

### 1.2.4 Medición de calor

Debido a que el calor no puede ser medido de manera directa; solo podemos monitorear factores observables del sistema que cambian proporcionalmente a la adición o disminución del calor ( $Q$ ). Los métodos más comunes son: (i) calorimetría no isotérmica, (ii) calorimetría adiabática y, (iii) calorimetría isotérmica<sup>21,23</sup>.

### (i) Calorimetría no isotérmica.

Cuando el calorímetro se encuentra térmicamente aislado del entorno se puede observar un incremento en la temperatura  $\Delta T$ , después que una cantidad de calor ( $Q$ ) ha sido adicionada al sistema (Ecuación 2)<sup>27</sup>.

Para determinar la constante de proporcionalidad  $C$ , una cantidad conocida de calor es transferida al calorímetro en una reacción controlada o bien, dicha cantidad de calor es generada por pulsos eléctricos. Tan pronto como una diferencia de temperatura es detectada entre la muestra y el entorno, se da lugar a un intercambio de calor, este debe ser tomado en cuenta cuando los datos son analizados, puesto que limita la duración del fenómeno<sup>21,28</sup>.

$$\Delta T = C * Q \quad (2)$$

### (ii) Calorimetría adiabática.

En esta calorimetría las diferencias de temperatura se evitan a lo largo del proceso, ajustando la temperatura del entorno que, generalmente es agua que aísla completamente el sistema del equipo. Dado que las condiciones del baño de agua no pueden ser modificadas de manera rápida, este método se encuentra limitado (y muy adecuado) a procesos de medición lenta, sin embargo: es muy sensible a ligeros cambios de temperatura, es muy útil para medir la vida de un núcleo radioactivo, la actividad de microorganismos, etc<sup>21,14</sup>.

### (iii) Calorimetría isotérmica

El calor producido por la reacción en estudio provoca un cambio de fase de las sustancias (gasificación, fusión). El cambio de calor  $Q$  puede ser determinado indirectamente por la medición de los cambios en el peso o volumen de la muestra. Este método se limita a temperaturas cercanas a los cambios de fase de la muestra, ejemplos de este método son el calorímetro de Bunsen, el calorímetro de hielo y el de evaporación<sup>21</sup>.



### 1.2.5 Calorímetros modernos

La precisión de las medidas con la bomba calorimétrica, resulta poco útil cuando el calor de combustión (o el flujo de calor en reacciones bioquímicas), es demasiado pequeño por causa del valor significativo del cambio de temperatura del calorímetro. Si solo las cantidades pequeñas de la muestra son permitidas, entonces la capacidad calorífica ( $C_p$ ) del calorímetro deberá ser también pequeña. Los calorímetros modernos de combustión pueden determinar  $Q$  con una alta precisión ( $10^{-4}J$ ) para solo algunos miligramos de sustancia. Algunos ejemplos son<sup>21,15</sup>:

#### (i) Calorímetro de Peter Privalov

Este calorímetro es el primero de una nueva generación. Este análisis opera mediante un método diferencial, equipado con un par de celdas capilares de oro (volumen operacional 0.8 ml) y sensores semiconductores, permitiendo escanear la temperatura, en un intervalo de 0 a 120 °C, operable por una computadora, eliminando así, las fuentes de ruido que afectan a otros calorímetros, incluso, sus celdas minimizan los gradientes de temperatura durante el calentamiento-enfriamiento de la muestra líquida, adicionalmente, permite el lavado y rellenado de manera fácil y sin generación de burbujas de aire. Estas cualidades son cruciales en la medición y determinación de la capacidad calorífica aparente obteniendo mayor exactitud en la obtención de la diferencia de la capacidad calorífica. Este instrumento, hace posible la determinación de valores absolutos de la capacidad calorífica parcial de proteínas y ácidos nucleicos en soluciones acuosas diluidas en un amplio rango de temperaturas<sup>29</sup>. Permite el análisis en calentamiento y enfriamiento sin diferencias en la sensibilidad y sin quitar la reproducibilidad de la línea base.

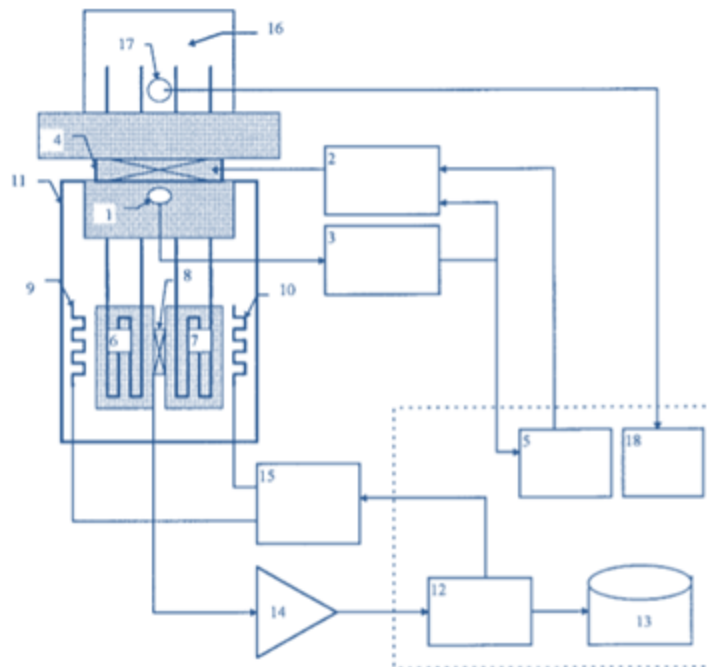


Figura 1.9 Diagrama de bloques del micro calorímetro, el rectángulo punteado representan los componentes implementados en el software, (1) termómetro, (2) control de temperatura, (3) circuito de medición de la temperatura, (4) calentamiento y enfriamiento con componentes de Peltier, (5) algoritmo de control de temperatura, (6) y (7) celdas calorimétricas, (8) termo sensor, (9) y (10) calentadores de compensación de energía, (11) chaqueta, (12) algoritmo de compensación de alimentación, (13) registro de datos, (14) amplificador de señal, (15) puente de compensación de energía, (16) presostato, (17) sensor de presión, (18) manómetro <sup>30</sup>Tomada de recise scanning calorimeter for studying thermal properties of biological macromolecules in dilute solution. Anal. Biochem. 232, 79–85 (1995)

## (ii) Calorímetro de Ingemar Wadsö

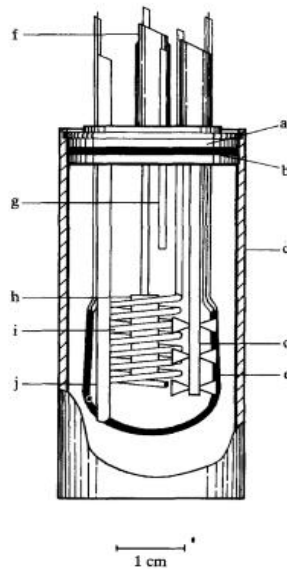
Este calorímetro opera por conducción de calor, donde el calor aplicado en el recipiente de reacción es conducido por las paredes, usualmente una placa metálica, usada como termopila (dispositivo electrónico que convierte energía térmica en eléctrica) se coloca entre el contenedor y las paredes. En un contexto ideal la relación entre el potencial de la termopila  $U$  y la potencia térmica  $P$  en el contenedor está dada por la ecuación de Tian (Ecuación 3)<sup>31</sup>:

$$P = \varepsilon \cdot \left( U + \tau \cdot \frac{dU}{dt} \right) \quad (3)$$

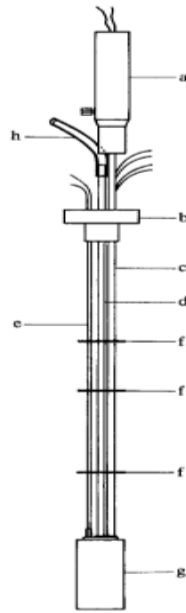
Donde  $\varepsilon$  es una constante determinada por la calibración y  $\tau$  es el tiempo constante para el instrumento. Si la potencia térmica es constante, la Ecuación 3 se reduce a:

$$P = \varepsilon \cdot U \quad (4)$$

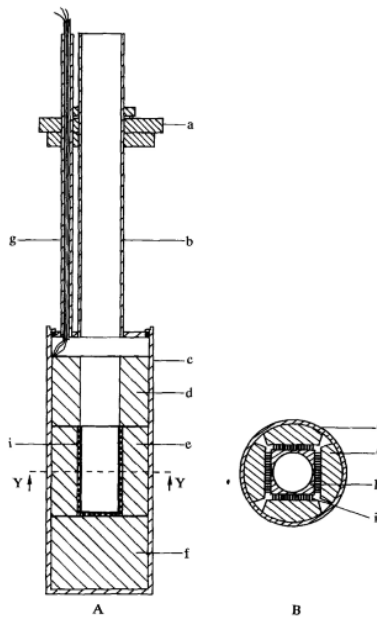
Para los calorímetros de calibración constante  $\varepsilon$  no es afectada por la capacidad calorífica del contenedor o su contenido. Para los calorímetros adiabáticos o quasiadiabáticos, la constante es proporcional a la capacidad calorífica. Esto es de particular importancia para las aplicaciones de este calorímetro, donde el líquido electrolizado es parcialmente descompuesto en gases, los cuales abandonan el sistema calorimétrico durante la medición.



*Figura 1.10 Celda electrolítica colocada con el agitador d, calibrador de calor e, cátodo h, ánodo i, tubo de acero inoxidable j, con termopar para medición de la temperatura de la celda, y tubería de teflón g para adición de líquido. Tubo central de escape de gas de la celda f. Tomada de Design and testing of a calorimeter for measurements on electrochemical reactions with gas evolution. 95–104 (1991)*



*Figura 1.11 Esquema simplificado del contenedor calorimétrico que muestra la cápsula que contiene el motor de agitación a, tubería de acero inoxidable c alrededor de la propela de agitación del agitador, tubería de salida de gas d conectada a una tubería de PVC h, Puntas del termopar e, blindaje de radiación térmica. Tomada de Design and testing of a calorimeter for measurements on electrochemical reactions with gas evolution. 95–104 (1991)*



*Figura 1.12 Diagrama del calorímetro sin su contenedor cilíndrico A vista horizontal y B vista vertical seccionada Y-Y, tapa a, tubería de acero b, exterior del contenedor cilíndrico de acero c, disipador térmico de piezas de aluminio d,e,f, platos de termopar i, soporte del recipiente h. Tomada de Design and testing of a calorimeter for measurements on electrochemical reactions with gas evolution. 95–104 (1991)*

### *(iii) Calorímetro de Stanislaw L. Randzio*

El análisis transiometrico es una técnica que realiza mediciones simultáneas del efecto calórico inducido, por medio de un cambio en una variable de estado independiente: P,V,T; mientras que la segunda variable independiente se mantiene constante, de las modificaciones de la variable dependiente.<sup>32</sup>

La importancia termodinámica del efecto de calor que se involucra con respecto a la modificación controlada del estado termodinámico, se presenta en la Figura 1.13. Cuando se analiza el componente de calor del análisis transiometrico es importante notar que, cuando la temperatura se considera la variable inducida, el efecto de calor es proporcional a la capacidad calorífica tanto para condiciones isocóricas como isobáricas. Cuando la presión se usa como variable inducida, el efecto calórico es

proporcional a la expansión térmica y, cuando el volumen se emplea como la variable inducida, el efecto calórico es proporcional al coeficiente de temperatura isocórica de la presión (presión térmica) de la muestra en análisis<sup>32,33</sup>.

### Componente de calor en análisis transitiométrico

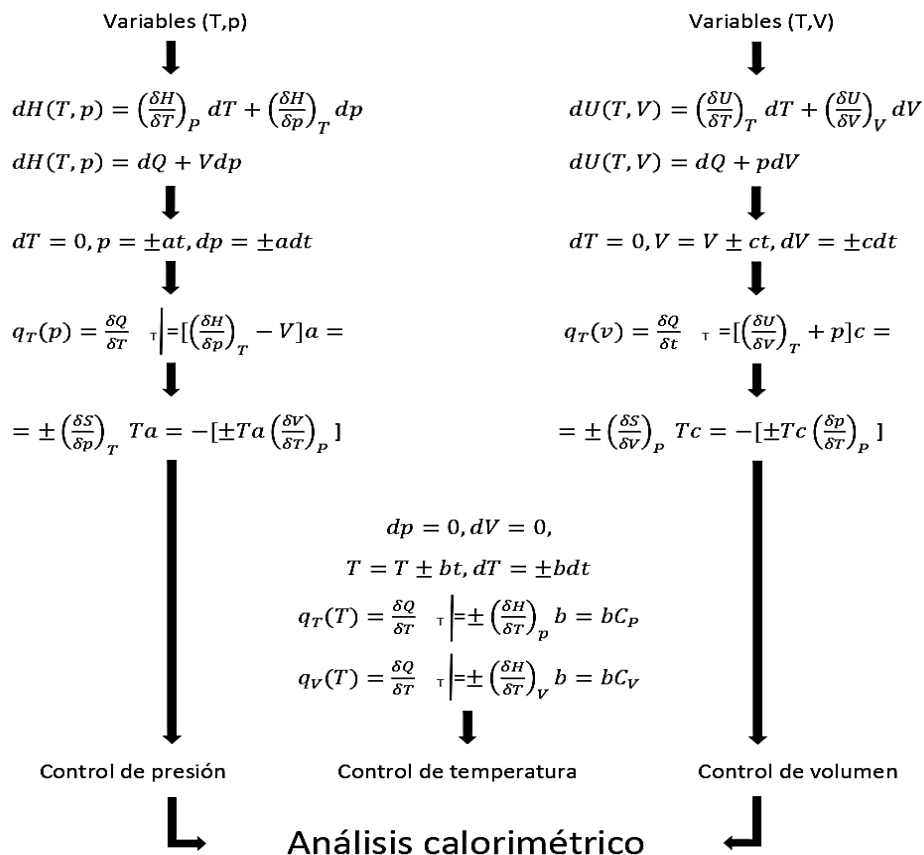
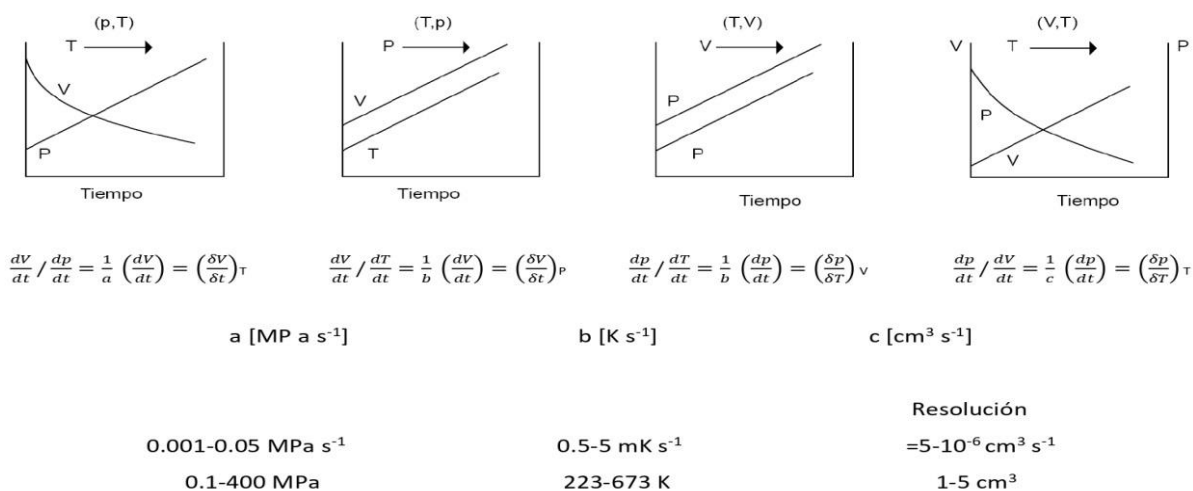


Figura 1.13 Significado termodinámico de la componente de calor en el análisis transitiométrico.

Adaptada de SCANNING CALORIMETERS CONTROLLED BY AN INDEPENDENT THERMODYNAMIC VARIABLE: DEFINITIONS AND SOME METROLOGICAL PROBLEMS. Thermochim. Acta, 89 Acta 89, 215–241 (1985).

La interacción entre las variables de estado en el análisis transiometrico, es dependiente de la elección del par de variables independientes (Figura 1.14). Los cambios controlados de la variable inducida deben ser lentos y ejecutados en condiciones definidas (donde dos son fijas, independientes de la variación de las demás propiedades), para determinar las derivaciones termodinámicas apropiadas.

Cuando las combinaciones de las relaciones de la Figura 1.14, describen el significado termodinámico del componente de calor, con la interacción entre las variables mostradas, se obtienen 4 situaciones termodinámicas que se presentan en la Figura 1.15. Cada una de ellas, permite determinar simultáneamente dos derivaciones: una térmica y otra mecánica. Es importante denotar que las cuatro situaciones de la Figura 1.15 solo son posibles con las correcciones termodinámicas básicas<sup>33,34</sup>.



*Figura 1.14 Importancia termodinámica de la componente de calor en el análisis transiometrico  
Adaptada de SCANNING CALORIMETERS CONTROLLED BY AN INDEPENDENT THERMODYNAMIC  
VARIABLE: DEFINITIONS AND SOME METROLOGICAL PROBLEMS. Thermochim. Acta, 89 Acta 89, 215–  
241 (1985).*

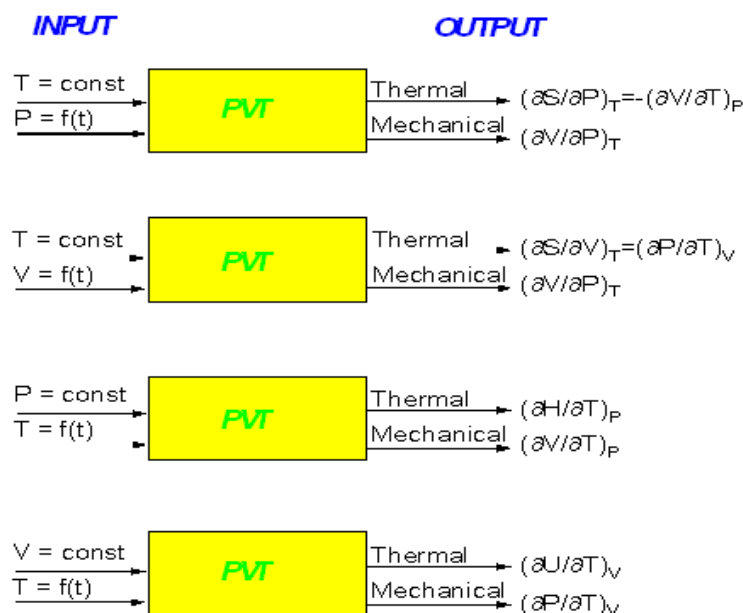


Figura 1.15 Las cuatro situaciones termodinámicas en el análisis transitiométrico Adaptada de SCANNING CALORIMETERS CONTROLLED BY AN INDEPENDENT THERMODYNAMIC VARIABLE: DEFINITIONS AND SOME METROLOGICAL PROBLEMS. Thermochim. Acta, 89 **Acta 89**, 215–241 (1985).

La transitiometría supone el desarrollo de un análisis controlado calorimétrico de P,V,T, que involucra mediciones de efectos de calor asociados con cambio en las variables de estado. En colaboración con el Prof. Jean Pierre Grolier, este calorímetro de análisis de presión controlada, interpreta de manera lineal y paso a paso, variaciones sobre presiones del rango de 400 MPa. El instrumento, se basa en el micro calorímetro Setaram C80. El aprovechamiento de este instrumento es una adaptación a los requerimientos de los principios básicos de transitiometría, con sus propios mini detectores para la adecuación del Setaram dando como resultado la distribución mundial de su nuevo dispositivo.<sup>35</sup>



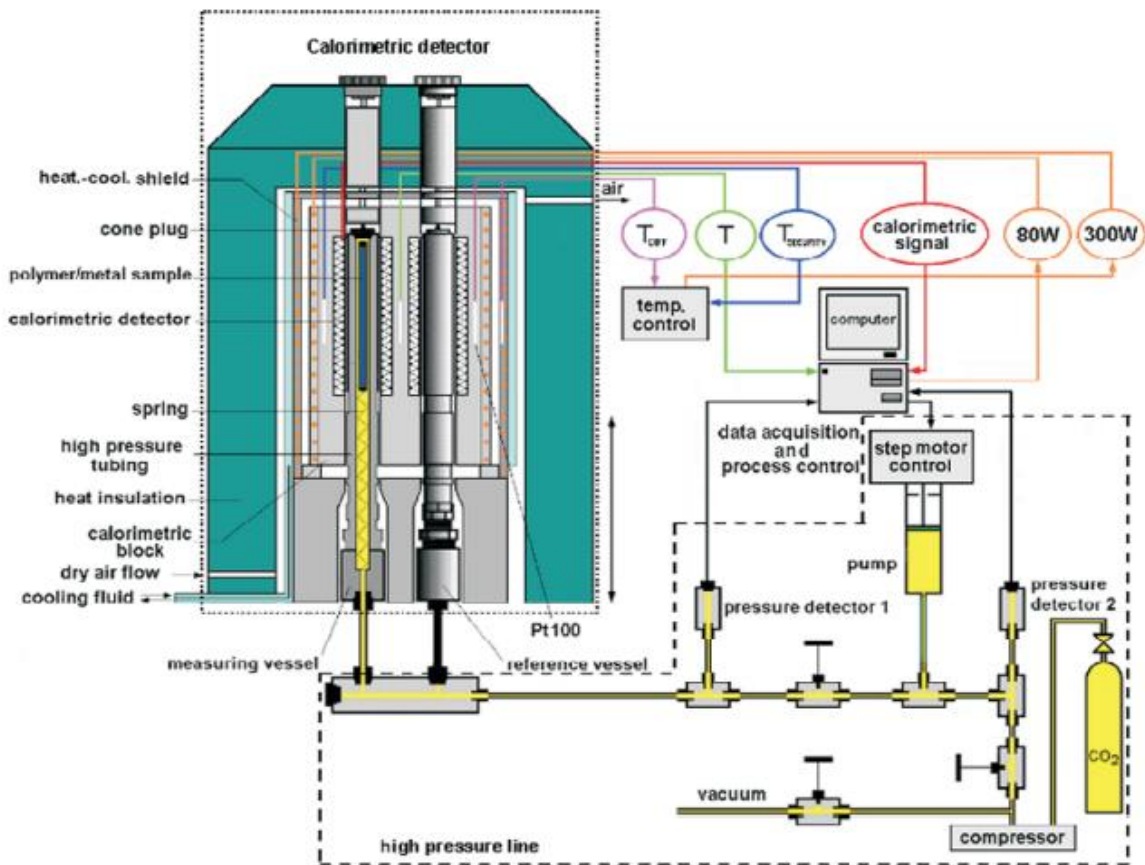


Figura 1.16 Diagrama esquemático del montaje de un transiometro, con el equipamiento de los detectores, contenedores de alta presión y sistema supercrítico P, V, T. ST-5VI Adaptada de SCANNING CALORIMETERS CONTROLLED BY AN INDEPENDENT THERMODYNAMIC VARIABLE: DEFINITIONS AND SOME METROLOGICAL PROBLEMS. Thermochim. Acta, 89 **Acta 89**, 215–241 (1985).

(iv) Calorimetro de Jean-Pierre Grolier

Este instrumento fue construido debido a la importancia de propiedades termodinámicas en soluciones acuosas electrolíticas, para el entendimiento de una gran variedad de problemas enfocados al fenómeno de corrosión en plantas generadoras de luz que utilizan fluidos geotérmicos. Particularmente, su importancia recae en la determinación de capacidades caloríficas a altas presiones y temperaturas

modificando la estructura de un calorímetro tipo Calvet (Setaram C-80). El arreglo calorimétrico es mostrado en las Figuras: 1.17,1.18,1.19<sup>36</sup>.

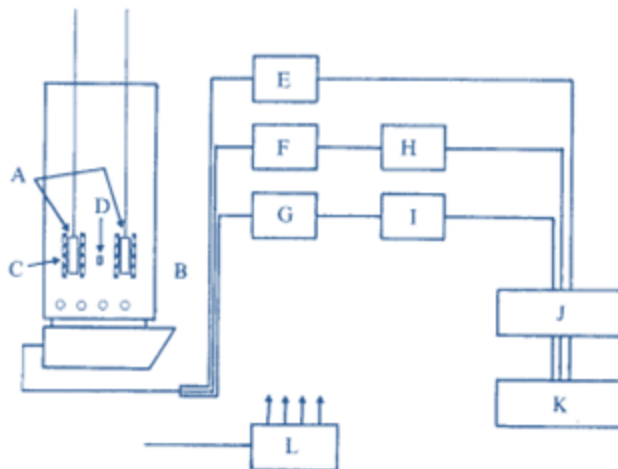


Figura 1.17 Diagrama esquemático del arreglo del calorímetro (Revisar Texto): A, muestra y celdas de referencia; B, bloque calorimétrico Setaram C-80; C, termopilas; D, detector de temperatura (Pt,100  $\Omega$ ); H, pantalla digital; I, voltímetro digital; J, interfase RS-232; K, computadora; L, fuente de alimentación. Tomada de Modification of a C-80 Setaram calorimeter for measuring heat capacities of liquids at temperatures up to 548 K and pressures up to 20 M Pa. (1991)

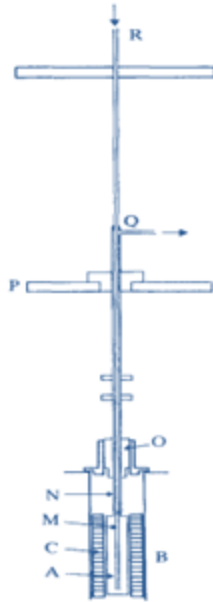


Figura 1.18 Diagrama esquemático de la celda calorimétrica de alta presión: A, celda calorimétrica; B, bloque calorimétrico; C, termopila; M, tubo interior de llenado; N, tubo exterior; O, protectores térmicos de aluminio; P, tapa del calorímetro; Q, unión tipo T para líquido desbordado; R, tubería de llenado. Tomada de Modification of a C-80 Setaram calorimeter for measuring heat capacities of liquids at temperatures up to 548 K and pressures up to 20 M Pa. (1991)

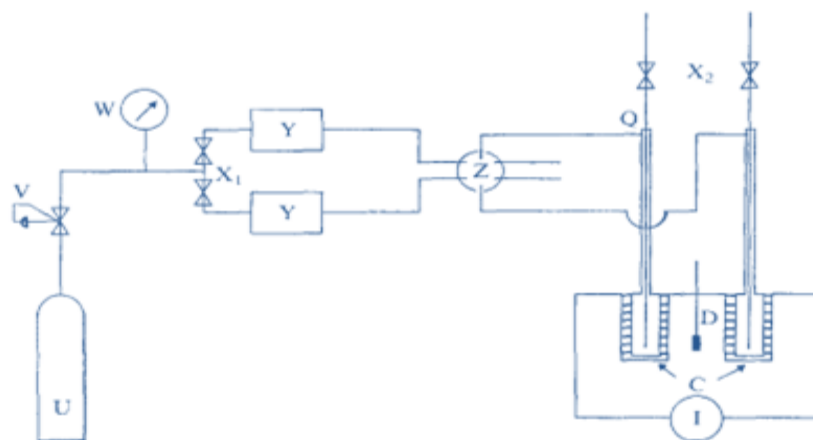


Figura 1.19 Sistema de presurización y llenado (ver texto); C, termopilas; D, detector de temperatura; I, voltímetros digitales; Q, unión tipo T; U, tanque de nitrógeno; V, regulador de presión de gas (Alphagaz

*LTH 400); W, manómetro tipo Heise 0-50 MPa; X<sub>1</sub>, válvula de tres vías (Scientific System 15MW modelo A500); Y, volumen de Buffer; Z, válvula de seis vías (Rheodyne modelo 7010); X<sub>2</sub>, válvulas (Whitey OKM 2). Tomada de Modification of a C-80 Setaram calorimeter for measuring heat capacities of liquids at temperatures up to 548 K and pressures up to 20 M Pa. (1991)*

## 1.3 ENTROPÍA

### 1.3.1 Ecuaciones de estado

Las diferentes transformaciones energéticas permiten a la sustancia de estudio la variación de algunas de sus características macroscópicas. Ésta puede ser pura o una mezcla de sustancias puras y dependiendo de su naturaleza presenta determinadas características a las cuales se les denomina propiedades. Debido a su carácter cualitativo permiten dar una descripción macroscópica de la sustancia y pueden ser de medición directa (masa, volumen, temperatura, presión, etc.) o de medición indirecta y/o calculadas por medio de relaciones matemáticas como la entropía<sup>37,38</sup>.

El estado termodinámico describe la condición física de una sustancia, en un instante determinado, es necesario caracterizarla por medio del conocimiento de la magnitud de sus propiedades observables y el conocimiento de la fase o fases en que se encuentra la sustancia de estudio<sup>37</sup>. Por tanto, dos muestras de una misma sustancia que presentan el mismo valor de sus propiedades físicas se encuentran en el mismo estado. Para describir el estado termodinámico de un sistema, se debe especificar el valor del número mínimo de magnitudes físicas macroscópicas, a partir de las cuales, el resto de las magnitudes físicas del sistema quedan determinadas, esto se debe a que todas las magnitudes termodinámicas no son independientes<sup>39</sup>.

El valor de las propiedades que caracterizan a una sustancia debe ser independiente, de la forma de cómo se llegó a ese estado. Es decir, que cuando un sistema va cambiando sus propiedades (estado), el valor que ellas alcancen no dependerá de la manera en que se realice ese cambio. Las propiedades que cumplen con la condición mencionada anteriormente, son llamadas propiedades de estado. Adicionalmente, las propiedades que tomen diferentes valores, dependiendo de la forma como se han

efectuado se denominarán de línea o de trayectoria<sup>40</sup>. Es por ello que aquella relación entre el número mínimo de magnitudes, que definen el estado del sistema y, los posibles valores que estas puedan tener se llama ecuación de estado, que debe ser fundamental o constitutiva<sup>41</sup>. Es decir, es una relación descriptiva, entre varias magnitudes físicas y es específica para cada sustancia y, no se deriva directamente de una ley física, pero combinada con otras ecuaciones puede constituir una. Las ecuaciones de estado, son por lo general fenomenológicas, ya que integran las relaciones entre magnitudes físicas determinadas empíricamente, por ejemplo, la interpretación microscópica de un gas<sup>42</sup>.

Si a nivel microscópico, un gas ideal se concibe como un compuesto creado por partículas en movimiento, éstas deberán tener una energía cinética. Al estar en constante movimiento, deberán generar impactos en las paredes de recipiente que las rodea, y tales impactos integrados (volumen) generarán una presión. Entonces, para ese fenómeno su ecuación de estado sería<sup>43</sup>:

$$\frac{\text{Energía [J]}}{\text{Volumen [V]}} = \frac{N \cdot m}{m^3} = \frac{N}{m^2} = \text{Presión [Pa]} \quad (5)$$

De este simple fenómeno como se mencionó antes, puede combinarse la Ecuación 5 con otras ecuaciones, que a su vez formaran leyes, algunos ejemplos son: relación entre volumen y presión - Ley de Boyle, relación entre volumen y temperatura - Ley de Gay Lussac, relación con el número de moléculas - Ley de Avogadro, etc<sup>44</sup>.

En el caso de los gases ideales, las variables termodinámicas independientes son solo 3, debido a que las ecuaciones de estado solo involucran el número de variables necesarias, para describir el estado de una sustancia, por tanto, matemáticamente se puede expresar como<sup>45</sup>:

$$V = f(n, P, T) \leftrightarrow g(n, P, V, T) = 0 \quad (6)$$

Si bien esto solo define un tipo de sustancias, la ecuación de estado existe para todas ellas, pero su forma explícita solo se conoce para algunas. Y aunque la termodinámica es una teoría universal, esta no puede predecir una ecuación de estado, por lo que se debe determinar experimentalmente<sup>45</sup>.

La termodinámica suele considerar en su estudio procesos termodinámicos (ver Tabla 1) donde una variable de estado permanece constante, pero no deben corresponder a procesos que ocurran de manera natural<sup>46</sup> :

*Tabla 1 Procesos termodinámicos<sup>43</sup>*

<b>Proceso</b>	<b>Variable de estado, constante</b>
Isotérmico	Temperatura $T$
Isobárico	Presión $P$
Isocórico	Volumen $V$
Adiabático	Calor $\Delta Q= 0$
Isentrópico	Entropía constante $S$
Isoentálpico	Entalpia constante $H$

### 1.3.2 Relación termodinámica de la entropía

Existen procesos que tienen una característica que los devuelve a su estado original y otros que carecen de ella. Los primeros se denominan procesos reversibles y se definen como aquellos en los que el sistema y sus alrededores regresan a sus condiciones iniciales, y aquellos en los cuales el sistema y sus alrededores no regresan a sus condiciones iniciales se consideran como irreversibles. Esta distinción, fue introducida por vez primera en la termodinámica pensada como el concepto “entropía”. Fue en el siglo XIX, cuando se involucró a la teoría atómica en el campo de la física<sup>47</sup>, sin embargo, esta idea era difícil de comprobar e inclusive aplicar a algún problema práctico. Muchos científicos propusieron estudiar a los gases como un conjunto de moléculas en movimiento, pero nadie podía imaginar un modelo aplicable a las leyes mecánicas para un sistema compuesto por un conjunto grande de moléculas y, mucho menos para uno pequeño, presente en un determinado volumen de gas<sup>4</sup>. Fue en 1866 que el físico James Clerck Maxwell demostró que con estos conjuntos grandes de moléculas, es difícil diferenciar el comportamiento de cualquier elemento individual, pero esto puede ser solucionado con la teoría probabilística, para calcular valores promedio con alta precisión. Él asumió que el movimiento de cada

molécula en un gas es aleatorio, y pudo demostrar que el uso de la teoría probabilística puede predecir la energía promedio de las moléculas. Sus resultados demostraron que la temperatura de un gas es una medición de su velocidad molecular y esta a su vez está relacionada con la energía, observando que un gas se encuentra más caliente cuando sus moléculas viajan más rápido, y que la suma de la energía de todas las moléculas da como resultado la energía total contenida en un gas<sup>48</sup>.

El trabajo de Maxwell tiene esa relevancia puesto que unió a la energía hasta ese momento considerada como una cantidad macroscópica de una sustancia, con su estado molecular (microscópico) pero, sobre todo, introduciendo elementos probabilísticos al estudio de la termodinámica<sup>49</sup>.

Ludwig Boltzmann (profesor en la universidad de Graz) fue quien desarrolló la termodinámica probabilística, cuando en 1871 dio una interpretación molecular a la entropía. Él demostró que las propiedades de una sustancia dependen no solo de cuanta energía contengan sus moléculas, si no como esa energía es distribuida a través de ellas, relacionando no solo a la entropía con la energía distribuida en un conjunto de moléculas de gas, sino que presentando el concepto estadístico de la entropía relacionó a ésta con el desorden<sup>50</sup>. Dicha definición molecular de la entropía dio como resultado un nuevo punto de vista para el análisis de esta propiedad. Por ejemplo, si una determinada cantidad de gas caliente es introducida dentro de un volumen mayor de gas frío, y dicha mezcla se deja en un sistema aislado, sus moléculas comenzarán una interacción que se ira dispersando a lo largo del volumen, pero, sobre todo, intercambiando energía, de manera que este cambio se da, desde la concentración de mayor energía a la de menor. Este evento se verá reflejado de manera macroscópica como un intercambio de calor que produce un incremento en la entropía, hasta que el volumen completo del gas alcanza el equilibrio, con la misma temperatura en cualquier parte del sistema<sup>51</sup>.

### 1.3.3 Leyes de la termodinámica

#### *(i) Ley cero de la termodinámica*

La ley cero de la termodinámica, fue formulada en el año de 1931 por Ralph Fowler, y describe la interacción entre sistemas enunciándola de la siguiente manera: “Sean dos sistemas A y B (ver Figura

1.20) que se encuentran en equilibrio térmico y ellos se encuentran en contacto con C entonces A y B estarán en equilibrio térmico también con C”

La importancia de esta ley, solo pudo reconocerse después de enunciarse la primera, segunda y tercera ley de la termodinámica. Dado que es fundamental para todas ellas, el nombre cero pareció adecuado<sup>40</sup>.



*Figura 1.20. La imagen de la izquierda muestra que el sistema A está en equilibrio con el sistema C, pero los sistemas A y B están aislados. También se observa que el sistema C está en equilibrio con B, pero concluyendo que A y B están equilibrio térmico. En la imagen de lado derecho, la pared adiabática se colocó de manera horizontal, por lo tanto A y B están en equilibrio térmico pero no con C, cumpliendo la ley cero para los sistemas en contacto conductor<sup>52</sup>. Tomada de Entropy Demystified The second law reduced to plain common sense. Entropy Demystified (World Scientific, 2016).*

*(ii) Primera ley de la termodinámica*

Las bases de la postulación de la primera ley de la termodinámica, fueron dadas por Julius Robert Von Mayer en 1841. Se trata del principio de conservación de la energía, y enuncia que: “La energía total de un sistema aislado ni se crea, ni se destruye, permanece constante. Dicha energía puede transformarse de un tipo a otro, cuando desaparece una clase de energía, el sistema debe compensarse con la aparición de una cantidad equivalente de energía de otra clase”<sup>44</sup>. Por ejemplo, si suponemos que un cuerpo viaja con cierta velocidad, éste presenta energía cinética, posteriormente si pierde velocidad, entonces perderá energía cinética pero se transformará en otro tipo de energía como energía potencial (si



adquiere una altura), energía calorífica (si existe algún tipo de rozamiento que provoque un calentamiento), etc<sup>47</sup>.

Los resultados obtenidos por Joule en el experimento de las paletas (ver Sección 1.1.5), hacen ver que, para dos sistemas aislados de su exterior, y a los que se les suministra la misma cantidad de energía mecánica de maneras diferentes, el cambio observado en el sistema es el mismo, En este experimento, el cambio se registra por la variación de la temperatura del sistema<sup>40</sup>, pero el sistema no se mueve, su energía cinética es cero, no se desplaza con respecto al suelo, la energía potencial permanece constante y sin embargo el sistema ha absorbido una cierta cantidad de energía. Este fenómeno se conoce como energía interna del sistema  $U$ . Estas experiencias sirven para entender a todo sistema termodinámico y postular que: *“cuando a cualquier sistema aislado, se le suministra una cierta cantidad de energía mecánica  $W$ , ésta sólo provocará un incremento en la energía interna del sistema  $U$ ”*, de manera que<sup>52</sup>:

$$\Delta U = W_{AD} \quad (7)$$

Si los experimentos de Joule u otros similares, se llevaran a cabo sin aislar el sistema de sus alrededores, se observaría que:

$$\Delta U - W_{AD} \neq 0 \quad (8)$$

Por ejemplo, si al calentar la misma cantidad de sustancia, pero directamente al fuego hasta obtener la misma variación de la temperatura, sin que ninguna otra propiedad cambie, se concluye que la misma cantidad de energía  $W$ , ahora es suministrada por el fuego debido a una cantidad de calor  $Q$ <sup>45</sup>.

$$\Delta U - W = Q \quad (9)$$

La Ecuación 9 se puede interpretar como que la energía se conserva en todo proceso, si se toma en cuenta el calor, entendiendo como proceso el mecanismo por el cual un sistema cambia sus variables o propiedades termodinámicas. La Ecuación 9 entonces, es la representación matemática de la primera ley de la termodinámica y contiene tres conceptos: (i) La existencia de energía interna del sistema, (ii) el principio de conservación de la energía y, (iii) la definición de calor como un flujo de energía<sup>41</sup>.

### *(iii) Segunda Ley de la Termodinámica*

Carnot en 1874 realiza su gran aportación: la idea del ciclo termodinámico y su optimización <sup>51</sup>. Los trabajos de Carnot permitieron a Clapeyron en 1824 deducir la ley de las transformaciones de fase de las sustancias puras<sup>51</sup>.

Ludwing Boltzman demostró en 1871 que las propiedades de una sustancia, no solo dependen de cuanta energía contenga ésta, si no también cuanta energía es distribuida a través de sus moléculas. Por tanto, la entropía es también una medida de que tan bien se distribuye la energía a lo largo de las moléculas del sistema. Esta definición molecular de entropía da un nuevo punto de vista a esta propiedad, microscópicamente la energía se difundirá desde la región más concentrada donde las moléculas colisionarán efectuando el movimiento a lo largo del sistema. Macroscópicamente esto se presentará como un incremento de entropía hasta que el sistema alcance el equilibrio es decir, que presente la misma temperatura en cualquier parte de él<sup>37</sup>.

Se puede definir entonces una propiedad que mide la calidad del calor y arroja una noción de cuán eficientemente se transforma en trabajo. Esta propiedad es una función de la cantidad de calor, pero, tomando en cuenta que la temperatura del sistema es igual de importante, para eso se deben combinar esas dos cantidades. Dicha propiedad recibe el nombre de entropía y cambia de magnitud a medida que el calor es añadido o removido del sistema, dicha magnitud de cambio, será descrita por la Ecuación 10<sup>46</sup>.

$$\text{Cambio de entropía} = \frac{\text{calor transferido}}{\text{temperatura}} \quad (10)$$

Donde ese calor transferido será tomado en cuenta cuando cruce las paredes del sistema, y será involucrado al sistema por medio de un proceso termodinámico. Clausius una vez que identificó esta propiedad termodinámica, derivada de los trabajos de Carnot, estableció una igualdad matemática que permitió describirla. Cuando se agrega una cantidad infinitesimal de calor ( $\delta Q$ ) en un sistema cerrado, a una temperatura  $T$ , su energía interna incrementara de tal forma que  $dU = \delta Q$  asumiendo que ningún trabajo se ha realizado, entonces esa entropía  $S$  incrementara a razón de<sup>42</sup>:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \quad (11)$$

Donde  $T$  es la temperatura absoluta, medida en Kelvin  $K$ . Las unidades de entropía son la relación energía / temperatura, o  $J/K$  en el SI. El cambio en la entropía va desde un estado inicial 1 a un estado final 2 <sup>48</sup>.

$$\Delta S = \int_1^2 dS = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} \quad (12)$$

#### *(iv) Tercera ley de la termodinámica*

La tercera ley de la termodinámica, a veces llamada teorema o Postulado de Nernst, relaciona la entropía y la temperatura de un sistema físico. Afirma que no se puede alcanzar el cero absoluto en un número finito de etapas y puede definirse como: (i) Al llegar al cero absoluto (0 K) cualquier proceso de un sistema físico se detiene, (ii) al llegar al cero absoluto la entropía alcanza un valor mínimo y constante.

El principio de Nernst según lo enunció Planck dice: " *A la temperatura del cero absoluto, la entropía es igual a cero, si  $W_0, W_1, W_n$ , es la sucesión de niveles energéticos de un sistema*"<sup>53</sup>.

Entonces a la temperatura del cero, el sistema en equilibrio se encontrará en el estado más bajo, perfectamente determinado, cuya energía es exactamente igual a  $W_0$ . Con esto, la probabilidad termodinámica  $P$  del estado es igual a la unidad ( $P = 1$ ) de acuerdo con la fórmula de Boltzmann (Ecuación 13)<sup>54</sup>.

$$S_0 = K \ln P = 0 \quad (13)$$

Para todos los cuerpos a  $T=0$  K, la capacidad calorífica a volumen constante se anularía. En efecto, si la temperatura del sistema es suficientemente baja, de manera que la energía cinética media de las partículas  $kT$  es mucho menor que la diferencia de energía ( $\Delta W$ ), entre los niveles energéticos inferior y primero, las excitaciones térmicas del sistema son insuficientes para hacerlo pasar del estado con energía  $W_0$ , al estado con energía  $W_1$ . Por esta razón a temperaturas ultra bajas, el sistema debe encontrarse en el estado con la menor energía. Por tanto, la tercera ley de la termodinámica deduce que es imposible, toda transformación como resultado de la cual un cuerpo pueda ser enfriado hasta la temperatura del cero absoluto<sup>55</sup>.

#### 1.3.4 Definición formal de entalpía.

El origen etimológico de la palabra entalpía, proviene de la suma de varios componentes léxicos de la lengua griega: el prefijo “en-”, que puede traducirse como “dentro” o “en” , el verbo “thalpein”, que es sinónimo de “calentar” y el sufijo “-ia”, que es equivalente a “cualidad”.

Ahora bien, las primeras escrituras que contienen el concepto de entalpía no aparecieron hasta 1875, cuando Josiah Willard Gibbs introdujo “una función de calor para la presión constante”. Sin embargo, Gibbs no usó la palabra entalpía en sus escritos.

La palabra real aparece por primera vez en la literatura científica en una publicación de 1909 de J. P. Dalton. Según esa publicación, Heike Kamerlingh Onnes realmente acuñó la palabra.

La entalpía  $H$  es una propiedad termodinámica que equivale a la suma de la energía interna de la sustancia de estudio, más la multiplicación del volumen del mismo por la presión exterior<sup>56</sup>. Es una referencia para poder conocer la cantidad de energía que un sistema intercambia con sus alrededores a presión constante. Esta cualidad establece el nivel energético que el sistema libera o absorbe.

Debido a que el sistema presenta diferentes cambios, altera su nivel energético de diferentes maneras y son una interpretación del intercambio de energía. Se pueden destacar diversos tipos de entalpía:

(i) Entalpia de descomposición: Cantidad de energía liberada o absorbida en el momento que una sustancia de tipo complejo acaba generando sustancias que resultan ser más simples.

(ii) Entalpia de combustión: Tiene lugar cuando se quema un mol de sustancia, con la presencia de oxígeno gaseoso, que resulta en la liberación o absorción de energía.

(iii) Entalpia de formación: Se refiere a la energía que se absorbe o libera cuando un mol de sustancia, crea una sustancia compuesta.

(iv) Entalpia de neutralización: Energía absorbida o liberada cuando se produce una mezcla, entre una solución acida y una básica.

Sin embargo, existen otras como la entalpia de disolución o de cambio de fase, por mencionar algunas otras<sup>57</sup>.

### 1.3.5 Determinación de la entalpia por calorimetría

El conocimiento de las propiedades térmicas en los sistemas condensados es requerido en muchos campos de investigación y aplicaciones. En particular, el cambio de la energía contenida o entalpia  $H(T)$  en función de la temperatura. La importancia radica en que la medición directa de esta propiedad es posible por medio de análisis calorimétrico adiabático (ASC), a diferencia de otros criterios calorimétricos donde se obtiene primero la capacidad calorífica  $C_p(T)=(\delta H/\delta T)_p$ , y luego se calcula como segundo paso  $H(T)$  por integración de la capacidad calorífica <sup>58</sup>. El análisis calorimétrico adiabático fue introducido en 1970, por un grupo en KU Leven (Bélgica) para mediciones de alta resolución de la capacidad calorífica y la entalpia, cercanas a la transición y puntos críticos en mezclas líquidas binarias y cristales líquidos. Es una técnica que tiene como objetivo la medición de la temperatura dependiente de la entalpía y la capacidad calorífica de sistemas sólidos y líquidos condensados. El principio se basa en aplicar una potencia constante de calentamiento o enfriamiento a la pieza que sujeta la muestra bajo estudio. En sentido contrario a lo que se realiza con la calorimetría diferencial de barrido (DSC), donde un flujo de calor a velocidad constante es medida con un enfoque diferencial con la muestra de referencia. En el ASC, el sujetador de la muestra se coloca dentro de las cercanías de las paredes adiabáticas. Durante la

prueba la temperatura de la muestra  $T(t)$ , se registra como función del tiempo  $t$ , en conjunto con la alimentación conocida  $P$ , resultando la curva de entalpía:

$$H(T) - H(T_0) = \int_{t_0}^{t(T)} P dt = P(t - t_0) \quad (14)$$

Donde  $H(t_0)$  es la entalpía del sistema al tiempo  $t_0$  de la medida. Esta ecuación es fácil de resolver como consecuencia de fijar la constante  $T_0$ . La capacidad calorífica  $C_p(T)$  también es fácil de medir por medio de la relación entre alimentación constante  $P$  y la tasa de cambio de la temperatura:  $T=dT/dt$ .

$$C(T) = \frac{P}{T} \quad (15)$$

En la Figura 1.21, se muestra una representación esquemática del análisis de la evolución directa de la temperatura  $T(t)$  y la alimentación constante  $P$ .

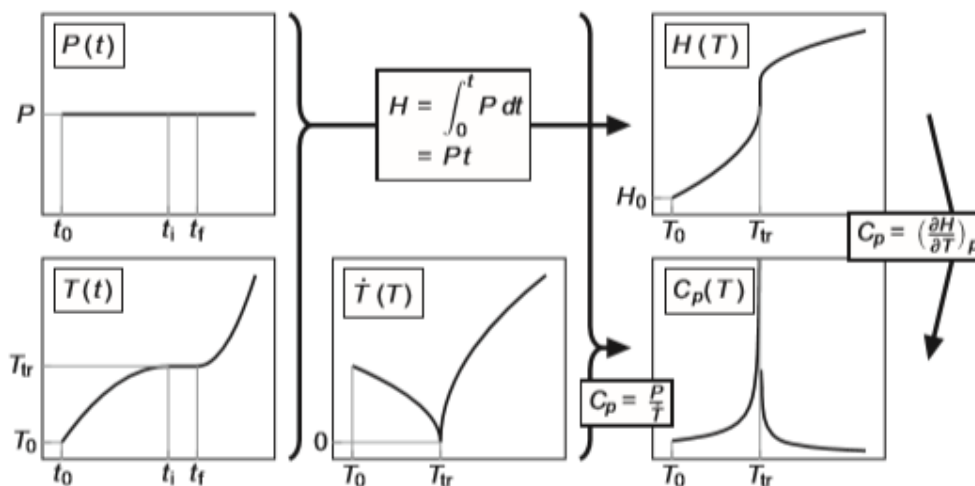


Figura 1.21. Representación esquemática de los datos del análisis de medición directa  $T(t)$  y  $P(t)$  en una alimentación constante de calentamiento, para una transición de fase de primer nivel, para llegar  $H(T)$  y la capacidad de calor a presión constante  $C_p(T)$ .  $T_0$  es la temperatura de inicio a la hora de inicio  $t_0$ .  $T_{tr}$  es la temperatura de la transición de primer orden que comienza en  $t_1$  y termina en  $t_f$ <sup>57</sup>. Tomada de Enthalpy and Internal Energy. Enthalpy and Internal Energy (Royal Society of Chemistry, 2018).

## CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo tiene como antecedente, el calorímetro construido por el Prof. Takasuke Matsuo, el cual es una propuesta de instrumento, en el que la temperatura de una muestra de hule se mide, mientras se deforma (compresión o estiramiento). Se basa en el efecto mecano-calórico donde, se genera calor a partir de la deformación de la materia, del mismo modo que puede revertirse para regresar a su estado original, y donde la entropía se comporta como una cantidad que se conserva bajo condiciones favorables. Esta transferencia entre los grados de libertad conformacionales y térmicos, permite a la entropía de deformación del material ser determinada cuantitativamente<sup>59</sup>.

El calorímetro fue diseñado para medir la muestra con un dinamómetro. La elongación de la película se mide mediante la distancia entre un par de referencias visibles. La fuerza tensora en la película, su elongación y cambio de temperatura son un promedio de los datos obtenidos en la medición de manera digital por medio de un termopar (ver Figura 2.1)<sup>60,61</sup>.

La película se coloca de manera vertical en un mástil de madera de 160 cm de longitud y 4.5 cm x 1.5 cm en la sección transversal (ver Figura 2.1). Un triángulo de metal de 2 mm de diámetro y 20 mm de lado se sujeta al mástil alrededor de 7 cm por debajo de su parte superior. Una muestra de la película de hule 15 mm de ancho se cuelga por su parte inferior (ver Figura 2.2); se fija en una pieza pequeña de metal (2 mm x 20 mm) y se sujeta con una pinza pequeña pero resistente. Para asegurar un buen contacto térmico entre la muestra y el termopar, es importante mantener las secciones dobladas en contacto entre sí y con el termopar en medio de ambas partes, lo cual se logra con una pieza de acero inoxidable colocada en un pequeño clip<sup>61</sup>.

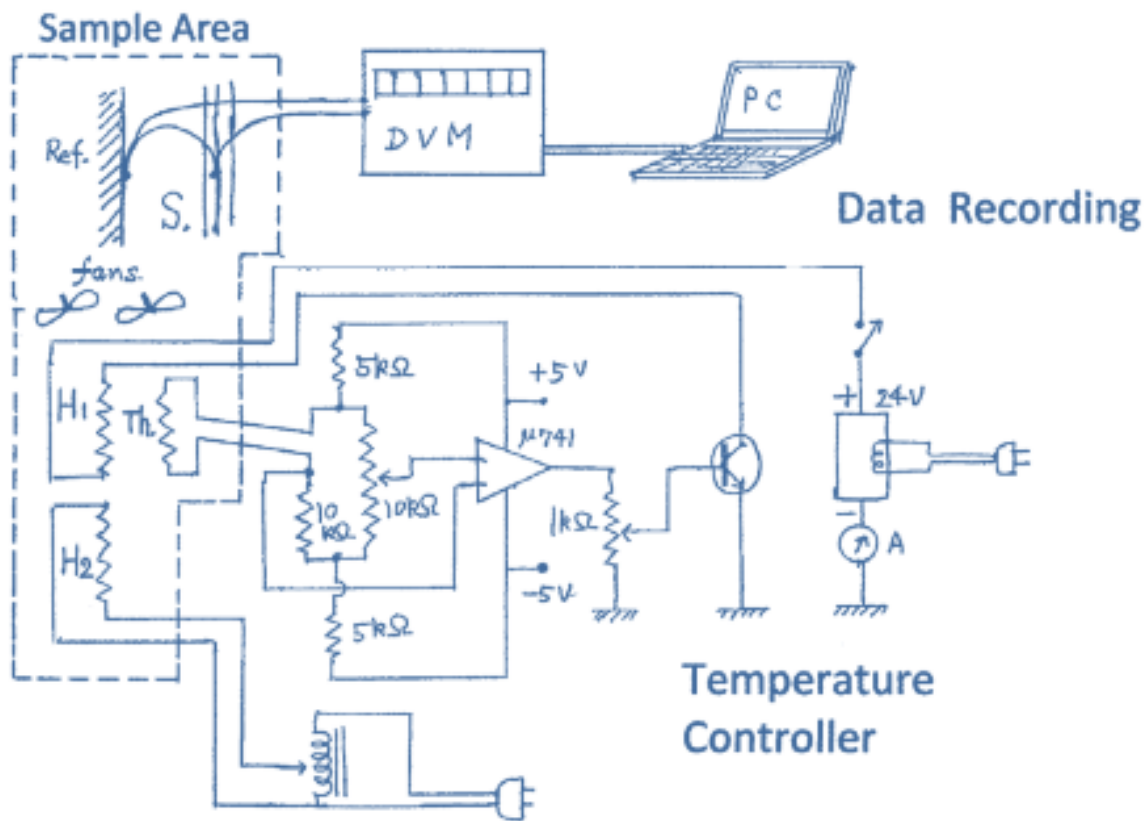


Figura 2.1. Diagrama eléctrico del mecano-calorímetro<sup>61</sup>. Tomada de *Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses*. **43**, 1–10 (2016).

La longitud de la cinta de hule plegada es de alrededor de 60 cm con 2 marcas para la medida de longitud trazadas a una separación que oscila entre 50 mm a 40 mm. El cable de acero inoxidable se conecta al clip que atrapa el extremo inferior de la muestra. El otro extremo del cable se conecta además a una pesa de 2 kg del resorte. El extremo inferior del dinamómetro (la parte que termina en un gancho) se engancha en uno de los 60 clavos plantados a intervalos de 1 cm a lo largo de la línea central del mástil. Se puede dar un alargamiento deseado a la muestra eligiendo uno de los sesenta referentes<sup>62</sup>.

Hay dos medidas de temperatura en este experimento: una es la medida del cambio de la temperatura de la muestra cuando se deforma y la otra es la temperatura del entorno de la muestra.



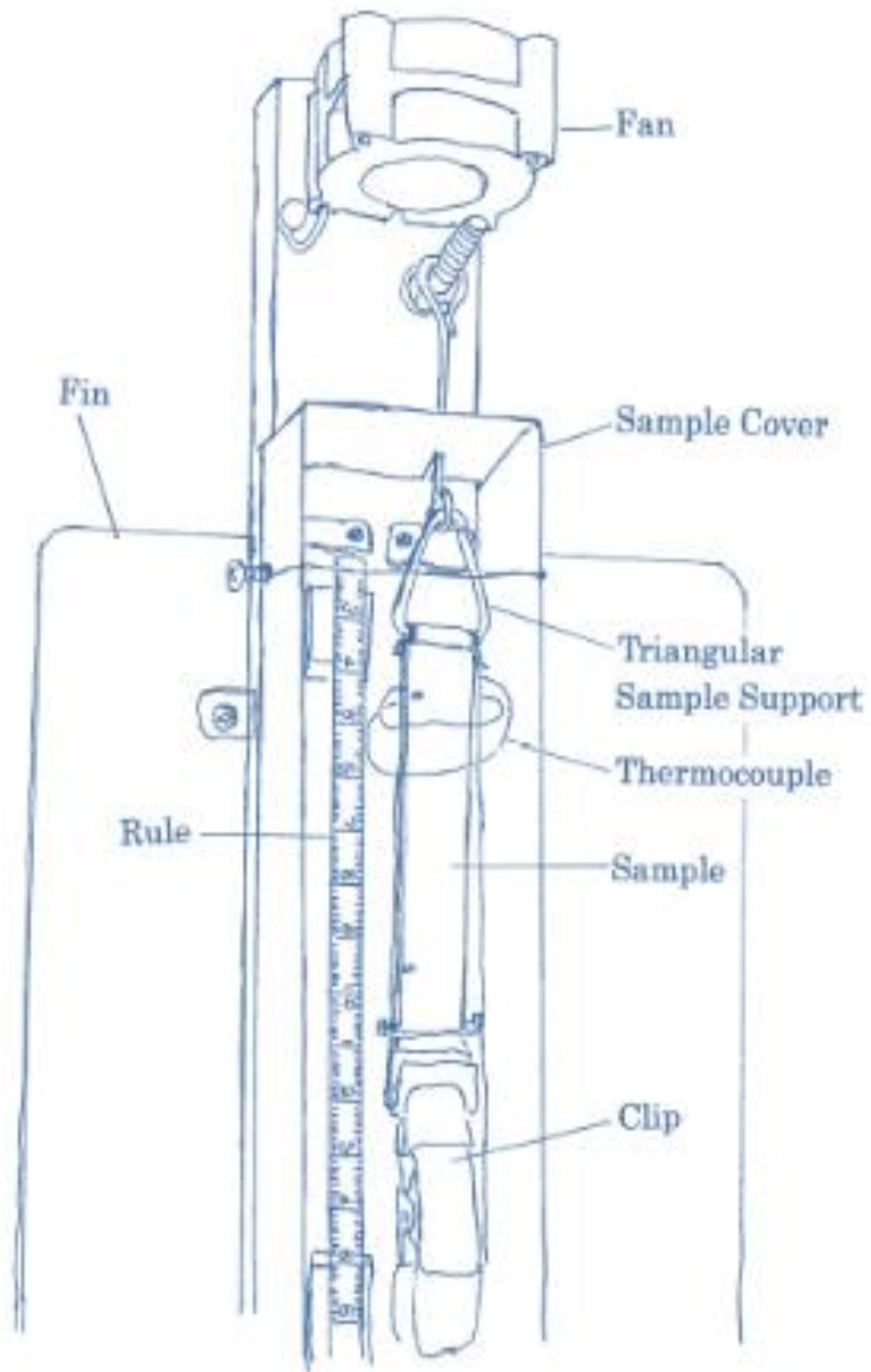


Figura 2.2. Calorímetro Profesor Matsuo<sup>61</sup>. Tomada de Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses.

43, 1–10 (2016)



*Figura 2.3. Foto del aparato con el capelo cilíndrico removido<sup>61</sup>. Tomada de Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses. 43, 1–10 (2016)*

## 2.1 Control de temperatura del entorno de la muestra

La parte superior del mástil donde se encuentra la muestra está cubierta con una caja de aluminio de 35 cm de largo, 4.5 cm de ancho y 3.5 cm de alto. La cara principal de la cubierta está hecha de una placa de plástico transparente a través de la cual se lee la longitud de la cinta de la muestra. La cara superior de la caja tiene un corte a través del cual, el cable de metal que sostiene la muestra en la caja se conecta a un tornillo fijado al extremo superior del poste, como se muestra en la Figura 2.1. El extremo inferior de la caja está abierto, la cual proporciona un ambiente estable de aire para la película y es indispensable para la estabilización de la temperatura. Sin esta caja, la corriente de aire de los ventiladores enfría inmediatamente la muestra a medida que su temperatura aumenta por el efecto mecano-calórico, lo

que hace imposible medir el aumento de temperatura. La temperatura ambiente se mide con un termómetro de alcohol colocado fuera de la caja. La parte superior del poste donde se encuentra la caja de aluminio, está cubierta con un cilindro (55 cm de alto y 18 cm de diámetro) hecho de una lámina transparente de plástico. Está aislado térmicamente por tres capas de material aislante. El aislamiento tiene una ranura de 1 cm de ancho donde se leen la longitud de la muestra y el termómetro de alcohol. Si se quiere medir la respuesta mecano-calórica solo a temperatura ambiente, el entorno de la muestra así realizado es estable sin adición de un controlador de temperatura<sup>60</sup>.



*Figura 2.4 Sistema de calentamiento del entorno de la muestra*

Para medidas a temperaturas más altas que la temperatura ambiente se controlan en el espacio superior del dispositivo. Para este propósito, un pequeño ventilador eléctrico (consumo de energía de 2 W) se coloca en la parte trasera del poste a 35 cm de la parte superior que envía un flujo de aire hacia arriba. Dos bobinas separadas de alambre de calefacción (de  $30 \Omega$  de nicromo) se enrollan en tableros cruzados de material aislante (40 mm por 60 mm). Éstas se fijan sobre el ventilador en el centro de la corriente de aire para garantizar una transferencia eficiente del calor de las bobinas al aire. Un termistor de una resistencia nominal de  $10 \text{ k}\Omega$  mide la temperatura a 12 cm corriente abajo del serpentín de calentamiento superior. El termistor forma un brazo de un puente de DC Wheatstone cuya señal de

desequilibrio se amplifica y se devuelve a la parte inferior de las dos bobinas de calefacción (ver Figura 2.1). La corriente de aire con temperatura controlada fluye desde la parte trasera del cilindro de aislamiento hasta la parte superior. Allí se circula el aire hacia abajo por otro ventilador ubicado en el lado frontal del mástil central cerca de su parte superior. La mezcla no deseada de las corrientes de aire hacia arriba y hacia abajo, se evita mediante dos aletas (20 cm por 6 cm) de material plástico unido a ambos lados del mástil. Esto separa la corriente ascendente en el espacio trasero y la corriente descendente en el frente del cilindro de temperatura controlada. El termistor está calibrado en función del termómetro de alcohol (o el termopar que se describirá más adelante), para que relacione la temperatura del espacio de muestra con el ajuste del potenciómetro del puente de Wheatstone <sup>61</sup>.

Para medidas a temperaturas de 40 °C y superiores, donde se necesita una mayor potencia de calefacción, se suministra una potencia constante a la segunda parte de la calefacción. Dado que no es necesario controlar la potencia de este segundo calentador, simplemente se alimenta con una fuente de corriente alterna ajustable, para permitir que el primer calentador funcione correctamente dentro de su potencia disponible. La corriente máxima para el calentador controlado es de 0.84 A de una fuente de CC estabilizada. Al diseñar y utilizar este tipo de termostato de aire, es importante que la corriente de aire de los ventiladores absorba el calor generado en el cable de calefacción lo más rápido posible y, que se evite cualquier sobrecalentamiento local. La potencia de calefacción máxima permitida, debe determinarse cambiando la potencia en un funcionamiento en seco y nunca debe excederse en un experimento real. Lo más importante es que la potencia de calefacción, nunca debe encenderse sin primero encender los ventiladores; de lo contrario las bobinas de calentamiento se destruirán por sobrecalentamiento en aproximadamente 10 s<sup>62,59</sup>.



*Figura 2.5 Figura Arreglo de resistencias para sistema de calentamiento del entorno*

## 2.2 Control de la temperatura de la muestra

El cambio de temperatura de la muestra se mide con un termopar insertado entre las cintas de la película. La unión de referencia se fija en el mástil en una posición cerca del extremo superior de la película. Esta medida de temperatura difiere de la termometría de termopar habitual en que la muestra se mueve mientras se mide su temperatura. Es importante que la unión del termopar no se desplace de su posición inicial con respecto a la muestra de hule. De lo contrario, saldrá de la película de hule tras repetidos estiramientos y encogimientos. Dado que la temperatura del hule cambia uniformemente sobre la muestra completa, la posición de la unión del termopar no es importante siempre que esté razonablemente separado de los extremos de ésta, donde el soporte metálico triangular o los dientes de la pinza producen la uniformidad del estiramiento y las distribuciones de temperatura<sup>60 59</sup>.

Normalmente, se coloca la unión a 8 mm desde el extremo superior de la muestra. Para un 400 % alargamiento de la muestra, la unión se mueve hacia abajo por 32 mm. Una porción libre del alambre del termopar permite este movimiento (ver Figura 2.6). Se puede observar el empalme desde el exterior para que cualquier posicionamiento inadecuado pueda ser corregido.

Un par de termopares de cromo-Constantán, (diámetro de 0.12 mm) son usados para la medición del cambio en la muestra. La unión ha sido soldada con una cantidad pequeña de soldadura, tanto cómo es compatible con su resistencia mecánica (ver Figura 2.6). Se conoce el rango aceptable de variación de fabricación y posicionamiento de la unión del termopar midiendo los cambios reales de temperatura mecano-calórica de la muestra de hule para diferentes mediciones del termopar. Esto también da una medida de reproducibilidad del método experimental <sup>60,62</sup>.

La temperatura absoluta de la muestra (es decir, la temperatura del espacio de la muestra) se mide con un termopar cobre Constantán (C-C). La unión del termopar fija en el mástil se encuentra junto a la unión de referencia del termopar para la medición de  $\Delta T$ . Su unión de referencia se toma en un tarro de hielo. La temperatura absoluta así determinada, se puede comparar con la temperatura en grados Celsius leída en el termómetro de alcohol fijado en la caja que cubre la muestra. Esta comparación es útil para verificar la uniformidad de la temperatura dentro del espacio aislado de la muestra, especialmente cuando el aparato se está calentando a una temperatura experimental más alta<sup>60,61</sup>.



*Figura 2.6 Montaje de la muestra para medición de la temperatura*

### (i) Medición

La operación del aparato para medir la sensibilidad mecano-calórica del hule fue detallada en las dos partes anteriores. Sin embargo, puntos adicionales, se amplían en esta sección.

La muestra de estudio se encuentra en película tipo sheet, con 1 mm de espesor, se corta en una cinta de 15 mm de ancho y se coloca en el triángulo. La parte inferior se sujeta con una pinza que da a una pesa, con una determinada longitud de cable de sujeción. La elongación será definida por la ecuación 17.

$$\lambda = \frac{L}{L_0} \quad (17)$$

Durante la experimentación se pueden realizar varios tipos de medida. La estándar que sirve para determinar el incremento de temperatura durante la elongación y contracción de la cinta. La Figura 2.7 muestra el resultado de una experimentación con PDMS (polidimetilsiloxano). En este experimento se observa un incremento súbito de temperatura durante la elongación y una disminución similar, durante la contracción. Para un cambio sistemático de la elongación, se puede determinar la relación entre la magnitud de elongación y el cambio de temperatura, si la fuerza tensora es medida como función de la elongación al mismo tiempo<sup>60</sup>.

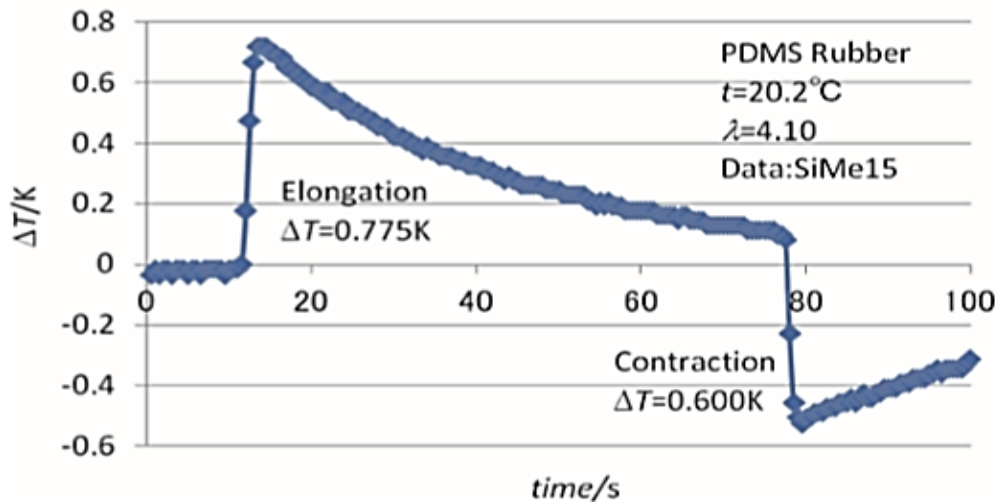


Figura 2.7 Incremento y disminución de la temperatura del PDMS sometido a deformación Tomada de *Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses*. **43**, 1–10 (2016)

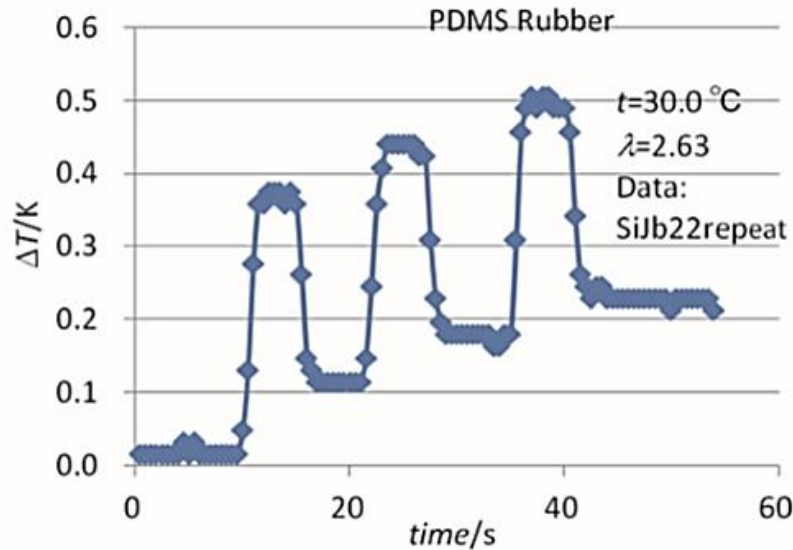
Durante el experimento mostrado en la Figura 2.7, la estabilidad inicial de la temperatura se monitoreó durante 12 s. Posteriormente la muestra fue elongada a 3.46 veces su longitud inicial, el hilo inferior fue enganchado en una de las marcas para mantener la película estirada, mientras se medía su longitud y la fuerza sobre ella. Se deja contraer la película al tiempo de 70 s, como lo indica la disminución súbita de temperatura a este tiempo (ver Figura 2.7). Finalmente, la temperatura de la muestra, fue medida por 15 s para poder determinar la estabilidad de la temperatura final. La prueba muestra un incremento en la temperatura de 0.775 K en elongación y disminución de 0.6 K en contracción. En este experimento, las siguientes variables, pueden ser controladas: (i) Temperatura de estado inicial, (ii) magnitud de elongación, (iii) el tiempo durante el cual la muestra será deformada y, (iv) rango de tiempo de la elongación. Existen otros métodos de deformación como elongación bidimensional o enrollamiento, sin embargo, van más allá de los objetivos de esta experimentación.

### 2.3 Relación con la segunda ley de la termodinámica.

El efecto mecano-calórico es un proceso térmico que toma lugar sin un gradiente de temperatura y como tal, es un proceso térmico reversible en el que se conserva la entropía del sistema. Se puede derivar la entropía como una cantidad derivativa de las cantidades obtenidas (temperatura, elongación)



experimentalmente. De manera paralela, la comprensión desde esta perspectiva de la entropía también permite entender el concepto de energía.



*Figura 2.8 Incremento irreversible de la temperatura de PDMS mientras es deformado consecutivamente Tomada de Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses. 43, 1–10 (2016)*

Para demostrar el efecto de la disipación clara de la energía, se repitieron las deformaciones (elongación, contracción) tres veces durante periodo de tiempo. Para un hule disipativo, la temperatura aumentará acumulativamente, mientras que se mantendrá más o menos constante para uno sin disipación. Las Figuras 2.8 y 2.9, muestran los resultados de la deformación consecutiva para PDMS (polidimetilsiloxano) y E-P (polietilenoPropileno Dieno tipo M ASTM) respectivamente. Se puede observar un aumento de temperatura paso a paso para PDMS como se muestra en la Figura 2.8, pero no así para EP mostrado en la Figura 2.9. El PDMS, es un polímero elastomérico disipativo cuya deformación es un proceso irreversible que consume la energía mecánica; mientras que el EP se encuentra inicialmente libre de disipación de energía y su temperatura vuelve completamente al valor inicial en elongación y contracción consecutivas.

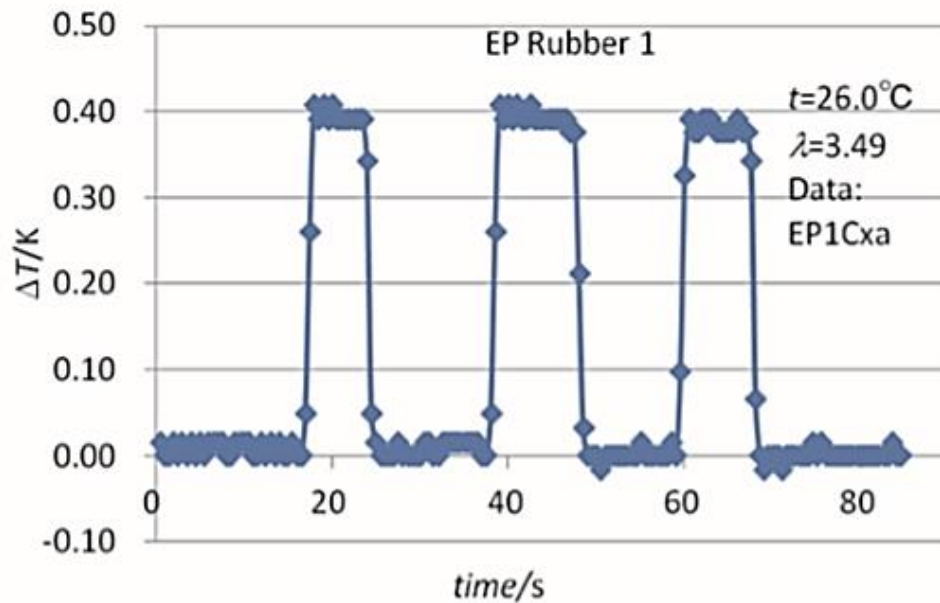


Figura 2.9 Temperatura del EP reversible, al valor original después de las deformaciones consecutivas  
 Tomada de *Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses*. **43**, 1–10 (2016)

Como se mencionó en la sección anterior, los gases son comprimidos sin disipación a menos que la compresión sea extremadamente alta para cada uno de ellos. En contraste, el cambio de temperatura en una muestra de hule, debido a la deformación está dado por el coeficiente diferencial de la temperatura con respecto a la longitud a entropía constante (ver Ecuación 18).

Si se sabe que  $dS=0$ , por definición de capacidad calorífica, se obtiene la Ecuación (18), donde  $\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S$  es el cambio de temperatura del caucho con respecto a la longitud elongada a entropía constante  $\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T$  es el cambio en la entropía del sistema con respecto a la elongación a temperatura constante y  $\frac{C_L}{T}$  es la relación entre la capacidad calorífica a longitud constante con respecto a la temperatura del sistema.

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T}{\frac{C_L}{T}} \quad (18)$$

La condición para la entropía constante se satisface, por las propiedades del proceso mecano-calórico el cual (i) sigue un camino reversible y, (ii) se presenta en poco tiempo entonces, la derivada parcial en el numerador de la Ecuación 18, expresa la dependencia de la entropía del hule a la longitud y el denominador, la capacidad calorífica del hule a longitud constante dividida por la temperatura absoluta. Se observa en las Figuras: 2.7, 2.8 y 2.9 que la temperatura aumenta durante la elongación adiabática. Con un signo negativo en el numerador (la pendiente de la función de entropía) en relación al calor entrópico de la Ecuación 18, es una cantidad negativa por tanto, la entropía del caucho disminuye en el alargamiento.

$$S(L, T) - S(L_0, T) = \int_{L_0}^L \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)_T dL \quad (19)$$

$$= - \int_{L_0}^L \frac{C_L}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S dL \quad (20)$$

$$\approx - \frac{C_L}{T} \int_{L_0}^L \left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S dL = - \frac{C_L}{T} \Delta T \quad (21)$$

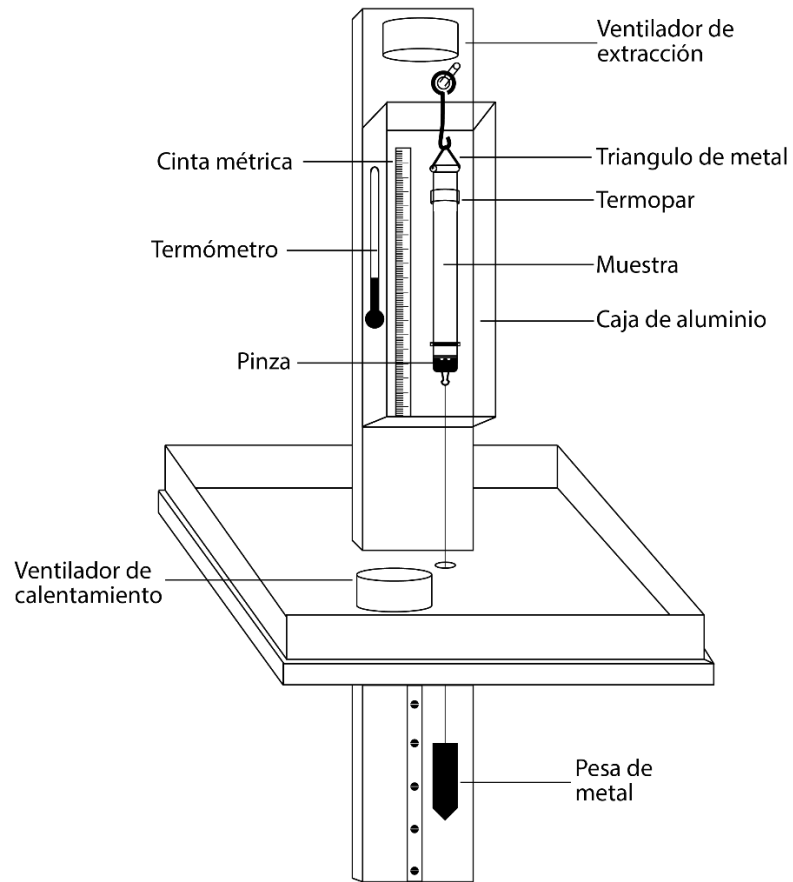
## CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Cuerpo mecánico del calorímetro

La construcción del cuerpo mecánico del nuevo calorímetro se llevó a cabo en dos etapas: (i) diseño y (ii) ensamblado.

#### (i) Diseño

La estructura mecánica del calorímetro está basada en el prototipo propuesto por el Prof. Takasuke Matsuo (Figura 3.1). El cuerpo del instrumento consiste en un mástil de madera (1.6 m) de longitud, (15 cm) de ancho y 2.5 cm de espesor (Figura 3.2), una caja de aluminio donde se albergan el termómetro, los sensores y el lugar donde se coloca la muestra (Figura 3.3). Finalmente, una base de madera que servirá para soportar el capelo que limitará las fronteras y aislará la zona de medida (Figura 3.4). El diseño de cada parte del plano fue realizado por medio del programa Adobe Illustrator CS6. La Figura 3.1 como representación esquemática del mecano-calorímetro, muestra la posición de cada uno de los componentes. En la parte superior del mástil se encuentra el ventilador de enfriamiento, sobre el mismo mástil descendiendo se encuentra la caja de aluminio. Dentro de ella se pueden observar el triángulo de aluminio, donde será colocada la muestra, envuelta por el termopar y en la parte exterior del costado izquierdo (vista frontal), el sensor de temperatura. En la parte inferior de la caja de aluminio, se localiza la pinza con la cual será sujeta la muestra para su elongación. La estructura cuadrada que se encuentra aproximadamente a la mitad del mástil, se emplea como base del capelo de acrílico que se colocará para iniciar la medición. Por debajo se colocará un gancho que permitirá la elongación permitiendo las variaciones de temperatura del hule. Los detalles de la construcción serán descritos con mayor precisión más adelante.



*Figura 3.1. Presentación esquemática de calorímetro. La figura muestra un rediseño del calorímetro del Prof. Matsuo, pero conservando la idea original para evitar errores en las mediciones*

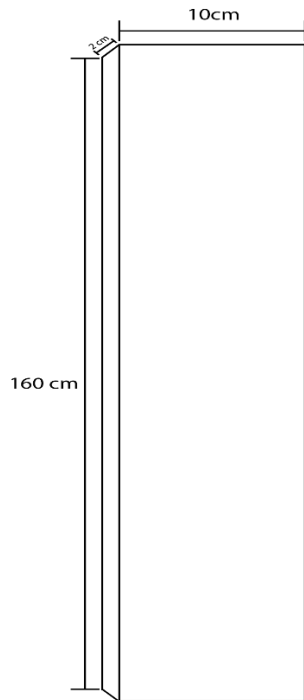


Figura 3.2. Diseño de mástil de madera, altura 1.6 m, ancho 10 cm, espesor de 2 cm

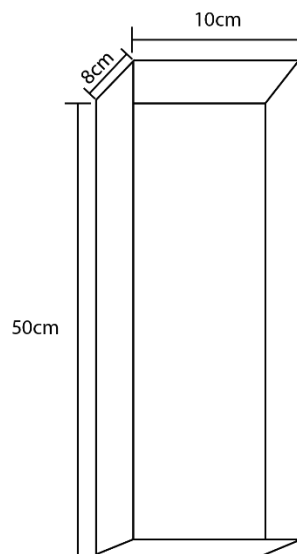
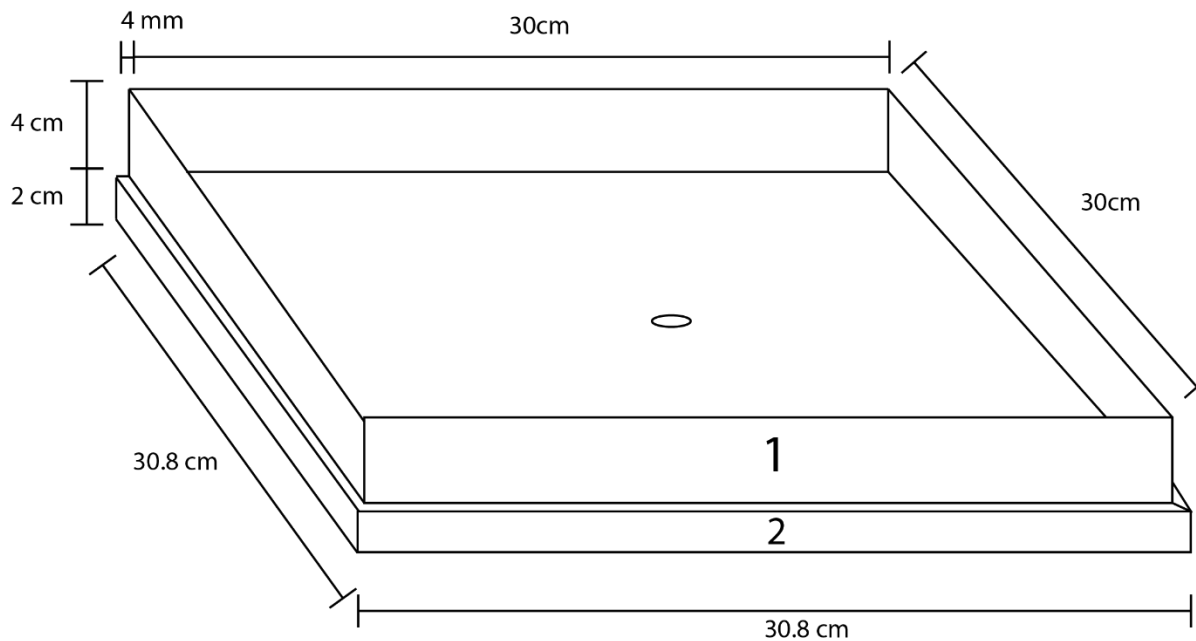


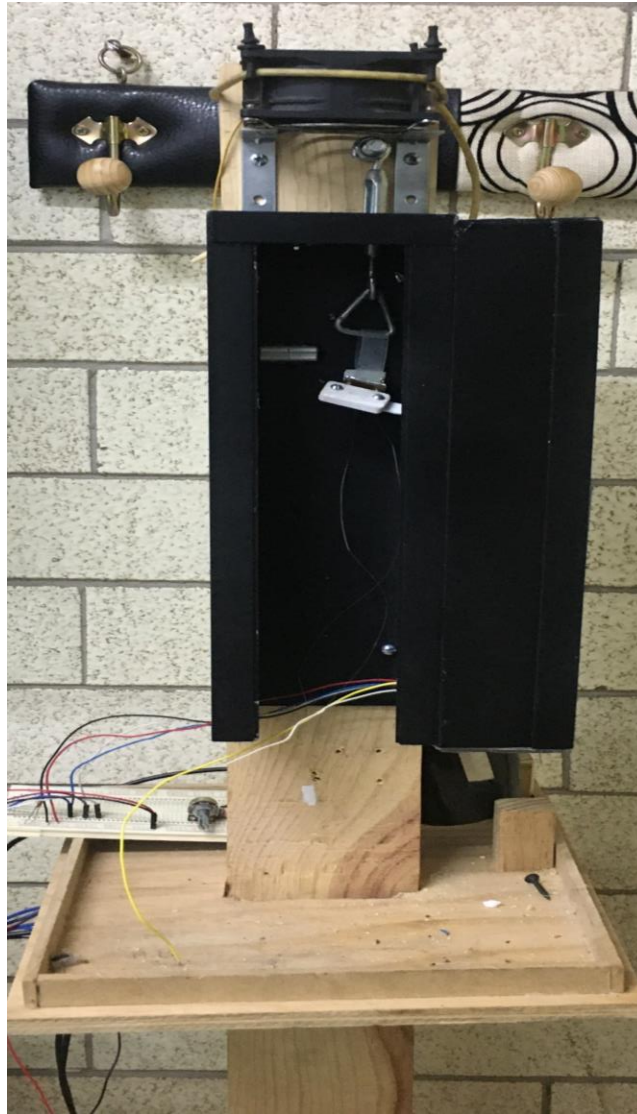
Figura 3.3 Diseño de la caja protectora de aluminio de la muestra. Con el fin de aislar la muestra del entorno se creo una caja hueca de perfil de aluminio unida mediante ángulos del mismo del material de 50 cm de altura, 10 cm de ancho, 8 cm de profundidad. Esta caja será el soporte y protector de la muestra, dejando la cara frontal e inferior expuestas para permitir su manipulación



*Figura 3.4 Diseño del pedestal del capelo de acrílico. Con el fin de evitar las pérdidas de calor, el capelo se pensó una estructura poligonal rectangular hueca que delimitara perfectamente los alrededores del calorímetro, dicha estructura fue construida de acrílica e l cual será colocada en un pedestal de madera de 30.8x30.8 (2) con unos bordes de 30x30 (1) y altura 4 cm, para evitar movimientos del mismo, asegurándolo firmemente a la base.*

## (ii) Ensamblado

Una vez construida y ensamblada la estructura de madera y aluminio, se procedió a ensamblar las piezas para construir el cuerpo mecánico del calorímetro como se muestra en fotografías del prototipo: La parte superior del cuerpo mecánico del calorímetro, se construye partiendo de la colocación de la caja de aluminio (ver Figura 3.5) posteriormente se coloca el brazo, sobre el cual esta sujetado el triángulo de aluminio donde se posiciona la muestra y por último unas escuadras que servirán de soporte al ventilador de extracción.



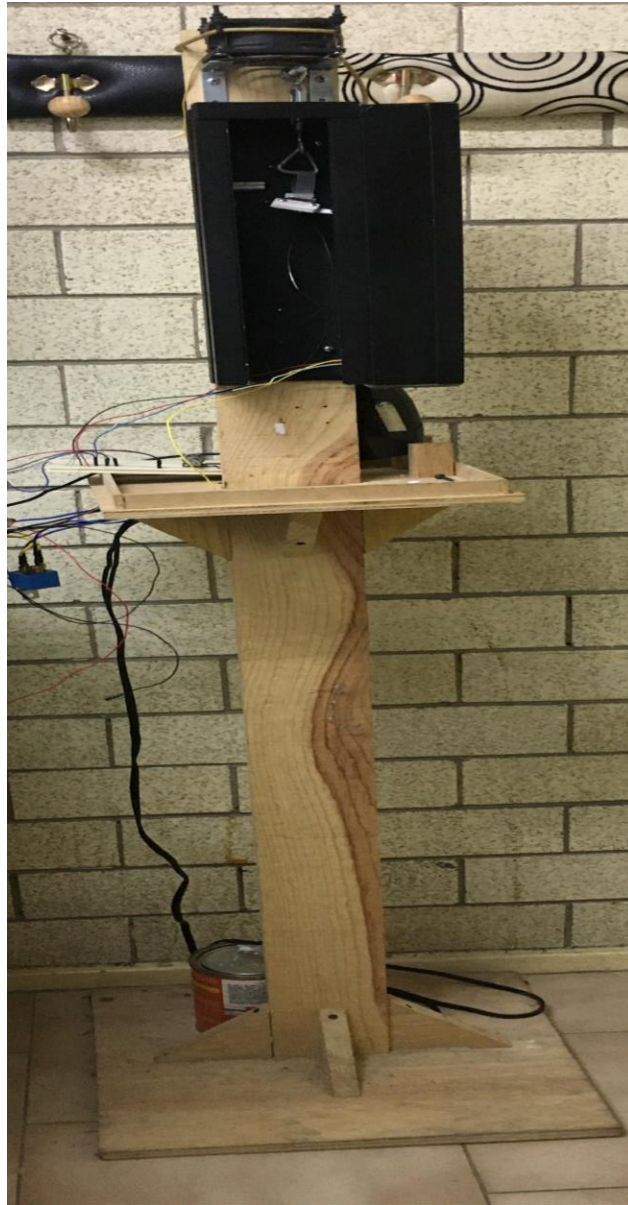
*Figura 3.5 Parte superior del cuerpo mecánico del calorímetro. La parte superior del calorímetro consta del mástil de madera, que servirá como base de la caja de aluminio color negro, donde se ubicara la muestra en su parte interior y esta aislara el sistema de la calefacción y enfriamiento para evitar medidas de temperatura erróneas, en su parte superior se fijó un ventilador 12 vcc, para la extracción de aire.*



La parte inferior del cuerpo del calorímetro (ver Figura 3.6)



*Figura 3.6 Parte inferior del cuerpo mecánico del calorímetro. El mástil de madera, se encuentra fijo a una base del mismo material para permitir su movilidad y posterior manipulación.*



*Figura 3.7 Cuerpo mecánico completo del calorímetro.*

### 3.3 Cuerpo eléctrico del calorímetro

El cuerpo y programación electrónica del calorímetro se realizó en una placa con un microcontrolador (Arduino Mega 2560) de la gama AVR con arquitectura RISK, montado en una placa (Hardware) (ver Figura 3.8) y entorno (Software) (ver Figura 3.9) de desarrollo, para la unidad de procesamiento del sistema.

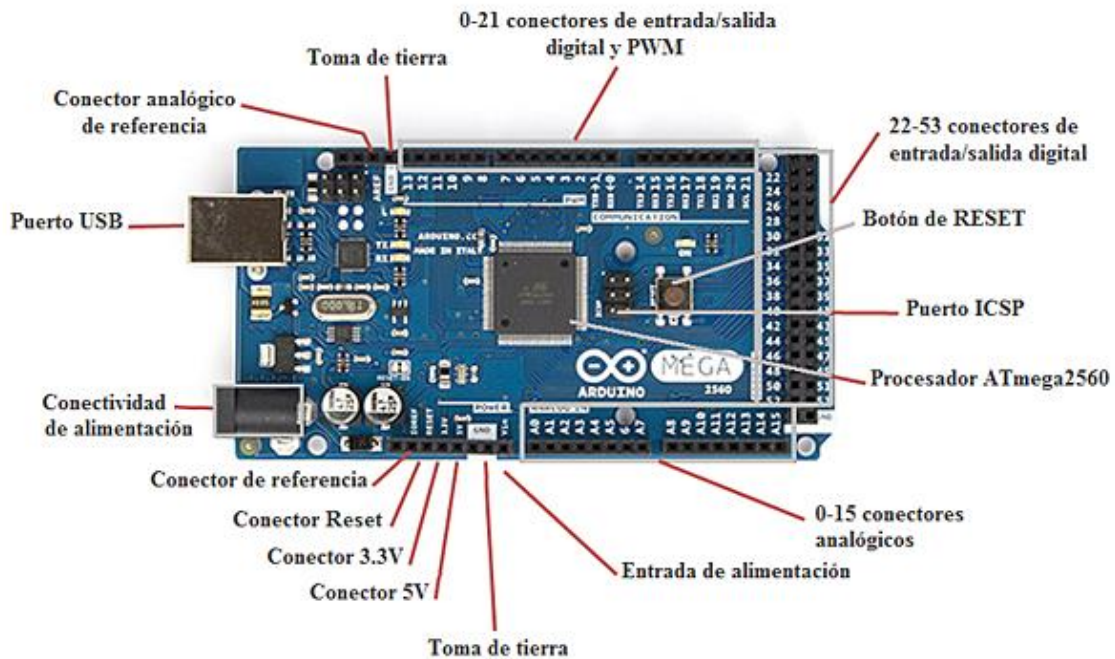


Figura 3.8 Microcontrolador (Arduino Mega 2560), voltaje operativo 5v, entrada 7-12v

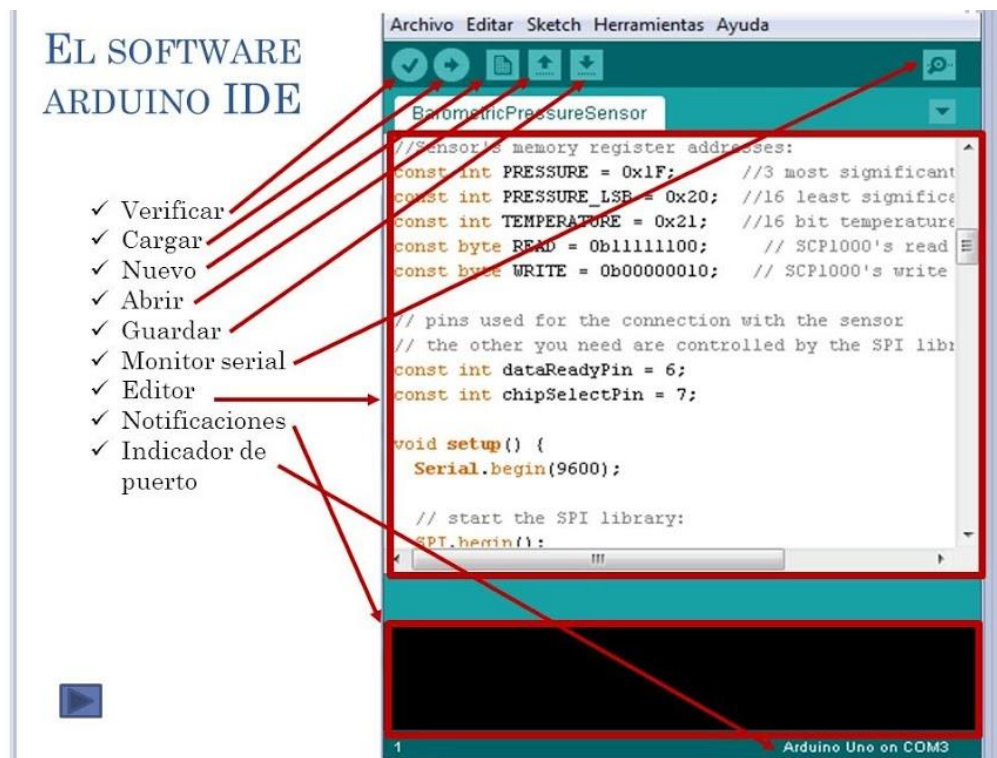


Figura 3.9 Software del microcontrolador, distribución general.

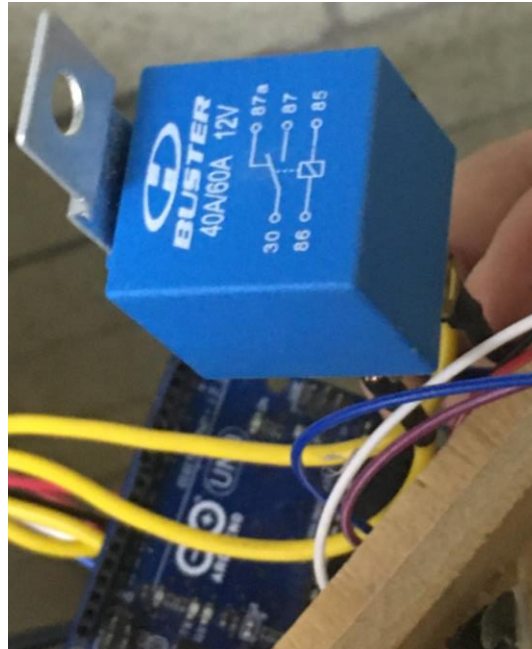
## Control de la temperatura del entorno

La temperatura del entorno se controla con un sistema de calefacción tipo pistola con una carcasa tubular que permite la distribución y dirección del aire caliente. Consiste en una resistencia de  $10\ \Omega$ , que impide el paso de la corriente eléctrica, debido a su impedancia elevada. Al impedir el paso de corriente, el conductor se calienta por ser un material con un alto coeficiente de disipación de calor, dicha resistencia se encuentra acoplada a un motor (ver Figura 3.10), que permite un calentamiento uniforme en la caja de aluminio y dentro del capelo de acrílico para mantener una temperatura constante, debido a la disipación de calor lo cual será llevado a cabo por medio de relevadores (etapa de potencia), colocados en la parte trasera del calorímetro (Figura 3.11).



*Figura 3.10 Interior del sistema de calentamiento. En esta Figura se puede observar la resistencia de calentamiento, acoplada a un ventilador de difusión de aire de calentamiento.*





*Figura 3.11 Relevadores del sistema de calefacción.*

Se diseñó una etapa de potencia, debido a que el sistema de calentamiento y enfriamiento opera con corriente alterna (AC) y el sistema lógico es de un nivel transistor-transistor lógico (TTL), para lo cual fue creado un circuito diseñado en el programa Proteus 8 Professional, y trasladado de manera física en una adecuación de circuito de placa fenólica para ser operado por medio del microcontrolador el cual funciona de la siguiente manera: un pin digital del microcontrolador polariza directo el led infrarrojo del optoaislador y este a su vez con la emisión infrarroja, activa en saturación al opto transistor. Debido a que el opto transistor no es capaz de soportar la corriente necesaria para activar el rele automotriz, se dispuso de un segundo transistor (tip41) en configuración darlington (tipo cascada) el cual es puesto en saturación por el primer transistor y este, a su vez, activa la bobina del rele conmutando nuestro circuito de potencia. Este subcircuito es reproducido cuatro veces, para los dos ventiladores de enfriamiento, el ventilador calefactor y la resistencia de calefacción. ( Ver Figuras 3.12 y 3.13).

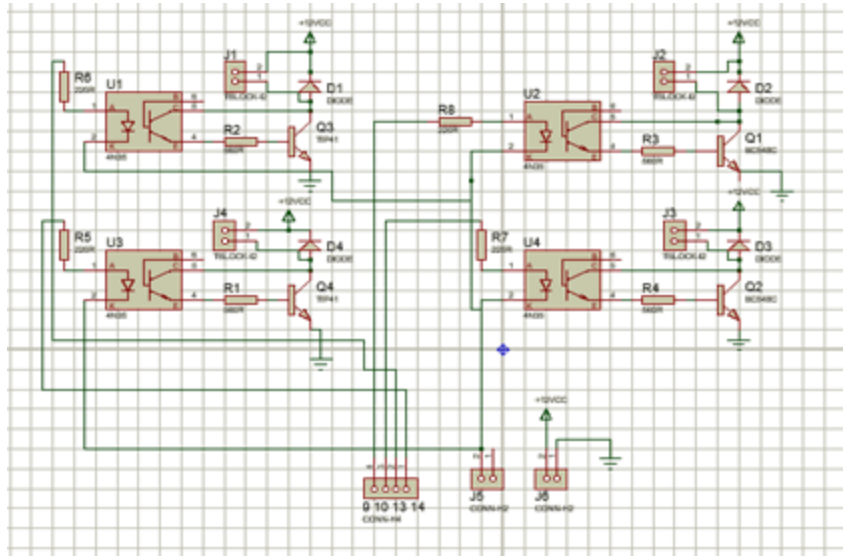


Figura 3.12 Diagrama eléctrico del circuito del control de los relevadores.

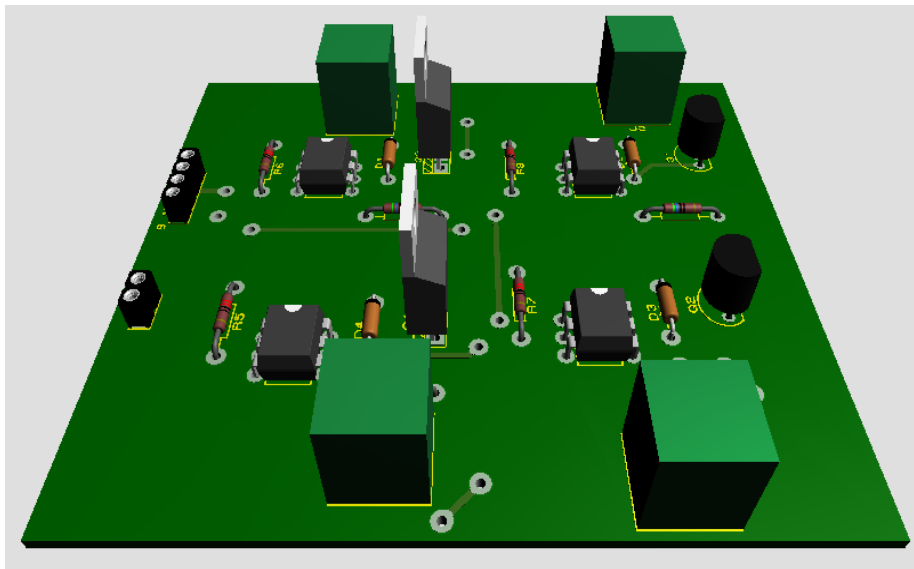


Figura 3.13 Figura 3D de placa fenólica de control de los relevadores

Junto con el sistema de control de relevadores el control de las medidas del sistema de calefacción, es realizado por un sensor de temperatura digital y humedad DHT22 de la marca Pololu, que a su vez interactúa con el microcontrolador. La Tabla 2 presenta las especificaciones del sensor de temperatura, mientras que la Figura 3.14, muestra su apariencia.

*Tabla 2 Especificaciones del sensor de temperatura del entorno*

Modelo	DHT22
Fuente de alimentación	3.3-6V DC
Señal de salida	Señal digital vía single-bus
Elemento de sensibilidad	Capacitor polimérico
Rango de operación	Humedad 0-100%RH; Temperatura -40-80 °C
Exactitud	Humedad $\pm 2\%$ RH (Max $\pm 5\%$ RH); Temperatura $< \pm 0.5^\circ\text{C}$
Resolución o sensibilidad	Humedad 0.1%RH; Temperatura 0.1 °C
Repetibilidad	Humedad $\pm 1\%$ RH; Temperatura $\pm 0.2^\circ\text{C}$
Periodo de medición	Promedio: 2s
Intercambiabilidad	Completamente intercambiable
Dimensiones	Carcaza interna 14*18*5.5 mm; carcaza externa 22*28*5 mm



*Figura 3.14 Sensor de temperatura DHT22 cableado para su conexión.*

### Control de temperatura de la muestra

Para el control de temperatura de la muestra, se coloca un sensor del tipo DS18B20, el cual es sumergible en agua y presenta errores de  $\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$  en mediciones de fluidos especificaciones del sensor son mostradas en la Tabla 3



*Figura 3.15 Sensor de temperatura DS18B20.*



*Tabla 3 Especificaciones del sensor de temperatura de la muestra*

Parámetro	Símbolo	Condiciones	Mínimo	Típico	Máximo	Unidades
Voltaje alimentado	V <sub>DD</sub>	Poder Local (Nota 1)	+3.0		+5.5	V
Voltaje alimentado Pullup	V <sub>PU</sub>	Poder Local  (Notas 1,2)	+3.0		+5.5	V
Error del termómetro	I <sub>ERR</sub>	-10°C a +85°C			±0.5	
		-30°C a +100°C (Nota 3)			±1	°C
		-55°C a +125°C			±2	
Entrada lógica baja	V <sub>IL</sub>	(Notas 1,4,5)	-0.3		+0.8	
Entrada lógica alta	V <sub>IH</sub>	Poder Local (Notas 1,6)	+2.2  +3.0		La más baja de 5.5 o V <sub>DD</sub> +0.3	V
Elevador de corriente	I <sub>L</sub>	V <sub>I/O</sub> =0.4 V	4.0			Ma
Corriente en reposo	I <sub>DDS</sub>	(Notas 7,8)		750	1000	Na
Corriente activa	I <sub>DD</sub>	V <sub>DD</sub> =5V (Nota 9)		1	1.5	Ma
Corriente de entrada DQ	I <sub>DQ</sub>	(Nota 10)		5		µA
Desviación		(Nota 11)		±0.2		°C

## Medición de la distancia

La lectura de la distancia esta medida por un sensor de distancia infrarrojo **GP2Y0A21YK0F**, de la marca SHARP. Este sensor detecta la presencia de objetos que estén en una distancia entre 10 hasta 80 cm, y un tiempo de respuesta de aproximadamente 0.5 ms. Para este fin se colocará un arreglo de tres

sensores los cuales darán datos reales de la medición, mientras la muestra se deforma, esto con el fin de evitar errores. Especificaciones del sensor de distancia son mostradas en la Tabla 4.



Figura 3.16. Sensor de distancia G2Y0A21YK0F.

Tabla 4 Especificaciones del sensor de distancia GP2Y0A21YK0F.

Parámetros	Símbolo	Condiciones	Mínimo	Típico	Máximo	Unidad
Corriente suministrada	$I_{cc}$	L=80cm (Nota 1)	–	30	40	mA
Medición de distancia	$\Delta L$	(Nota1)	10	–	80	cm
Voltaje de salida	$V_0$	L=80cm	0.25	0.4	0.55	V
Voltaje diferencial de salida	$\Delta V_0$	Voltaje diferencial de salida	1.65	1.9	2.15	V

\*L: Distancia del objeto reflectivo

Note 1: Uso de objeto reflectivo: Papel blanco (Hecho por Kodak Co. Reflectancia 90%).

### 3.4 Adecuación de los circuitos en microcontrolador

Todos los controladores de temperatura fueron unidos en un circuito de tabla fenólica, del mismo modo que el sistema de control de temperatura de la muestra (ver Figuras 3.17, 3.18). Para este circuito se dispuso de una

placa externa, debido a que estos son alimentados con 5V, y un capacitor de polyester de filtrado, ya que los sensores de distancia son sensibles al ruido electrónico.

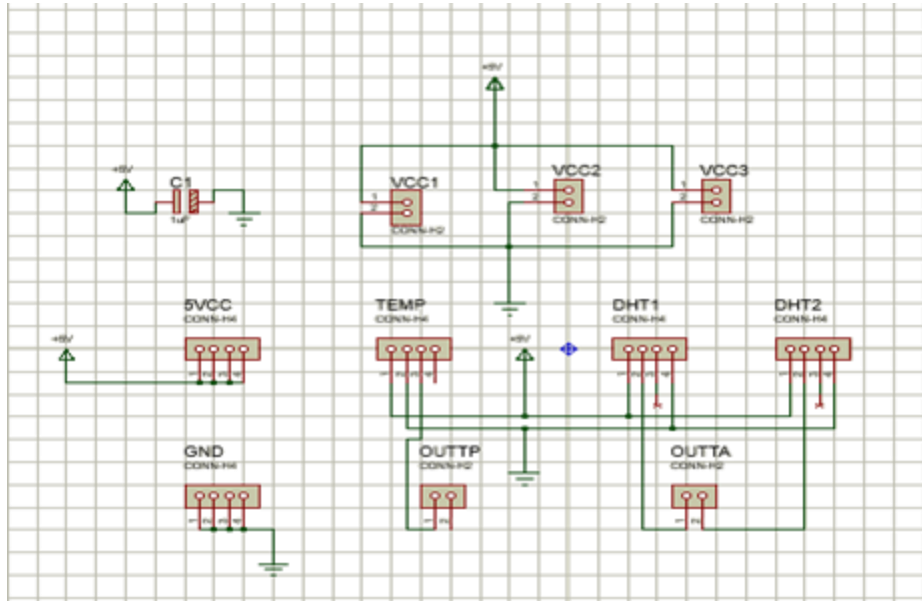


Figura 3.17. Diagrama eléctrico de la placa de las entradas y salidas de los sensores de temperatura.

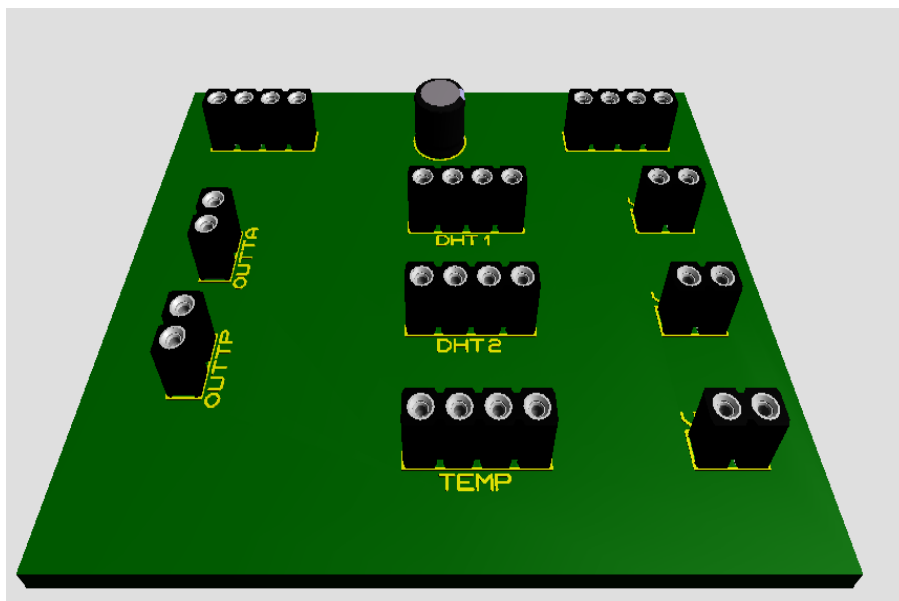


Figura 3.18. Figura 3D de la placa fenólica, entradas y salidas de control de la temperatura.

La placa de medición de la distancia, se construyó aparte debido a la necesidad de los sensores a estar cerca de la placa refractiva. Para esos fines, la caja de contención de la muestra presenta una adecuación de su costado

derecho (vista frontal) en una cámara rectangular que permite el movimiento de placa refractiva y moderar la luz detectada por los sensores (ver Figuras 3.19) y, el circuito integrado para el manejo en microcontrolador en las Figuras 3.20, 3.21.

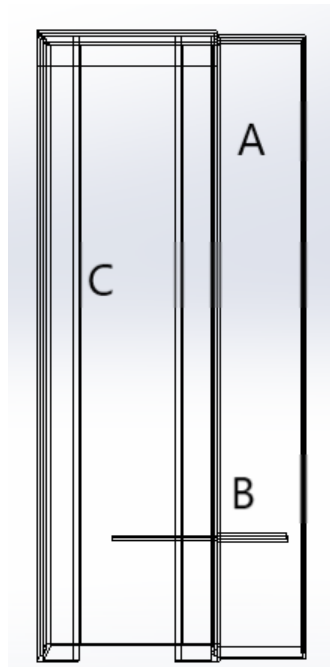


Figura 3.19. Caja de aluminio que contiene la muestra (vista frontal) C, cámara de adecuación de control de distancia A, placa refractiva de medición de distancia B. Figura creada en Solid Works 2018.

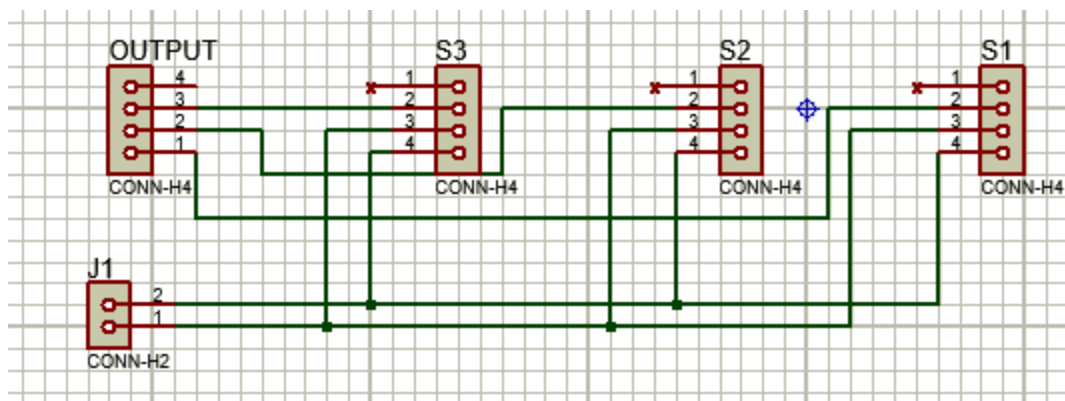


Figura 3.20. Diagrama eléctrico de las entradas y salidas de los sensores infrarrojos de distancia.

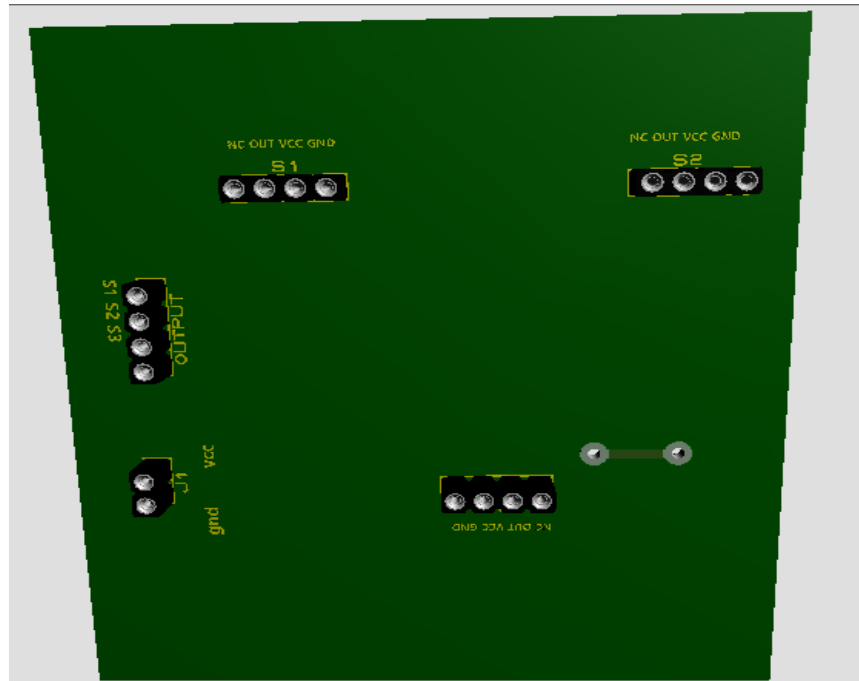


Figura 3.21 Figura 3D de la placa fenólica de control de la distancia

### 3.5 Programación del mecano-calorímetro

A continuación, se presentan las configuraciones para el mecano-calorímetro utilizado en la caracterización de los hules. Las características generales para el calorímetro son:

- El sistema de control de temperatura del entorno, dos ventiladores 12 vcc uno de extracción de aire (enfriamiento) y otro conectado a un sistema de calefacción de tipo pistola para poder calentar el medio.
- El control de temperatura de la muestra.
- El control de la distancia.
- La elongación de la película, la cual no fue programada pues se contó con un dinamómetro para estos fines.
- Una fuente de 12 vcc, para ayudar al microcontrolador a soportar las demandas de energía del circuito.
- Debido a la experimentación se emplearon polímeros: PDMS Y EP

- La temperatura máxima a la cual puede operar el instrumento dependerá de las propiedades del hule a estudiar, pero no deberá sobre pasar los 65°C, que es lo que el sistema de calentamiento permite alcanzar y nunca por debajo de la temperatura ambiente puesto que el sistema que de enfriamiento solo es de extracción de aire para ventilación.

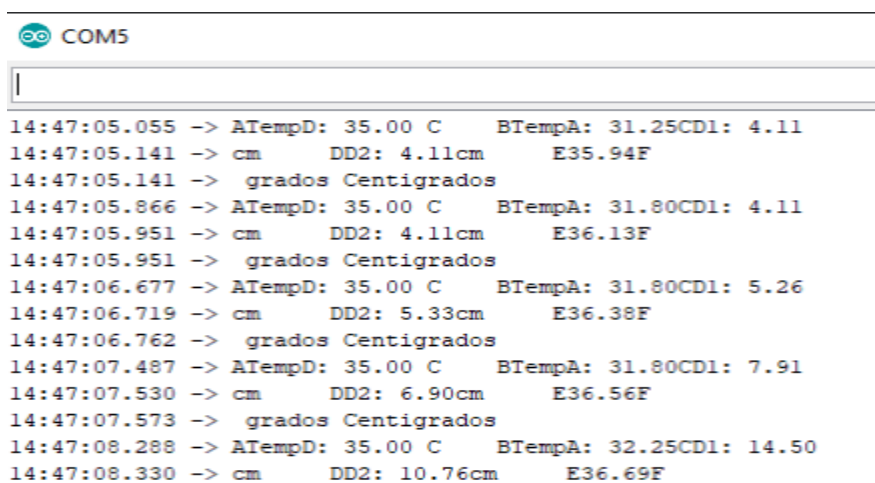
### 3.5.1 Configuraciones generales

Se configurarán las temperaturas deseadas en el entorno de la muestra, para permitir que el sistema siempre se encuentre con variaciones de  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ . Esta acción se realiza directamente en el programa global, sin ninguna otra configuración para poder iniciar el programa.

Debido a la naturaleza del mecano-calorímetro, en la programación solo debe configurarse la temperatura deseada del entorno y registrar los datos en un archivo Matlab, puesto que el puerto serial del microcontrolador, tiene memoria pequeña y desecha los datos rápidamente.

### 3.5.3 Lectura de datos

Una vez concluido el proceso de medición el equipo obtendrá datos que podrán ser obtenidos en tiempo real, en una ventana (ver Figura 3.22).



```

COM5
14:47:05.055 -> ATempD: 35.00 C    BTempA: 31.25CD1: 4.11
14:47:05.141 -> cm      DD2: 4.11cm    E35.94F
14:47:05.141 -> grados Centigrados
14:47:05.866 -> ATempD: 35.00 C    BTempA: 31.80CD1: 4.11
14:47:05.951 -> cm      DD2: 4.11cm    E36.13F
14:47:05.951 -> grados Centigrados
14:47:06.677 -> ATempD: 35.00 C    BTempA: 31.80CD1: 5.26
14:47:06.719 -> cm      DD2: 5.33cm    E36.38F
14:47:06.762 -> grados Centigrados
14:47:07.487 -> ATempD: 35.00 C    BTempA: 31.80CD1: 7.91
14:47:07.530 -> cm      DD2: 6.90cm    E36.56F
14:47:07.573 -> grados Centigrados
14:47:08.288 -> ATempD: 35.00 C    BTempA: 32.25CD1: 14.50
14:47:08.330 -> cm      DD2: 10.76cm   E36.69F

```

Figura 3.22 Ventana de seguimiento de datos.

### 3.6 Efecto mecano-calórico para obtención de las curvas disipativas o no disipativas.

Para validar el funcionamiento del nuevo calorímetro dos muestras de PDMS y E-P se probaron. Para ello tiras de 1 cm de ancho, espesor de 1mm y largo de 4 cm se colocaron en el triángulo de metal, sujetas por sus extremos inferiores con una pieza de metal, la cual por medio de un hilo elongó la muestra con dos pesos que generan una fuerza de 5N. Posteriormente se colocó el capelo de acrílico. La temperatura del entorno se mantuvo  $25^{\circ}\text{C} \pm 0.2^{\circ}\text{C}$  para ambos casos. La deformación de los materiales se realizó súbitamente a una longitud de  $20\text{ cm} \pm 2\text{ cm}$ . Se llevaron a cabo tres deformaciones súbitas para cada material dejando los pesos suspendidos paralelos al mástil. Los datos del proceso se obtuvieron mediante Matlab y se registraron en un archivo en Excel.

Los resultados de la temperatura en función del tiempo de las tres deformaciones para el PDMS se presentan en la Figura 3.23. Se observa que el primer proceso de elongación se llevó a cabo aproximadamente después de 10 s y un incremento de la temperatura que dura entre 3 y 5 s. La estabilidad térmica se alcanza en aproximadamente 7 s y retira la tensión. De esta forma la muestra se contrae también, de manera súbita, lo que causa una disminución de su temperatura. Sin embargo, se observa que el PDMS no regresa a la temperatura inicial del proceso. Este comportamiento también se presenta para las otras dos elongaciones, observándose que en la última medida, la temperatura final de la muestra alcanza los  $26.4^{\circ}\text{C}$ , para una  $\lambda_{\text{PDMS}}=5.3$ , la cual se calculó con la Ecuación 17. Este comportamiento es similar a lo reportado por el Prof. Matsuo cuando midió las cintas de PDMS ( $\lambda_{\text{PDMS}}=2.63$   $T=30^{\circ}\text{C}$ ) en su instrumento, y fue atribuido a un comportamiento de un material disipativo. Esto es, que convierte la energía mecánica en energía térmica. Esto se observa cuando la muestra tiene una acumulación de energía que se refleja en el aumento de la temperatura final del material después de cada la elongación, considerando entonces el proceso como irreversible<sup>62</sup>. También se observa, que el comportamiento del PDMS es ascendente de manera escalonada, donde para el tercer pico se observa un incremento mayor de la temperatura comparada con los otros dos, pero es aproximadamente el mismo para la disminución de temperatura de los tres. Este comportamiento es atribuido a la histéresis de largo plazo en el material, además que se presenta el mismo comportamiento para hules naturales, de nitrilo y butadieno<sup>61</sup> y está relacionado con los procesos reversibles.

Por otro lado, los resultados de las deformaciones para el E-P se muestran en la Figura 3.24. Del mismo modo se observa que la primera elongación se realiza en un tiempo de 10s observándose también, un incremento de la temperatura que dura entre 4 y 6 s y un tiempo de estabilidad de 7 s. Se elimina la tensión, causando una disminución de la temperatura, regresando a su valor inicial. Este comportamiento se repite para las otras dos

deformaciones para un valor  $\lambda_{E-P}=5.9$ . Esta tendencia también es similar a lo obtenido en las muestras de E-P reportadas por el Prof. Matsuo ( $\lambda_{E-P}=3.49$  T=30°C) al cual se le asignó un proceso no disipativo. Referido a que el material transforma la energía mecánica a calor y viceversa, pero no acumula energía tanto al inicio como al fin de la deformación y es por lo tanto un proceso reversible<sup>62</sup>. En este caso se observa una deformación más lenta comparada con el PDMS, para lo cual es probable que se deba a la extensión  $\lambda$  o al intervalo de deformación<sup>61</sup>. Si se comparan los materiales, la tendencia es diferente durante las deformaciones, pero en los dos materiales se observa que sus deformaciones lineales son adiabáticas puesto que la energía se comporta como una cantidad conservativa.

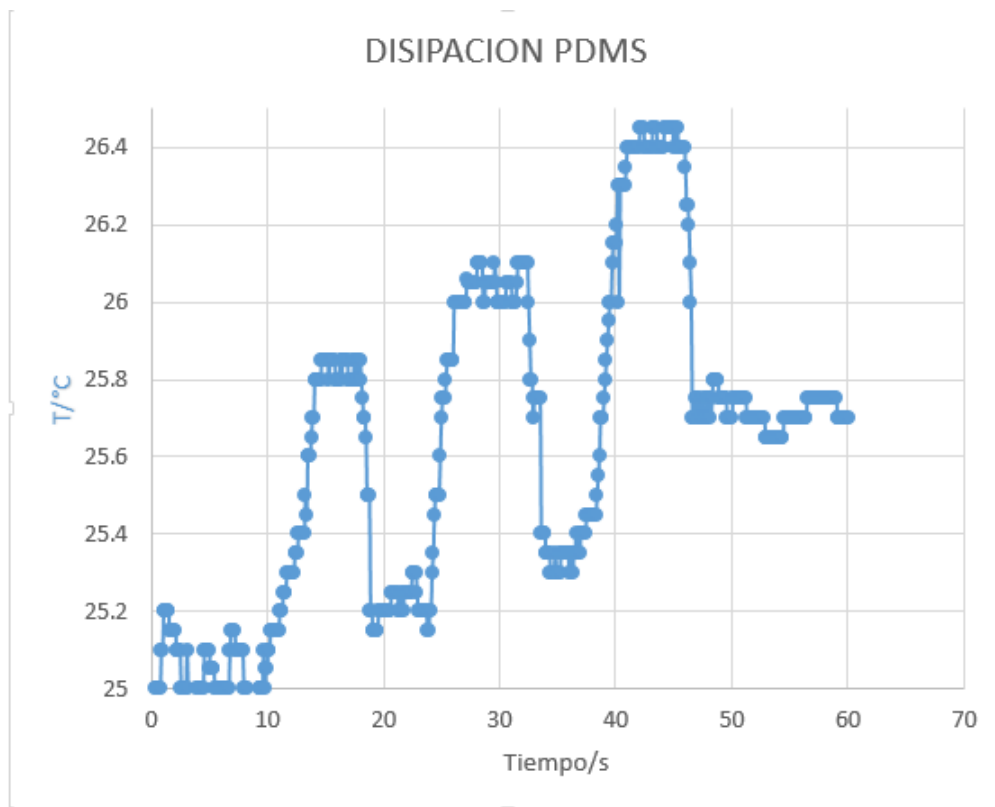


Figura 3.23 Temperatura del PDMS en deformación



### DISIPACION E-P

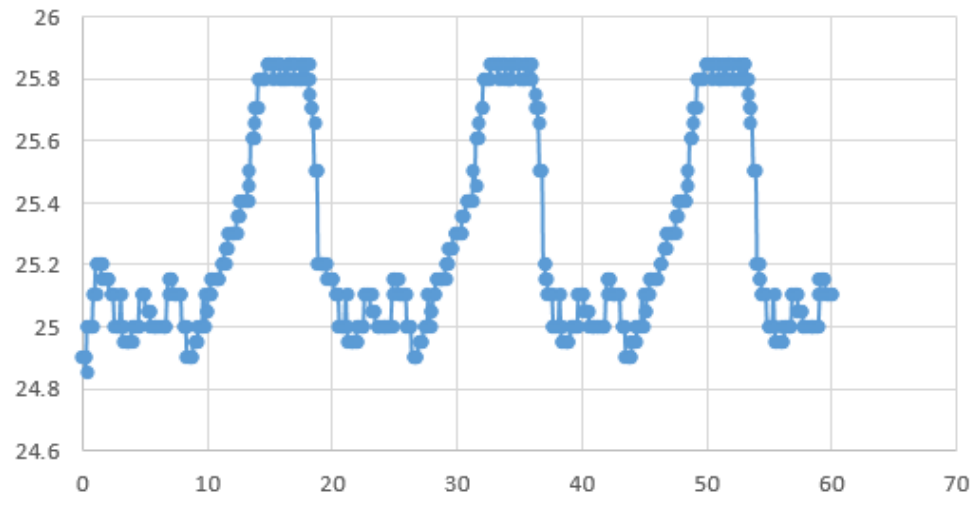


Figura 3.24 Temperatura de E-P en deformación

## CONCLUSIONES

Se construyó un mecano-calorímetro automatizado, basado en el calorímetro construido por el Prof. Matsuo.

Se mejoraron varias características del instrumento original:

- Se colocó un capelo de acrílico que facilita la operación del mismo, puesto que permite ver la experimentación además que amortigua la disipación de calor.
- La lectura de los datos ofrece directamente los valores de temperatura en °C que se requieren para obtener las gráficas disipativas.
- El sistema de ventilación y calefacción opera automáticamente cuando los sensores DHT22, de la caja de aluminio toman lecturas de la temperatura del entorno por debajo o por encima de la temperatura deseada, siempre y cuando esta sea superior a la ambiental.
- El sensor de temperatura de la película DS18B20 registra las medidas directas del cambio de temperatura de la muestra, teniendo datos similares a los obtenidos por el Prof. Matsuo.

El instrumento se validó con:  $\lambda_{\text{PDMS}}=5.3$  y  $\lambda_{\text{E-P}}=5.9$  utilizando las películas de PDMS y E-P. Los resultados demostraron que el PDMS es un polímero disipativo cuya deformación es un proceso irreversible y que consume la energía mecánica.

Además de que el E-P es un polímero sin disipación cuya deformación es un proceso reversible que conserva la energía,

El método propuesto en este trabajo, logra reproducir las tendencias de ambos hules.

## RECOMENDACIONES

Este trabajo tuvo como objetivo automatizar las variables controladas del calorímetro del Profr. Matsuo, sin embargo genera nuevas ideas y abre la puerta a futuras líneas de investigación.

En relación con el procedimiento de automatización descrito, puede ser interesante un nuevo sistema automático que permita por medio de un motor emular la fuerza ejercida por las pesas en las elongaciones lineales de tal manera que se obtenga la simulación del peso ejercido por medio de la fuerza del motor y del mismo modo controlarla con el software Arduino IDE.

Otra posible e interesante línea de trabajo consiste en desarrollar un programa que permita por medio de Matlab al usuario obtener resultados, sin que el software Arduino funja como intermediario.

Respecto a la obtención de datos, la descripción en esta tesis engloba solo la obtención de curvas disipativas o no disipativas de los cauchos. Es interesante desarrollar más el programa para la obtención de la entropía de elongación en PDMS y E-P.

Otra línea de desarrollo consiste en estudiar más profundamente las propiedades del PDMS y E-P con cambios en la temperatura del entorno y/o extenderse para entender las propiedades de otro tipo de cauchos

Puede ser de gran utilidad extender los propósitos del calorímetro hacia otro tipo de polímeros por ejemplo adhesivos sensibles a presión debido a la similitud con los procedimientos que existen en la industria como en laboratorios para su caracterización.

## REFERENCIAS

1. Greiner, W., Neise, L. & Stöcker, H. Desarrollo Histórico De La Teoría Del Calor. *Noviembre 2018* 1–4 <http://www.fis.cinvestav.mx/~jmendez/Historia.pdf>.
2. Carolina, P. & Vallejo, C. Estudio cualitativo de la termodinámica: una aproximación al concepto de entropía. (Universidad Nacional de Colombia Facultad, 2013).
3. Hernández González, M. & Prieto Pérez, J. L. *Historia de la ciencia Vol. II.* (2007).
4. Xu, F. & Goswami, D. Y. Thermodynamic properties of ammonia-water mixtures for power-cycle applications. *Energy* **24**, 525–536 (1999).
5. Termofísica, L. De, Ourense, F. D. C. De & Vigo, U. De. CALORIMETRÍA Y ANÁLISIS TÉRMICO Luis Romani Martínez Laboratorio de Termofísica, Facultad de Ciencias de Ourense, Universidad de Vigo. *Universo* 1–11 <https://es.calameo.com/books/0019465187996f0d45c0b> (1981).
6. Garcia Colín, L. *De la máquina de vapor al cero absoluto (Calor y entropía).* (Fondo de cultura economica, 2003).
7. MORALES, S. B. S. D. M. E. Efecto de la enseñanza de las ciencias basada en la indagación (ECBI), en el aprendizaje de los conceptos de calor y temperatura en dos colegios de la ciudad de Barranquilla. *Journal of Chemical Information and Modeling* vol. 53 (UNIVERSIDAD DEL NORTE INSTITUTO DE ESTUDIOS SUPERIORES EN EDUCACIÓN MAESTRÍA, 2019).
8. Camelo Bustos, F. & Rodríguez Sotelo, S. Una revisión histórica del concepto de calor: algunas implicaciones para su aprendizaje. *Tecné, episteme y didaxis Rev. la Fac. Cienc. y Tecnol.* **1**, 67–77 (2008).
9. Haseli, Y. Fundamental concepts. *Entropy Anal. Therm. Eng. Syst.* 1–11 (2020) doi:10.1016/b978-0-12-819168-2.00001-5.

10. Martínez, I. Historia de la Termodinámica. 1–11 (1964).
11. Güémez, J. *Teoría del calórico*. (2003).
12. Martínez I. Apéndice 1 Historia de la Termodinámica. in *Termdinamica Básica* (1994).
13. Physics, F. *Fundamentals of physics: mechanics, relativity, and thermodynamics*. *Choice Reviews Online* vol. 51 (2014).
14. Eli González D, J. E., Lira Cortés, L. & Sánchez Rodríguez, Á. Calorimetría Adiabática Y Sus Aplicaciones. in *Simposio de Metrología* (eds. González D., J. E. E., Lira Cortés, L. & Sánchez Rodríguez, Á.) 7 (2010).
15. Kondepudi, D. & Prigogine, I. Modern Thermodynamics From Heat Engines to Dissipative Structures British Library Cataloguing in Publication Data. (1998).
16. Heal, G. R., Laye, P. G., Price, D. M., Warrington, S. B. & Wilson, R. J. *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*. (Royal Society of Chemistry, 2002).
17. Flammersheim, H. J., Höhne, G. W. H. & Hemminger, W. F. *Differential Scanning Calorimetry*. (Springer, 2003). doi:10.1007/978-3-662-06710-9.
18. Guayaquil, U. de. calorimetría. *Calorimetria 1*  
<http://biofisicaugmedicina2015.blogspot.com/2015/08/calorimetria.html> (2019).
19. METTLER TOLEDO. Transferencia de procesos a las fábricas de forma segura y económica Herramientas de monitoreo, desarrollo de procesos y estudios de seguridad de procesos.  
[https://www.mt.com/mx/es/home/products/L1\\_AutochemProducts/Reaction-Calorimeters-RC1-HFCal.html#custom5](https://www.mt.com/mx/es/home/products/L1_AutochemProducts/Reaction-Calorimeters-RC1-HFCal.html#custom5) (2019).
20. Ali Elkordy, A. *Applications of Different Scanning Calorimetry to the characterization. Applications of Calorimetry in a Wide Context – Differential Scanning Calorimetry, Isothermal Titration Calorimetry and Microcalorimetry* (InTech, 2013).

21. Stockhause, S. & Fischer, M. Calorimetry Praktikum, Physikalisch-chemisches. *Physikalisch-chemisches Praktikum I* 1–19 <https://www.chem.uzh.ch/de/study/download/year2/che211.html> (2016).
22. Gaisford, S. & O'Neill, M. A. A. Pharmaceutical isothermal calorimetry. *Pharm. Isothermal Calorim.* 1–365 (2006) doi:10.1201/9781420004779.
23. Rodriguez, J. A. Introducción a la termodinámica con algunas aplicaciones de ingeniería. 723 (1990).
24. Malvern, P. Calorimetría de titulación isotérmica (ITC). 2019 <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/technology/microcalorimetry/isothermal-titration-calorimetry>.
25. Parr. 6400 Automatic Isoperibol Calorimeter. <https://www.parrinst.com/products/oxygen-bomb-calorimeters/6400-automatic-isoperibol-calorimeter/> (2019).
26. IKA. BOMBA CALORIMÉTRICA ISOPERIBOLICA / DE OXÍGENO / ADIABÁTICA. <https://www.directindustry.es/prod/ika/product-28268-2000163.html> (2019).
27. Zielenkiewicz, W. & Margas, E. *Theory of Calorimetry vol ii.* (Kluwer Academic, 2002).
28. Truesdell, C. *The tragicomical history of thermodynamics. Journal of Chemical Information and Modeling* vol. 53 (Springer-Verlag, 1980).
29. Privalov, P. L. *MICROCALORIMETRY OF MACROMOLECULES: The physical basis of biological structures.* (WILEY, 2012).
30. Privalov, G., Kavina, V., Freire, E. & Privalov, P. L. Precise scanning calorimeter for studying thermal properties of biological macromolecules in dilute solution. *Anal. Biochem.* **232**, 79–85 (1995).
31. Olofsson, G. & Wadso, I. Design and testing of a calorimeter for measurements on electrochemical reactions with gas evolution. 95–104 (1991).

32. Randzio, S. L. SCANNING CALORIMETERS CONTROLLED BY AN INDEPENDENT THERMODYNAMIC VARIABLE: DEFINITIONS AND SOME METROLOGICAL PROBLEMS. *Thermochim. Acta*, **89 Acta 89**, 215–241 (1985).
33. Randzio, S. L. Scanning Transit io. *Chem. Soc. Rev.* 51–59 (1996).
34. Randzio, S. L. Scanning transitiometry and its applications. *J. Therm. Anal. Calorim.* **89**, 51–59 (2007).
35. Randzio, S. L. & Grolier, J. P. E. Supercritical Transitiometry of Polymers. *Anal. Chem.* **70**, 2327–2330 (1998).
36. Coxam, J.-Y., Quint, J. R. & Grolier, J. P. E. *Modification of a C-80 Setaram calorimeter for measuring heat capacities of liquids at temperatures up to 548 K and pressures up to 20 M Pa.* (1991) doi:10.1007/978-1-4612-4450-9\_1.
37. Hoyos, B. A. & Mejía, M. C. *Fundamentos de Termodinámica Clásica. Universidad Nacional De Colombia* (Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas Departamento de Procesos Quimicos, 1995).
38. Thess, A. *The entropy Principle Thermodynamics for the unsatisfied.* (SPRINGER, 2011).
39. Ben-Naim, A. *Discover Entropy and the Second Law of Thermodynamics A playful way of discovering a law of nature.* (World Scientific, 2010).
40. Dudko, O. K. Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity. *J. Stat. Phys.* **126**, 429–430 (2007).
41. Zemansky, M. W. & Dittman, R. D. *Heat and Thermodynamics.* (1997).
42. Young, H. D. & Freedman, R. A. *FÍSICA UNIVERSITARIA.* vol. 1 (Adisson-Wesley, 2009).
43. Garrido, C. J. Ecuaciones de Estado. in vol. 12 1–13 (2013).

44. Koks, D. *Microstates, Entropy and Quanta*. *Microstates, Entropy and Quanta* (2018). doi:10.1007/978-3-030-02429-1.
45. Skerka, R. F. *Thermal Physics Thermodynamics and Statistical Mechanics for Scientists and Engineers*. *Journal of Chemical Information and Modeling* (2015). doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
46. Ansermet, J.-P. & Brechet, S. D. *Principles of Thermodynamics*. *Principles of Thermodynamics* (CAMBRIDGE UNIVERSITY PRESS, 2019). doi:10.1017/9781108620932.
47. Müller, I. *History of thermodynamics*. Müller, Ingo (Springer, 2006). doi:10.1007/3-540-32380-5\_21.
48. Sanjeev, C. *Energy, Entropy and Engines an introduction to thermodynamics*. (WILEY, 2016).
49. La Investigación del Grupo Especializado de Termodinámica de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química. *Encuentro Inter-bienal del Grupo Especializado de Termodinámica (GET) de las Reales Sociedades Españolas de Física y de Química*. 329 (2006).
50. GOLDSTEIN, M. & GLODSTEIN, I. F. Engines and Refrigerators: The second Law. in *THE REFRIGERATOR AND THE UNIVERSE: UNDERSTANDING THE LAWS OF ENERGY* 20 (Harvard University Press, 1995).
51. Atkins, P. *The laws of Thermodynamics: A very short introduction*. (Oxford University Press, 2010).
52. Ben-Naim, A. *Entropy Demystified The second law reduced to plain common sense*. *Entropy Demystified* (World Scientific, 2016). doi:10.1142/9987.
53. Haseli, Y. Teaching entropy. *Entropy Anal. Therm. Eng. Syst.* 29–43 (2020) doi:10.1016/b978-0-12-819168-2.00003-9.
54. Aoki, I. Entropy Principle in the Universe. in *Entropy Principle for the Development of Complex Biotic Systems* 99–100 (2012). doi:10.1016/b978-0-12-391493-4.00010-x.



55. Deschênes, L. & Lyklema, J. Entropy studies in interface science: An ageless tool. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **44**, 220–224 (2019).
56. Rathakrishnan, E. *High enthalpy gas dynamics*. (WILEY, 2015).
57. Wilhelm, E. & Letcher, T. M. *Enthalpy and Internal Energy. Enthalpy and Internal Energy* (Royal Society of Chemistry, 2018). doi:10.1039/9781788010214.
58. Baluja, S., Matsuo, T. & Tamura, K. Excess enthalpies and excess heat capacities of binary mixtures of (cyclohexanone, or 2-butanone, or 1, 4-dioxane + 1, 2-dimethoxyethane) and (1, 4-dioxane + 1, 2-dimethoxyethane) at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 1545–1553 (2001).
59. Matsuo, T., Inaba, A., Yamamuro, O., Hashimoto, M. & Sotani, N. Rubber elasticity in the introductory thermodynamics course. *J. Therm. Anal. Calorim.* **69**, 1015–1020 (2002).
60. Sakata, A., Suzuki, N., Higashiura, Y., Matsuo, T. & Sato, T. Measurement of the mechanocaloric effect in rubber. *J. Therm. Anal. Calorim.* **113**, 1555–1563 (2013).
61. Matsuo, T., Azuma, N. & Campus, T. Rubber Elasticity in Thermodynamics Courses. **43**, 1–10 (2016).
62. Matsuo, T., Azuma, N., Toriyama, Y. & Yoshioka, T. Mechanocaloric properties of poly(dimethylsiloxane) and ethylene-propylene rubbers. *J. Therm. Anal. Calorim.* **123**, 1817–1824 (2016).

## ANEXOS

### Control de Temperatura del entorno Arduino IDE

```
#include <DHT.h>

#include <DHT_U.h>

#include <DHT.h>

#include <DHT_U.h>

// Example testing sketch for various DHT humidity/temperature sensors

// Written by ladyada, public domain

#include "DHT.h"

#define DHTPIN1 7

#define DHTPIN2 8

// what digital pin we're connected to

// Uncomment whatever type you're using!

// #define DHTTYPE DHT11 // DHT 11

#define DHTTYPE DHT22 // DHT 22 (AM2302), AM2321

// #define DHTTYPE DHT21 // DHT 21 (AM2301)

// Connect pin 1 (on the left) of the sensor to +5V

// NOTE: If using a board with 3.3V logic like an Arduino Due connect pin 1

// to 3.3V instead of 5V!

// Connect pin 2 of the sensor to whatever your DHTPIN is
```

```

// Connect pin 4 (on the right) of the sensor to GROUND

// Connect a 10K resistor from pin 2 (data) to pin 1 (power) of the sensor

// Initialize DHT sensor.

// Note that older versions of this library took an optional third parameter to
// tweak the timings for faster processors. This parameter is no longer needed
// as the current DHT reading algorithm adjusts itself to work on faster procs.

DHT dht1(DHTPIN1, DHTTYPE);

DHT dht2(DHTPIN2, DHTTYPE);

void setup() {

  Serial.begin(9600);

  Serial.println("DHTxx test!");

  dht1.begin();

  dht2.begin();

}

void loop() {

  // Wait a few seconds between measurements.

  delay(2000);

  // Reading temperature or humidity takes about 250 milliseconds!

  // Sensor readings may also be up to 2 seconds 'old' (its a very slow sensor)

  float h1 = dht1.readHumidity();

```

```

float h2 = dht2.readHumidity();

// Read temperature as Celsius (the default)

float t1 = dht1.readTemperature();

float t2 = dht2.readTemperature();

// Read temperature as Fahrenheit (isFahrenheit = true)

float f1 = dht1.readTemperature(true);

float f2 = dht2.readTemperature(true);

if (isnan(h1) || isnan(t1) || isnan(f1) || isnan(h2) || isnan(t2) || isnan(f1)){

  Serial.println("Failed to read from DHT sensor!");

  return;

}

// Compute heat index in Fahrenheit (the default)

float hif1 = dht1.computeHeatIndex(f1, h1);

float hif2 = dht2.computeHeatIndex(f2, h2);

// Compute heat index in Celsius (isFahreheit = false)

float hic1 = dht1.computeHeatIndex(t1, h1, false);

float hic2 = dht2.computeHeatIndex(t2, h2, false);

Serial.print("Humidity1: ");

Serial.print(h1);

Serial.print("%\t");

```

```
Serial.print("Humidity2: ");  
  
Serial.print(h2);  
  
Serial.print("%\t");  
  
Serial.print("Temperature1: ");  
  
Serial.print(t1);  
  
Serial.print(" *C ");  
  
Serial.print(f1);  
  
Serial.print(" *F\t");  
  
Serial.print("Temperature2: ");  
  
Serial.print(t2);  
  
Serial.print(" *C ");  
  
Serial.print(f2);  
  
Serial.print(" *F\t");  
  
Serial.print("Heat index1: ");  
  
Serial.print(hic1);  
  
Serial.print(" *C ");  
  
Serial.print(hif1);  
  
Serial.println(" *F");  
  
Serial.print("Heat index2: ");  
  
Serial.print(hic2);
```

```
Serial.print(" *C ");  
  
Serial.print(hif2);  
  
Serial.println(" *F");  
  
}
```

## Control de la temperatura de la Muestra Arduino IDE

```
#include <OneWire.h>  
  
#include <DallasTemperature.h>  
  
//Declaramos el pin donde se conectará el cable DATA del sensor  
  
#define Pin A4  
  
//Declaramos el pin como bus para la comunicación OneWire  
  
OneWire ourWire(Pin);  
  
//Iniciamos 1 instancia de la librería DallasTemperature  
  
DallasTemperature sensors(&ourWire);  
  
//Esta funcion se ejecuta una sola vez cuando se inicia el Arduino  
  
void setup() {  
  
//Iniciamos la comunicacion serial  
  
Serial.begin(9600);  
  
//Iniciamos el sensor  
  
sensors.begin();  
  
//Pequeña pausa
```

```
delay(1000);

}

//Esta funcion se ejecuta continuamente en bucle

void loop() {

//Enviamos una petición al sensor para que nos devuelva la temperatura

sensors.requestTemperatures();

//Se lee e imprime la temperatura en grados Celsius en el monitor serie

Serial.print(sensors.getTempCByIndex(0));

Serial.println(" grados Centigrados");

//Se lee e imprime la temperatura en grados Farenheith en el monitor serie

Serial.print(sensors.getTempFByIndex(0)); //Se lee e imprime la temperatura en grados Fahrenheit

Serial.println(" grados Fahrenheit");

//Pequeña pausa de 1 segundo antes de la próxima lectura

delay(1000);

}
```

## Control de la distancia Arduino IDE

```
#include <Average.h>

Average<float>ave(100);

void setup() {

  // Comunicación serial a 9600 baudios

  Serial.begin(9600);

  pinMode(13, OUTPUT);

}

void loop() {

  int Sensor1=analogRead(A0);

  int Sensor2=analogRead(A1);

  int Sensor3=analogRead(A2);

  long tiempo=millis(); //tiempo antes de iniciar la lectura

  float D_cm1=distancia(10000,Sensor1); //lectura de distancia

  float D_cm2=distancia(10000,Sensor2); //lectura de distancia

  float D_cm3=distancia(10000,Sensor3); //lectura de distancia

  tiempo=millis()-tiempo; //milisegundos que duró la lectura

  for (int i = 0; i < 100; i++)

  {
```



```
int num = Sensor2;

ave.push(num);

}

int D_cm11;

int i=0;

while(i<=10)

{

if(D_cm1!=D_cm1)

i--;

if(D_cm1==D_cm1)

{

i++;

D_cm11=D_cm1;

}

}

Serial.print("Sensor1: ");

Serial.print(ave.mode());

Serial.print(" ");

Serial.print(D_cm2);

Serial.print(" cm ");
```

```
Serial.print("Sensor 2:");
```

```
Serial.print(ave.mode());
```

```
Serial.print(" ");
```

```
Serial.print(D_cm2);
```

```
Serial.print(" cm");
```

```
Serial.print("Sensor 3:");
```

```
Serial.print(ave.mode());
```

```
Serial.print(" ");
```

```
Serial.print(D_cm3);
```

```
Serial.println(" cm");
```

```
// Serial.print(D_cm2);
```

```
//Serial.print(" cm");
```

```
//Serial.print(D_cm3);
```

```
//Serial.println(" cm");
```

```
delay(200);
```

```
}
```

```
float distancia(int n,int Sensor)
```

```
{
```

```
long suma=0;
```

```
for(int i=0;i<n;i++)
```

```
{  
  
    suma+=Sensor;  
  
}  
  
float adc=suma/n;  
  
double distancia_cm=(221158.4065*(pow(adc,-1.5399)));  
  
return(distancia_cm);  
  
}
```

## Programa Compilado

```
#include <LiquidCrystal.h>  
  
#include <Wire.h>  
  
#include <OneWire.h>  
  
#include <DallasTemperature.h>  
  
#include <DHT.h>  
  
float distancia(int n,int Sensor);  
  
#define COLS 16  
  
#define ROWS 2  
  
#define VELOCIDAD 300  
  
#define Pin 6  
  
#define DHTPIN1 7  
  
#define DHTPIN2 8
```

```
#define DHTTYPE DHT22

#define VentC9

#define Calen 10

#define Regulador A0

#define VentE 13

#define SensorD1

#define SensorD2

#define SensorD3

DHT dht1(DHTPIN1, DHTTYPE);

DHT dht2(DHTPIN2, DHTTYPE);

const int rs = 12, en = 11, d4 = 5, d5 = 4, d6 = 3, d7 = 2;

LiquidCrystal lcd(rs, en, d4, d5, d6, d7);

int recorrer(String texto_fila, int x, int y);

OneWire ourWire(Pin);

DallasTemperature sensors(&ourWire);

float Temp=0;

float TempAmb1=0;

float TempAmb2=0;

float TempA=0;
```

```
float TempReg=0;

float TempInicial=0;

float limSup=0;

float limInf=0;

float TempDeseada=0;

void setup()

{

  pinMode(7,INPUT);

  pinMode(8,INPUT);

  pinMode(9,OUTPUT);

  pinMode(10,OUTPUT);

  pinMode(6,INPUT);

  pinMode(13,OUTPUT);

  pinMode(A0,INPUT);

  pinMode(A1,INPUT);

  pinMode(A2,INPUT);

  sensors.begin();

  dht1.begin();

  dht2.begin();
```

```

lcd.begin(COLS, ROWS);

Serial.begin(9600);

TempAmb1=dht1.readTemperature();

TempAmb2= dht2.readTemperature();

TempInicial=((TempAmb1+TempAmb2)/2);

recorrer("Bienvenido ",0,0);

recorrer("Mecanocalorimetro Lab de Polimeros",0,0);

}

void loop()

{

int Sensor1=analogRead(A0);

int Sensor2=analogRead(A1);

int Sensor3=analogRead(A2);

long tiempo=millis();//tiempo antes de iniciar la lectura

float D_cm1=distancia(25,Sensor1);//lectura de distancia

float D_cm2=distancia(25,Sensor2);//lectura de distancia

float D_cm3=distancia(25,Sensor3);//lectura de distancia

tiempo=millis()-tiempo;//milisegundos que duró la lectura

sensors.requestTemperatures();

Temp= sensors.getTempCByIndex(0);

```

```
TempAmb1=dht1.readTemperature();

TempAmb2=dht2.readTemperature();

TempA=((TempAmb1+TempAmb2)/2);

TempReg=analogRead(Regulador);

//TempDeseada=(TempReg*0.049);

TempDeseada=35;

limInf=TempDeseada-0.2;

limSup=TempDeseada+0.2;

//if(limInf<TempInicial)

//limInf=TempInicial;

lcd.clear();

lcd.setCursor(0, 1);

lcd.print(TempA);

lcd.print(" C");

lcd.setCursor(0, 0);

lcd.print(TempDeseada);

lcd.print(" C");

delay(100);

Serial.print("TempD: ");
```

```
Serial.print(TempDeseada);

Serial.print(" C ");

Serial.print("LimSup: ");

Serial.print(limSup);

Serial.print(" C ");

Serial.print("limInf: ");

Serial.print(limInf);

Serial.print(" C ");

Serial.print("TempA: ");

Serial.print(TempA);

Serial.print(" C ");

Serial.print("Temp1: ");

Serial.print(TempAmb1);

Serial.print(" C ");

Serial.print("Temp2: ");

Serial.print(TempAmb2);

Serial.println(" C ");

Serial.print("D1: ");

Serial.print(D_cm1);

Serial.print("cm ");
```



```
Serial.print("D2: ");60
Serial.print(D_cm2);
Serial.print("cm ");
Serial.print("D3: ");
Serial.print(D_cm3);
Serial.println("cm ");
Serial.print(sensors.getTempCByIndex(0));
Serial.println(" grados Centigrados");
delay(100);
if(TempA<limInf)
{
digitalWrite(Calen,HIGH);
digitalWrite(VentC,HIGH);
}
else
{
digitalWrite(Calen,LOW);
digitalWrite(VentC,LOW);
}
if(TempA>limSup)
```

```

digitalWrite(VentE,HIGH);

else

digitalWrite(VentE,LOW);

if (isnan(TempAmb1) || isnan(TempAmb2))

{

    Serial.println("Error obteniendo los datos del sensor DHT11");

    return;

}

}

int recorrer(String texto_fila,int x,int y)

{

    int tam_texto=texto_fila.length();

    for(int i=1; i<=tam_texto+1; i++)

    {

        String texto = texto_fila.substring(i-1);

        lcd.clear();

        lcd.setCursor(x,y);

        lcd.print(texto);

        delay(VELOCIDAD);

    }

```

```
}  
  
float distancia(int n,int Sensor)  
{  
    long suma=0;  
    for(int i=0;i<n;i++)  
    {  
        suma+=Sensor;  
    }  
    float adc=suma/n;  
    float distancia_cm = (20.9897 * pow(adc, 0.7798))*10;  
    return(distancia_cm);  
}
```