

1.- Temperatura

El *Principio Cero de la Termodinámica* puede escribirse formalmente de la siguiente manera:

Si dos sistemas están por separado en equilibrio térmico con un tercero, entonces están en equilibrio térmico entre sí.

Extendiendo esta idea, puede decirse que los propios sistemas poseen una propiedad física que determina si éstos se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Esta propiedad se denomina *temperatura*.

2.- ¿Qué es un Termómetro?

Para determinar las temperaturas de diferentes sistemas, el procedimiento más sencillo es definir arbitrariamente uno de los sistemas como un indicador del equilibrio térmico entre él y los demás sistemas. El sistema elegido se llama termómetro. Así, un termómetro es un instrumento que mide la temperatura de un sistema en forma cuantitativa.

Por ejemplo, un termómetro clínico de mercurio se coloca bajo la lengua del paciente y se espera que alcance el equilibrio térmico con su boca. Se puede ver cómo el líquido plateado (mercurio) se expande dentro del tubo de vidrio, se lee en la escala del termómetro para saber la temperatura del paciente.

El termómetro debe cumplir con dos características importantes:

- ❖ Debe perturbar mínimamente el estado de los sistemas con los que se ponga en contacto.
- ❖ Debe presentar alguna variable de estado fácilmente medible y que varíe apreciablemente ante un cambio pequeño de la temperatura. Esta propiedad será reconocida como la *propiedad termométrica* del sistema.

Algunos ejemplos de estas propiedades termométricas son:

- el volumen de un líquido en un capilar
- la longitud de una varilla
- la resistencia eléctrica de un alambre
- el volumen de un gas mantenido a presión constante
- la presión de un gas mantenido a volumen constante
- la fuerza electromotriz generada por un termopar

Las propiedades importantes de un termómetro son: **sensibilidad** (la propiedad termométrica debe cambiar de manera apreciable ante un cambio pequeño de la temperatura), **exactitud** en la medición de la propiedad termométrica y **reproductibilidad**. Otra propiedad, a menudo deseable, es la rapidez para alcanzar el equilibrio térmico con otros sistemas.

En muchos termómetros, se puede considerar que su propiedad termométrica varía linealmente con la temperatura, de manera que:

$$t(x)=ax+b.$$

donde x es la propiedad termométrica, la cual cambia con la temperatura t . Las constantes a y b dependen de la sustancia usada y deben ser evaluadas en dos puntos de temperatura específicos sobre la escala, por ejemplo: 0°C para el punto de fusión del agua a 1 atm y 100°C para el punto de ebullición del agua a 1 atm. Un termómetro muy utilizado es el de mercurio. El mercurio es líquido dentro del rango de temperaturas de $-38,9^{\circ}\text{C}$ a $356,7^{\circ}\text{C}$. Como un líquido, el mercurio se expande cuando se calienta. Esta expansión es lineal y puede ser calibrada con bastante precisión.

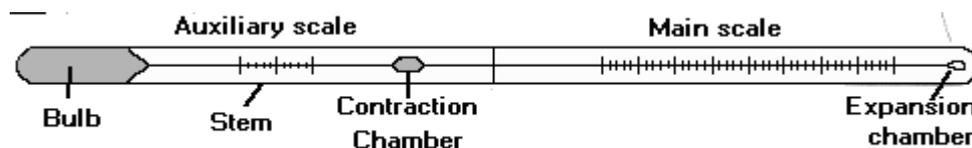


Fig. 1. Esquema de un termómetro de mercurio

El dibujo del termómetro de vidrio de mercurio ilustrado arriba muestra que el mismo posee un bulbo lleno con mercurio (bulb). El mercurio se expande cuando la temperatura aumenta dentro del capilar. Esta expansión se calibra sobre el vidrio del termómetro.

3.- El Desarrollo de Termómetros y Escalas de Temperaturas.

Los primeros equipos usados para medir la temperatura fueron llamados Termoscopios.

Consistían en un bulbo de vidrio con un largo tubo extendido hacia abajo, colocado dentro de un recipiente conteniendo agua con colorante (aunque Galileo en 1610 utilizó vino). Algo del aire contenido dentro del bulbo se expulsa, por lo cual el líquido se eleva a través del tubo para tomar su lugar. Cuando el aire remanente del bulbo se calienta o enfría, el nivel de líquido en el tubo varía debido al cambio de la temperatura del aire. Colocando una escala grabada sobre el tubo, se pueden medir en forma cuantitativa estas fluctuaciones.

El aire dentro del bulbo es el *medio termométrico*, ya que es el medio cuya propiedad cambia con la temperatura.

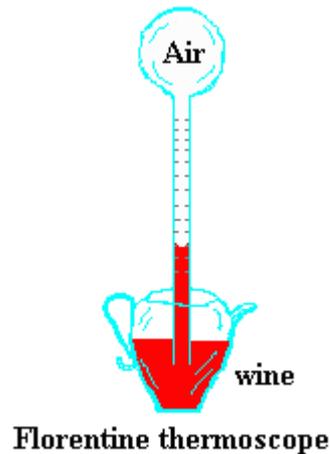


Fig. 2.

En 1641 el primer termómetro sellado que usó líquido en vez de aire como medio termométrico fue desarrollado por Ferdinand II, Gran Duque de Toscana. Su termómetro usó un equipo sellado en vidrio dentro del cual había alcohol, con 50 "grados" marcados sobre el tubo pero no se utilizó un "punto fijo" para el cero de la escala.

Robert Hook, párroco de la Sociedad Real, en 1664 usó un tinte rojo en alcohol. Su escala, para la cual todos los grados representaban un igual incremento de volumen equivalente alrededor de 1/500 partes del volumen del líquido del termómetro, necesitó sólo un punto fijo. Él seleccionó el punto de congelamiento del agua. Hook presentó que un mismo estándar puede ser establecido para termómetros de tamaños diferentes. El termómetro original de Hook quedó reconocido como un estándar del Gresham College y fue usado por la Sociedad Real hasta 1709.

En 1702, el astrónomo Ole Roemer de Copenhagen basó su escala en dos puntos fijos: nieve (o hielo comprimido) y el punto de ebullición del agua, y registró la temperatura diaria en Copenhagen desde 1708 a 1709 con su termómetro.

Fue en 1724 que Gabriel Fahrenheit usó mercurio como líquido termométrico. La expansión térmica del mercurio es amplia y suavemente uniforme, esto permite que no se adhiera al vidrio y permanezca líquido ante un amplio rango de temperaturas. Su apariencia plateada hace que sea fácil de leer. Fahrenheit describió cómo calibró la escala de mercurio de su termómetro de la siguiente manera:

"Colocando el termómetro en una mezcla de sal de amonio o agua salada, hielo y agua, un punto sobre la escala pudo ser encontrado, al cual llamé cero. Un segundo

punto fue obtenido de la misma manera, si la mezcla es usada sin sal, denotando este punto como 30. Un tercer punto designado como 96 fue obtenido colocando el termómetro en la boca para adquirir el calor del cuerpo humano." (D.G Fahrenheit, *Phil. Trans. (London)* 33, 78, 1724).

Sobre esta escala, Fahrenheit midió el punto de ebullición del agua obteniendo 212. Después adjudicó el punto de congelamiento del agua a 32, así que el intervalo entre el punto de congelamiento y ebullición del agua puede ser representado por el número racional 180. Las temperaturas medidas sobre esta escala se designan **grados Fahrenheit (°F)**.

En 1745 Carlos Linneo de Upsala, Suecia, describió una escala en la cual el punto de congelamiento del agua era 100 y el punto de ebullición cero haciendo con esto una escala centígrada. Anders Celsius (1701-1744) usó la escala al revés en la cual cero representó el punto de congelamiento y 100 el punto de ebullición del agua, manteniendo los 100 grados entre los dos puntos. En 1948 el término Grado Centígrado fue reemplazado por el de Grado Celsius.

Las temperaturas medidas sobre una escala centígrada, con el punto de congelamiento del agua como cero, son designadas como **grado Celsius (°C)**.

Para convertir de grado Centígrado a Fahrenheit se debe multiplicar por 1.8 y sumar 32.

$$^{\circ}\text{F}=1.8 \times ^{\circ}\text{C}+32.$$

4.- El termómetro de gas

En 1780, J. A. C. Charles, físico francés, mostró que para un mismo incremento de temperatura a presión constante, todos los gases tienen un muy similar aumento de volumen ya que los coeficientes de expansión térmica de los gases son tales que están muy cerca uno del otro. De manera similar, si se mantiene el volumen constante, la presión de los gases es proporcional a la temperatura. Con esto es posible establecer una escala de temperatura basada en un solo punto fijo en vez de dos, tal como en la Fahrenheit o Celsius. Esto nos lleva a termómetros que usan gas como medio termométrico (termómetros de gas). Éstos son notables por su sensibilidad, exactitud de medición y reproductibilidad. Un esquema de este tipo de termómetros es el que se usa en la figura 3. Se utilizan principalmente en las oficinas de normas y en algunos laboratorios universitarios de investigación. Usualmente son de gran tamaño, voluminosos y lentos en alcanzar el equilibrio térmico.

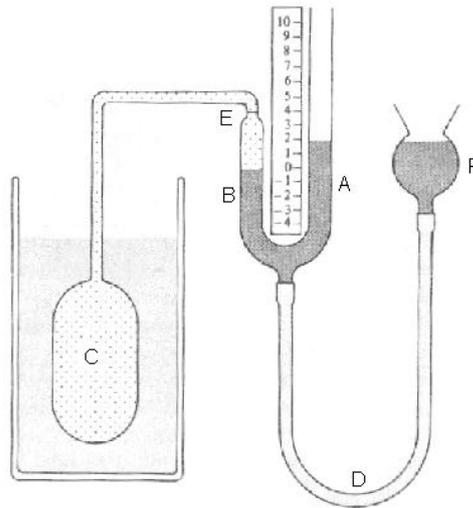


Fig. 3. Termómetro de gas a volumen constante

El gas, ordinariamente helio, está confinado en el bulbo C y la presión que éste ejerce puede medirse con un manómetro de mercurio de rama abierta. A medida que aumenta la temperatura del gas, éste se dilata y obliga al mercurio a bajar en el tubo B y ascender en el tubo A. Los tubos A y B se comunican a través de un tubo de caucho D, con un depósito de mercurio R. Al elevar R el nivel de mercurio en B puede enrasarse con la marca de referencia E. Así el gas se mantiene a volumen constante.

P. Chappuis in 1887 dirigió extensos estudios sobre los termómetros de gas con presión constante o con volumen constante usando hidrógeno, nitrógeno y dióxido de carbono como medios termométricos. Basado en estos resultados, el Comité Internacional de Pesos y Medidas adoptó la escala de hidrógeno a volumen constante tomando como puntos fijos el punto de hielo (0°C) y de vapor (100°C) como escala práctica para la meteorología internacional.

Los experimentos con termómetros de gas han mostrado que la diferencia es muy pequeña en la lectura de temperaturas utilizando diferentes gases y se hace casi nula cuando la presión tiende a cero. Esto permite fijar una escala de temperatura que sea independiente del medio termométrico, si éste es un gas a baja presión. En este caso, todos los gases se comportan como un gas ideal y tienen una relación muy simple entre la presión, temperatura y volumen:

$$pV = (\text{constante})T.$$

Las temperaturas definidas de este modo se denominan *temperaturas empíricas*. Utilizando el segundo principio de la termodinámica (este tema será desarrollado más adelante en el curso) se define la escala de *temperaturas absolutas* que, en la actualidad, se aceptan como medida

fundamental de la temperatura. Se mostrará también que la escala de temperaturas absolutas y las temperaturas empíricas medidas con un termómetro de gas a baja presión, coinciden en todo el intervalo de presión y temperatura en que puede usarse el termómetro de gas. Se debe notar que hay una definición natural del cero en esta escala: es el punto donde la presión del gas ideal se hace cero, por lo tanto la temperatura es cero. En 1933, El Comité Internacional de Pesos y Medidas adoptó como punto fijo el punto triple del agua, (la temperatura a la cual el agua, el hielo y vapor coexisten en equilibrio, a $5,26 \times 10^{-3}$ atm), este valor es 273,16, la unidad de temperatura de esta escala fue llamada Kelvin, por Lord Kelvin (Williams Thompson) 1824-1907, y su símbolo es K (no utiliza grados).

Para convertir de Celsius a Kelvin se suma 273,15:

$$K = ^\circ C + 273,15.$$

La temperatura Termodinámica es la temperatura fundamental, su unidad es el Kelvin, la cual se define como una fracción de 1/273,16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.

Sir William Siemens en 1871 propuso un termómetro cuyo medio termométrico es un conductor metálico cuya resistencia cambia con la temperatura. El platino no se oxida a altas temperaturas y tiene un cambio relativamente uniforme con la temperatura en un amplio rango. El ***termómetro de resistencia de platino*** es ampliamente usado como termómetro termoeléctrico y cubre un rango de temperaturas que va desde -260°C a 1235°C .

5.- Escala Práctica Internacional de Temperaturas

Para vencer las dificultades prácticas que supone la determinación directa de la temperatura termodinámica por termometría de gases, y con objeto de unificar las escalas nacionales existentes en 1927, la 7^a Conferencia General de Pesas y Medidas adoptó una escala internacional de temperaturas. Su objetivo era proporcionar una escala práctica de temperaturas que fuera fácil y exactamente reproducible, y que ofreciese con la máxima aproximación las temperaturas termodinámicas. Esta escala fue revisada en 1948, en 1960 y en 1968. Se la conoce como la *escala práctica internacional de temperaturas de 1968* (IPTS-68).

Esta escala adopta valores asignados a las temperaturas de cierto número de estados de equilibrio reproducibles (puntos fijos o Referencias Primarias) y en instrumentos patrones calibrados a dichas temperaturas. Estas temperaturas de referencia se listan en la siguiente tabla.

Puntos fijos de la IPTS-68	Temperatura (K)	Temperatura (°C)
Punto triple del Hidrógeno	13.81	-259.34
Fase líquido-vapor del Hidrógeno a 25/76 Atmósfera STD.	17.042	-256.108
Punto de ebullición del Hidrógeno	20.28	-252.87
Punto de ebullición del Neón	27.102	-246.048
Punto triple del Oxígeno	54.361	-218.789
Punto de ebullición del Oxígeno	90.188	-182.962
Punto triple del Agua	273.16	0.01
Punto de ebullición del Agua	373.15	100
Punto de fusión del Cinc	692.73	419.58
Punto de fusión de la Plata	1235.08	961.93
Punto de fusión del Oro	1337.58	1064.43

Deben usarse fórmulas adecuadas para interpolar entre las temperaturas de los puntos fijos, que establezcan la relación entre las indicaciones de los instrumentos patrones y los valores de la temperatura práctica internacional.

La escala IPTS-68 no está definida por debajo de una temperatura de 13,8 K. El Comité Internacional de Pesos y Medidas en 1990 fijó los siguientes estándares para temperaturas por debajo de ésta:

- Entre 0,65K y 5,0 K, la temperatura se definió en términos de la presión de vapor (relación de temperaturas del isótopo de Helio).
- Entre 3,0 K y el punto de ebullición del Neón (27,102 K) la temperatura se definió por medio de un termómetro de gas (Helio).

Para temperaturas por encima de 13,8 K:

-Entre el punto triple del hidrógeno (13,81 K) y el punto de fusión de la plata (961,93 °C) la temperatura se determina por medio de termómetros de resistencia de platino. Se utilizan fórmulas específicas para el cálculo de la temperatura práctica internacional a partir de los valores medidos de la resistencia del termómetro dentro de este intervalo, y las constantes de estas fórmulas se determinan midiendo la resistencia en los puntos fijos específicos entre el punto triple del hidrógeno y el punto de fusión del cinc (419,58 °C).

-En el intervalo de 630,74 °C (punto de fusión del antimonio) a 1064,43 °C (punto de fusión del oro), el instrumento patrón es la termocupla de platino y una aleación de platino y 10 % de rodio. La termocupla se calibra midiendo su fem a una temperatura de 630,74 °C, como en el

caso del termómetro de resistencia de platino, y en los puntos de fusión normal de la plata y el oro.

- A temperaturas superiores al punto de fusión del oro ($1064,43\text{ }^{\circ}\text{C}$) la temperatura se determina midiendo el poder emisor de su cuerpo negro y calculando la temperatura a partir de la Ley de Radiación de Planck.