

6 CONCEPTOS BASICOS

energía externa o *mecánica* del cuerpo rígido. El propósito de la mecánica es encontrar relaciones entre las coordenadas de posición y el tiempo que sean consistentes con las leyes del movimiento de Newton.

En termodinámica, sin embargo, la atención se dirige hacia el *interior* de un sistema. Se adopta un criterio macroscópico y se consideran solamente aquellas magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema. Mediante la experimentación se determinan las magnitudes que son necesarias y suficientes para la descripción de tal estado interno. Las magnitudes macroscópicas que están relacionadas con el estado interno de un sistema se denominan *coordenadas termodinámicas*. Tales coordenadas se utilizan para determinar la *energía interna* de un sistema. El objeto de la termodinámica es encontrar entre las coordenadas termodinámicas relaciones generales coherentes con sus principios básicos. Un sistema que puede describirse mediante coordenadas termodinámicas se denomina *sistema termodinámico*. Ejemplos de importantes sistemas termodinámicos en ingeniería son: un gas, tal como el aire; un vapor, tal como el vapor de agua; una mezcla, tal como la de vapor de gasolina y aire; un vapor en contacto con un líquido, tal como el amoníaco líquido y su vapor. La termodinámica química se ocupa de tales sistemas y, además sólidos, láminas superficiales y pilas eléctricas. La termodinámica física abarca, además, sistemas tales como alambres estirados, condensadores eléctricos, termopares y sustancias magnéticas.

1.5. EQUILIBRIO TERMICO

Hemos visto que puede darse una descripción macroscópica de una mezcla gaseosa especificando magnitudes tales como la composición, la masa, la presión y el volumen. La experiencia demuestra que, para una composición dada y una masa constante, son posibles muchos valores distintos de la presión y el volumen. Si se mantiene constante la presión, el volumen puede variar dentro de un amplio intervalo de valores, y viceversa. Dicho de otro modo, la presión y el volumen son coordenadas independientes. Análogamente, la experiencia demuestra que para un alambre de masa constante, la tensión y la longitud son coordenadas independientes, así como en el caso de una lámina superficial, la tensión superficial y la superficie pueden variarse independientemente. Algunos sistemas, tales como una pila eléctrica con dos electrodos distintos y un electrólito que, a primera vista, parecen muy complicados, también pueden describirse solamente mediante dos coordenadas independientes. Por el contrario hay sistemas compuestos, formados por un cierto número de partes homogéneas, que precisan la especificación de dos coordenadas independientes por cada parte homogénea. En el Capítulo 2 se detallarán varios sistemas y sus coordenadas termodinámicas. Por ahora, para simplificar nuestro estudio, trataremos solamente con sistemas de masa y composición constantes, cada uno de los cuales precisa, para su descripción, *únicamente un par* de coordenadas independientes. Esto no

implica pérdida esencial de generalidad y ocasiona una considerable economía de palabras. Cuando nos refiramos a cualquier sistema no especificado utilizaremos los símbolos Y y X para designar un par de coordenadas independientes.

El estado de un sistema en el que Y y X tienen valores definidos, que permanecen constantes mientras no se modifican las condiciones externas, se dice que es un estado de *equilibrio*. La experiencia demuestra que la existencia de un estado de equilibrio en un sistema depende de la proximidad de otros sistemas y de la naturaleza de la pared de separación entre ellos. Las paredes pueden ser adiabáticas o diatérmicas. Si una pared es *adiabática* (véase Figura 1.1a), un estado Y, X del sistema A puede coexistir en equilibrio con un estado Y', X' del sistema B para *cualesquiera* valores posibles de las cuatro magnitudes, siempre que la pared resista los esfuerzos provocados por la diferencia entre ambos conjuntos de coordenadas. Gruesas capas de madera, hormigón, asbesto, fieltro, espuma de poliestireno, etc., constituyen excelentes aproximaciones experimentales de paredes adiabáticas. Si los dos sistemas están separados por una pared *diatérmica* (véase Fig. 1.1b), los valores de Y, X e Y', X' cambiarán espontáneamente hasta que se alcance un estado de equilibrio del conjunto. Entonces se dice que ambos sistemas se encuentran en *equilibrio térmico* entre sí. La pared diatérmica más frecuente es una placa metálica delgada. *El equilibrio térmico es el estado alcanzado por dos (o más) sistemas, caracterizado por valores particulares de las coordenadas de los sistemas después de haber estado en comunicación entre sí a través de una pared diatérmica.*

Imaginemos dos sistemas A y B separados entre sí por una pared adiabática, pero cada uno de ellos en contacto a través de una pared diatérmica con un tercer sistema C , estando todo el conjunto rodeado por una pared adiabática, como se muestra en la Figura 1.2a. La experiencia demuestra que ambos sistemas alcanzarán el equilibrio térmico con el tercero y que no tendrá lugar cambio alguno si, posteriormente, se sustituye la pared adiabática entre A y B por una pared diatérmica (Fig. 1.2b). Si en lugar de

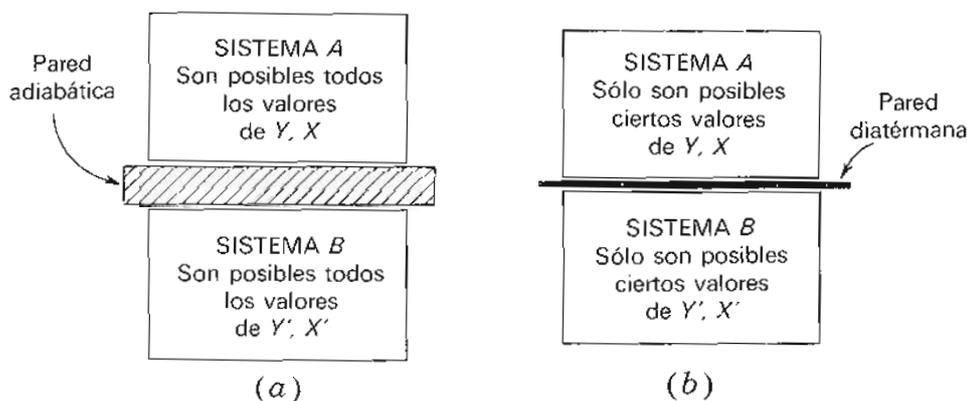


Figura 1.1. Propiedades de las paredes adiabáticas y diatérmicas.

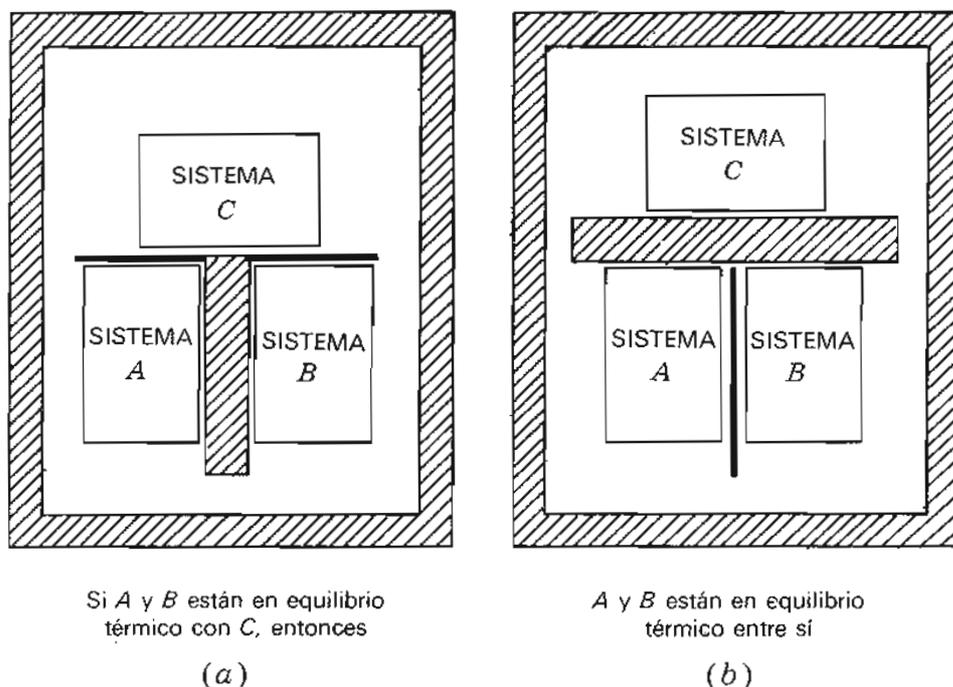


Figura 1.2. Principio cero de la termodinámica. (Las paredes adiabáticas se representan mediante sombreado; las paredes diatérmicas mediante líneas gruesas.)

permitir que los sistemas A y B alcancen el equilibrio con C al mismo tiempo, hacemos que primero se obtenga equilibrio entre A y C y luego entre B y C (siendo el estado del sistema C el mismo en ambos casos), entonces, cuando A y B se comuniquen a través de una pared diatérmica, se verá que están en equilibrio térmico. Utilizaremos la expresión «dos sistemas están en equilibrio térmico» para indicar que los dos sistemas están en estados tales que, si ambos se *pusieran* en contacto a través de una pared diatérmica, el conjunto *estaría* en equilibrio térmico. Estos hechos experimentales pueden enunciarse de la siguiente forma: *Dos sistemas en equilibrio térmico con un tercero están en equilibrio térmico entre sí.* De acuerdo con R. H. Fowler, llamaremos a este postulado el *principio cero de la termodinámica.*

1.6. CONCEPTO DE TEMPERATURA

Consideremos un sistema A en el estado Y_1, X_1 , en equilibrio térmico con un sistema B en el estado Y'_1, X'_1 . Si separamos el sistema A y modificamos su estado, será posible encontrar otro estado Y_2, X_2 , el cual se halle en equilibrio térmico con el estado *inicial* Y'_1, X'_1 del sistema B . La experiencia demuestra que existe un conjunto de estados $Y_1, X_1; Y_2, X_2; Y_3, X_3; \text{etc.}$, cada uno de los cuales se halla en equilibrio térmico con el *mismo* estado Y'_1, X'_1 del sistema B y que, de acuerdo con el principio cero, están en equilibrio térmico entre sí. Supondremos que *todos* estos estados, cuando se representan en un diagrama YX , se sitúan sobre una curva tal como la I de la Figura 1.3, que llamaremos

isoterma. Una isoterma es el lugar de todos los puntos que representan estados en los cuales un sistema se halla en equilibrio térmico con un estado de otro sistema. No se hace hipótesis alguna sobre la continuidad de la isoterma, aunque los experimentos realizados con sistemas sencillos indican normalmente que por lo menos una porción de cada isoterma es una curva continua.

Análogamente, respecto al sistema *B*, encontraremos un conjunto de estados $Y'_1, X'_1; Y'_2, X'_2; \text{etc.}$, todos los cuales se hallan en equilibrio térmico con un estado (Y_1, X_1) del sistema *A* y, por tanto, en equilibrio térmico entre sí. Estos estados se representan en el diagrama $Y'X'$ de la Figura 1.3 y se sitúan sobre la isoterma I' . De acuerdo con el principio cero se deduce que todos los estados sobre la isoterma I del sistema *A* se hallan en equilibrio térmico con todos los estados sobre la isoterma I' del sistema *B*. A las curvas I e I' las denominaremos *isotermas correspondientes* de ambos sistemas.

Si las experiencias descritas anteriormente se repiten con diferentes condiciones iniciales, puede encontrarse otro conjunto de estados del sistema *A* situados sobre la curva II , cada uno de los cuales se halla en equilibrio térmico con cada estado del sistema *B* situado sobre la curva II' . De este modo puede encontrarse una familia de isotermas $I, II, III, \text{etc.}$, del sistema *A* y una familia correspondiente $I', II', III', \text{etc.}$, del sistema *B*. Además, por aplicaciones reiteradas del principio cero, pueden obtenerse isotermas correspondientes de otros sistemas *C, D, \text{etc.}* Todos los estados de las isotermas correspondientes de todos los sistemas tienen algo en común: a saber, que están en equilibrio térmico entre sí. Puede decirse que los sistemas, en estos estados, poseen una propiedad que asegura que se encuentran en equilibrio térmico entre sí. Denominamos *temperatura* a esta propiedad. *La temperatura de un sistema es una propiedad que determina si un sistema se halla o no en equilibrio térmico con otros sistemas.*

Se puede llegar al concepto de temperatura de una forma más concreta. Cuando un sistema *A* con coordenadas Y, X se separa de un sistema *C* con coordenadas Y'', X'' , el acceso al equilibrio térmico viene indicado por

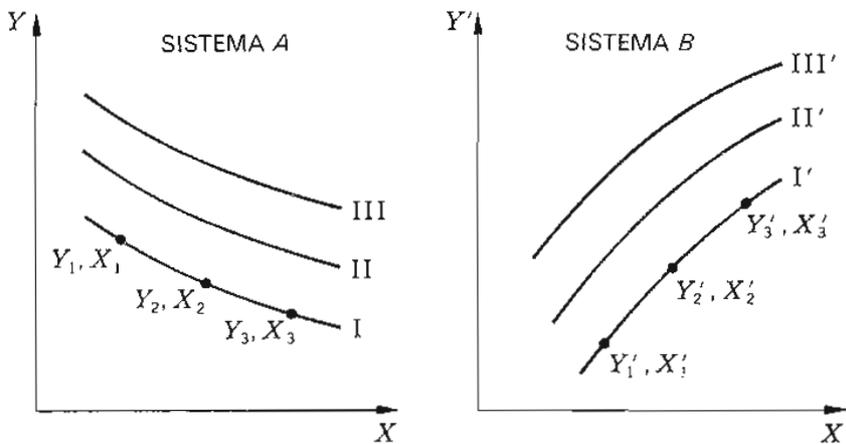


Figura 1.3. Isotermas de dos sistemas diferentes.

10 CONCEPTOS BASICOS

cambios en las cuatro coordenadas. El estado final de equilibrio térmico se designa por medio de una relación entre estas coordenadas, la cual puede escribirse en la forma funcional general

$$f_{AC}(Y, X; Y'', X'') = 0. \quad (1-1)$$

Por ejemplo, si A fuera un gas con coordenadas P (presión) y V (volumen) que siguiese la ley de Boyle, y C un gas similar con coordenadas P'' y V'' , la Ecuación (1-1) sería

$$PV - P''V'' = 0.$$

El equilibrio térmico entre el sistema B , con coordenadas Y' , X' , y el sistema C se designa análogamente mediante la relación

$$f_{BC}(Y', X'; Y'', X'') = 0, \quad (1-2)$$

donde f_{BC} puede ser muy distinta de f_{AC} , pero suponiendo que también es una función sin singularidades.

Supongamos que se despeja Y'' en las Ecuaciones (1-1) y (1-2); entonces

$$Y'' = g_{AC}(Y, X, X''),$$

y

$$Y'' = g_{BC}(Y', X', X''),$$

o sea,

$$g_{AC}(Y, X, X'') = g_{BC}(Y', X', X''). \quad (1-3)$$

Ahora bien, de acuerdo con el principio cero, el equilibrio térmico entre A y C y entre B y C implica equilibrio térmico entre A y B , que se indica mediante una relación entre *las coordenadas de los sistemas A y B únicamente*; así,

$$f_{AB}(Y, X; Y', X') = 0. \quad (1-4)$$

Dado que la Ecuación (1-3) expresa también las dos mismas situaciones de equilibrio, debe coincidir con la Ecuación (1-4): esto es, ha de reducirse a una relación entre $Y, X; Y', X'$ únicamente. Por tanto, la coordenada X'' de la Ecuación (1-3) debe desaparecer, y la ecuación se reducirá a

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X').$$

Aplicando una segunda vez el mismo argumento con los sistemas A y C en equilibrio con B , se obtiene finalmente, cuando los tres sistemas se hallan en equilibrio térmico,

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X''). \quad (1-5)$$

En otras palabras, *existe una función de cada conjunto de coordenadas, y estas funciones son todas iguales cuando los sistemas se hallan en equilibrio térmico entre sí*. El valor común t de estas funciones es la *temperatura empírica común* a todos los sistemas.

$$t = h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X''). \quad (1-6)$$

La relación $t = h_A(Y, X)$ es simplemente *la ecuación de una isoterma del sistema A*, tal como la curva I de la Figura 1.3. Si se da a t un valor numérico distinto, se obtiene una curva distinta, tal como la II en la Figura 1.3.

La temperatura de todos los sistemas en equilibrio térmico puede representarse mediante un número. El establecimiento de una escala de temperaturas consiste simplemente en la adopción de un conjunto de reglas para asignar un número a un conjunto de isotermas correspondientes y un número distinto a un conjunto diferente de isotermas correspondientes.

1.7. MEDIDA DE LA TEMPERATURA

Para fijar una escala de temperaturas empíricas, seleccionamos como patrón un cierto sistema con coordenadas Y y X , al cual denominaremos *termómetro*, y adoptamos un conjunto de reglas para asignar un valor numérico a la temperatura asociada a cada una de sus isotermas. A la temperatura de cualquier otro sistema en equilibrio térmico con el termómetro le asignamos el mismo número. El procedimiento más sencillo consiste en seleccionar una trayectoria conveniente en el plano YX , tal como la indicada en la Figura 1.4 por la línea de trazos $Y = Y_1$ que corta a las isotermas en puntos cada uno de los cuales tiene la misma coordenada Y , pero diferente coordenada X . La

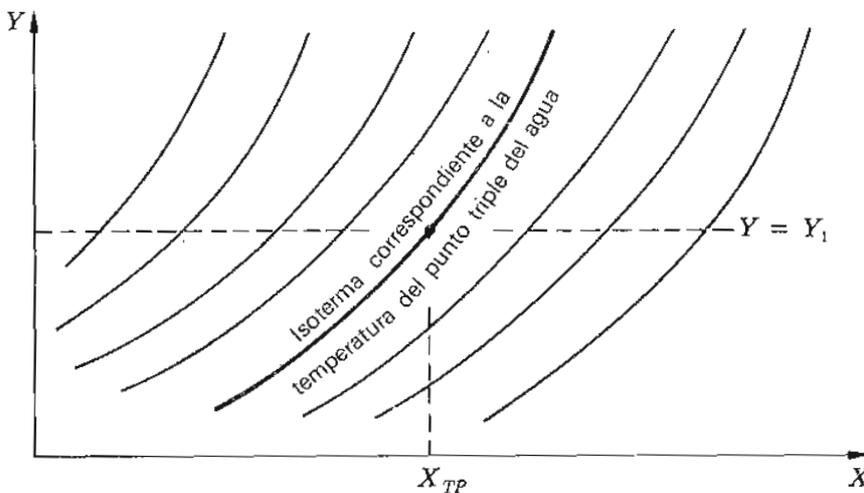


Figura 1.4. El establecimiento de una escala de temperaturas supone la asignación de valores numéricos a las isotermas de un sistema patrón elegido arbitrariamente o termómetro.

12 CONCEPTOS BASICOS

temperatura asociada a cada isoterma se toma de modo que sea una función cómoda de la X en el punto de intersección. La coordenada X se denomina *propiedad termométrica*, y la forma de la *función termométrica* $\theta(X)$ determina la escala de temperatura. Existen seis tipos importantes de termómetros, cada uno de los cuales tiene su propia propiedad termométrica, como se indica en la Tabla 1.1

Tabla 1.1. Termómetros y propiedades termométricas

Termómetro	Propiedad termométrica	Símbolo
Gas (volumen constante)	Presión	P
Resistencia eléctrica (tensión constante)	Resistencia eléctrica	R'
Termopar (tensión constante)	Fem térmica	\mathcal{E}
Vapor de helio (saturado)	Presión	P
Sal paramagnética	Susceptibilidad magnética	χ
Radiación del cuerpo negro	Emitancia radiante	$\mathcal{R}_{B, \lambda}$

Sea X una cualquiera de las propiedades termométricas relacionadas en la Tabla 1.1 y decidamos, *arbitrariamente*, definir la escala de temperatura de forma que la temperatura θ sea directamente proporcional a X . De este modo, la temperatura común al termómetro y a todos los sistemas en *equilibrio térmico con él* viene dada por

$$\theta(X) = aX \quad (Y \text{ const.}) \quad (1-7)$$

Debe observarse que cuando esta relación arbitraria se aplica a diferentes tipos de termómetros se obtienen, comúnmente, *diferentes* escalas de temperatura e incluso cuando se aplica a diferentes sistemas del mismo tipo. Finalmente debe seleccionarse, ya sea arbitrariamente o de forma razonada, un tipo de termómetro y un sistema particular (o tipo de sistema) para ser utilizado como dispositivo termométrico patrón. Pero independientemente del patrón escogido, hay que fijar el valor de a en la Ecuación (1-7); únicamente entonces se tiene una relación numérica entre la temperatura $\theta(X)$ y la propiedad termométrica X .

La Ecuación (1-7) se aplica generalmente a un termómetro puesto en contacto con un sistema del cual debe medirse su temperatura $\theta(X)$. Por tanto, se aplica cuando el termómetro se pone en contacto con un sistema patrón, seleccionado arbitrariamente, en un *estado fácilmente reproducible*; tal estado de un *sistema patrón seleccionado arbitrariamente* se denomina punto fijo. Desde 1954 está en uso un único punto fijo patrón, el *punto triple del agua*, el estado del agua pura en el que coexisten en el equilibrio una mezcla de hielo, líquido y vapor. Arbitrariamente asignamos a la temperatura de este

estado el valor 273.16 Kelvin, abreviadamente 273.16 K. Entonces la Ecuación (1-7) se escribe

$$a = \frac{273.16 \text{ K}}{X_{PT}}, \quad (1-8)$$

en la que el subíndice PT identifica explícitamente el valor X_{PT} de la propiedad con la temperatura del punto triple. De acuerdo con (1-8), la ecuación general (1-7) puede escribirse

$$\theta(X) = 273.16 \text{ K} \frac{X}{X_{PT}} \quad (Y \text{ const.}). \quad (1-9)$$

La temperatura del punto triple del agua es el *punto fijo patrón* en termometría. Para obtener el punto triple se destila agua muy pura, y sustancialmente de idéntica composición isotópica a la del agua de mar, en un recipiente representado esquemáticamente en la Figura 1.5. El recipiente se cierra cuando se ha eliminado todo el aire. Con ayuda de una mezcla frigorífica colocada en el hueco interior se forma alrededor del mismo una capa de hielo. Cuando la mezcla frigorífica se sustituye por un depósito termométrico, se funde en sus proximidades una fina capa de hielo. Mientras coexistan en equilibrio las fases sólida, líquida y vapor, el sistema se encuentra en el punto triple.

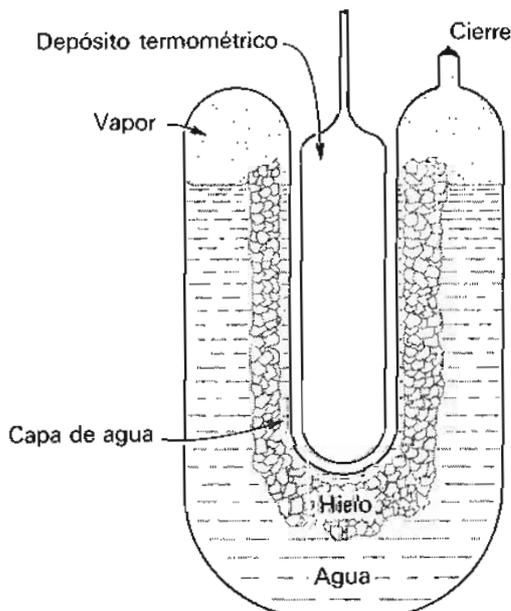


Figura 1.5. Celdilla para la obtención del punto triple.

1.8. COMPARACION DE TERMOMETROS

Aplicando los principios descritos en los apartados anteriores a los tres primeros termómetros relacionados en la Tabla 1.1 tenemos tres métodos diferentes de medir temperaturas. Así, para un gas a volumen constante,

$$\theta(P) = 273.16 \text{ K} \frac{P}{P_{PT}} \quad (V \text{ const.});$$

para una resistencia eléctrica,

$$\theta(R') = 273.16 \text{ K} \frac{R'}{R'_{PT}};$$

y para un termopar

$$\theta(\mathcal{E}) = 273.16 \text{ K} \frac{\mathcal{E}}{\mathcal{E}_{PT}}.$$

Imaginemos ahora una serie de pruebas en las cuales se mide simultáneamente la temperatura de un sistema dado con cada uno de los tres termómetros. El resultado de tal comparación se indica en la Tabla 1.2. Las iniciales PEN representan el *punto de ebullición normal*, que es la temperatura a la cual hierve un líquido a la presión atmosférica; las letras PFN representan el *punto de fusión normal*, las PSN el *punto de sublimación* y

Tabla 1.2. Comparación de termómetros

Punto fijo	Termopar, cobre-constantán		Termómetro de resistencia de platino		Termómetro de H ₂ a volumen constante		Termómetro de H ₂ a volumen constante	
	\mathcal{E} , mV	$\theta(\mathcal{E})$	R' , ohms	$\theta(R')$	P , kPa*	$\theta(P)$	P , kPa*	$\theta(P)$
N ₂ (PEN)	0.73	32.0	1.96	54.5	184	73	29	79
O ₂ (PEN)	0.95	41.5	2.50	69.5	216	86	33	90
CO ₂ (PSN)	3.52	154	6.65	185	486	193	73	196
H ₂ O (PT)	$\mathcal{E}_{PT} = 6.26$	273	$R'_{PT} = 9.83$	273	$P_{PT} = 689$	273	$P_{PT} = 101$	273
H ₂ O (PEN)	10.05	440	13.65	380	942	374	139	374
Sn (PFN)	17.50	762	18.56	516	1287	510	187	505

* 1 Pa = 1 N/m², 1 atm = 101.3 kPa.

las PT el *punto triple*. Los valores numéricos no pretenden ser exactos, y en lugar de 273.16 se ha escrito 273. Si se comparan las columnas θ puede verse que en cualquier punto fijo, excepto en el punto triple del agua, los termómetros discrepan. Incluso los dos termómetros de hidrógeno difieren ligeramente, pero la variación entre termómetros de gas puede reducirse mucho utilizando bajas presiones, por lo que para definir la escala de temperaturas empíricas se ha seleccionado como termómetro patrón un termómetro de gas.

1.9. TERMOMETRO DE GAS

En la Figura 1.6 se muestra un esquema de un termómetro de gas de volumen constante. Los materiales, construcción y dimensiones difieren en los diferentes laboratorios e instituciones internacionales que los utilizan y dependen de la naturaleza del gas y del intervalo de temperaturas en el que se va a usar el termómetro. El gas está contenido en el depósito *B* (ordinariamente de platino o una aleación del mismo), que comunica con la

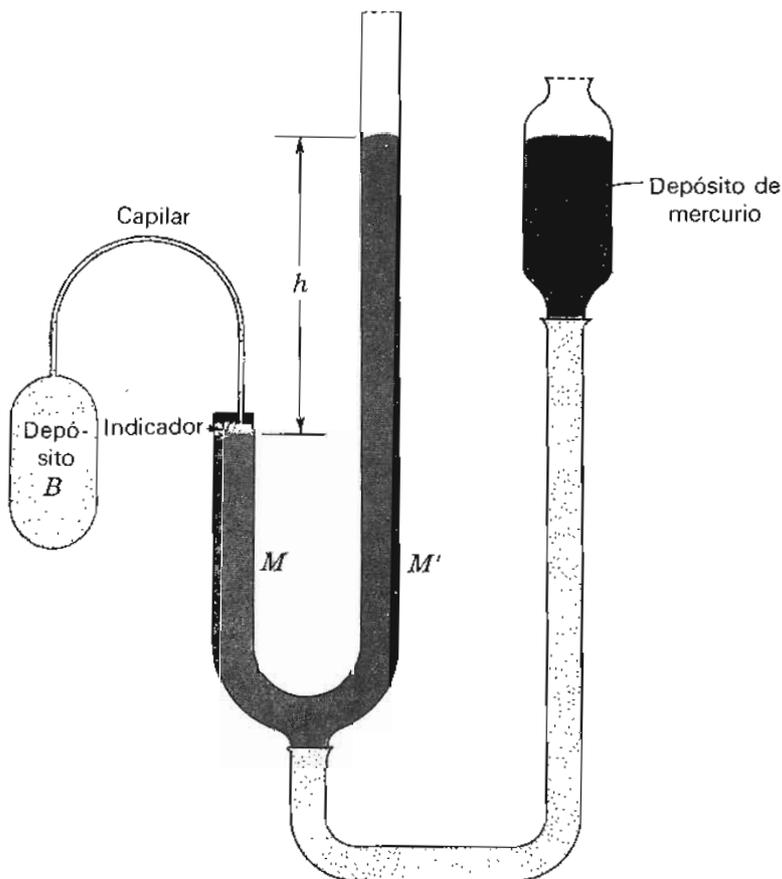


Figura 1.6. Termómetro de gas de volumen constante (simplificado). El depósito de mercurio se eleva o descende de forma que el menisco de la izquierda siempre está en contacto con el indicador. La presión en el depósito es igual a h más la presión atmosférica (en mm de Hg)

$$pgh + p_{at.}$$

columna de mercurio M a través de un capilar. El volumen de gas se mantiene constante ajustando la altura de la columna de mercurio M hasta que el nivel del mercurio alcance el extremo de un indicador situado en el espacio por encima de M , denominado *espacio muerto* o volumen *perjudicial*. La columna de mercurio M se ajusta subiendo o bajando el depósito. La diferencia h de altura entre las dos columnas de mercurio M y M' se mide cuando el depósito está rodeado por el sistema cuya temperatura va a medirse, y cuando se halla rodeado de agua en el punto triple.

Los distintos valores de la presión deben corregirse teniendo en cuenta las siguientes fuentes de error:

1. El gas en el espacio muerto (y en cualquier otro volumen perjudicial) está a temperatura distinta a la del depósito.
2. En el capilar que une el depósito con el manómetro el gas tiene un gradiente de temperatura; es decir, no se encuentra a temperatura uniforme.
3. Depósito, capilares y volúmenes perjudiciales experimentan cambios de volumen a temperatura y presión constantes.
4. Si el diámetro del capilar es comparable al recorrido libre medio de las moléculas del gas, existe un gradiente de presión en el capilar (efecto Knudsen).
5. Algo de gas se adsorbe por las paredes del depósito y del capilar; cuanto más baja es la temperatura mayor es la adsorción.
6. La temperatura y compresibilidad del mercurio producen efectos en el manómetro.

Recientemente se ha perfeccionado el diseño de termómetros de gas. Dos de estos perfeccionamientos se muestran esquemáticamente en la Figura 1.7.

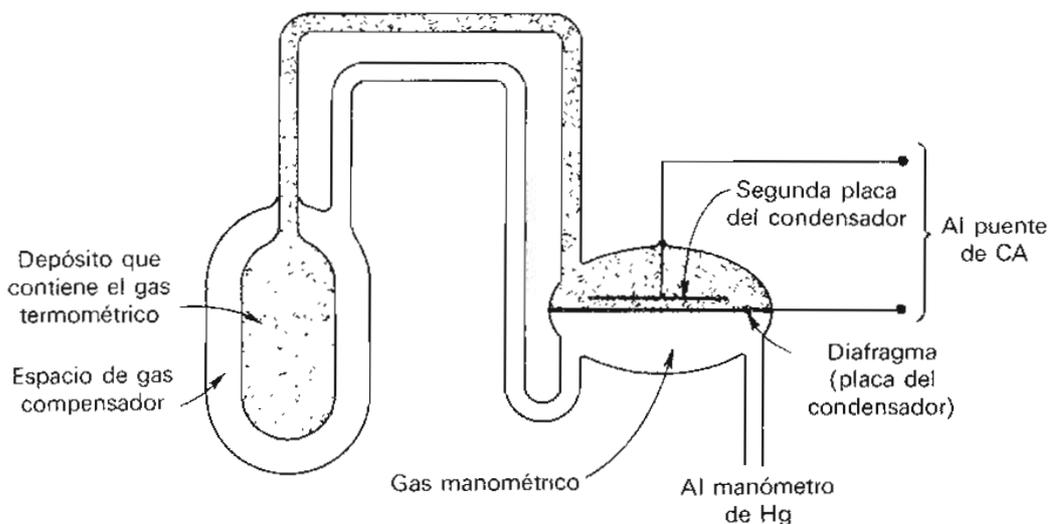


Figura 1.7. Esquema de dos perfeccionamientos introducidos en el termómetro de gas utilizado en el National Bureau of Standards de U.S.A.

En lugar de que el gas termométrico del depósito comunique directamente con el mercurio del manómetro, hay dos volúmenes separados de gas: el gas termométrico, que ejerce una presión sobre una de las caras de un diafragma, y un gas manométrico al otro lado del diafragma en contacto con el manómetro. El diafragma es una de las placas de un condensador, próxima a la otra placa fija. Una diferencia de presión entre ambas caras del diafragma produce un ligero movimiento del mismo, ocasionando una variación de la capacidad que se observa con la ayuda de un puente de corriente alterna. A la presión atmosférica normal puede detectarse una diferencia de presión de la millonésima parte. Cuando el diafragma no indica desviación, la presión del gas manométrico es igual a la del gas termométrico, y la lectura del manómetro da la presión de gas en el depósito.

Otra mejora descrita en la Figura 1.7 es la existencia de un espacio de gas compensador rodeando el depósito. Este espacio está ocupado por el gas manométrico. En el instante de llevar a cabo una lectura manométrica no existe fuerza neta que tienda a alterar las dimensiones del depósito y, por tanto, no es necesario hacer corrección alguna por la variación del volumen del depósito con la presión.

Los perfeccionamientos más importantes se han realizado en el manómetro de mercurio. El menisco de mercurio en cada tubo se ha hecho muy plano ensanchando los tubos, ya que el espacio muerto no depende de esta anchura como sucedía en el antiguo instrumento representado en la Figura 1.6. Se obtiene la posición de un menisco de mercurio utilizándolo como placa de un condensador, cuya otra placa está fija en las proximidades de aquélla, y midiendo la capacidad con un puente de corriente alterna. Para medir la diferencia de altura entre ambas columnas de mercurio se utilizan catetómetros. Así pueden medirse presiones con una exactitud de diez milésimas de milímetro de mercurio o de centésimas de pascal*.

1.10. TEMPERATURA DEL GAS IDEAL

Supongamos que se introduce una cierta cantidad de gas en el depósito de un termómetro de gas de volumen constante de modo que la presión P_{PT} , cuando el depósito está rodeado de agua en las condiciones de su punto triple, es igual a 120 kPa. Supongamos que, manteniendo constante el volumen V , llevamos a cabo las siguientes experiencias:

1. Rodeamos el depósito con vapor de agua saturado a la presión atmosférica normal, determinamos la presión P_s del gas y calculamos

$$\theta(P_s) = 273.16 \text{ K} \frac{P_s}{120}.$$

* 1 Pa = 1 N/m² = 10 din/cm².

18 CONCEPTOS BASICOS

- Eliminamos algo de gas de modo que P_{PT} tenga un valor menor; por ejemplo, 60 kPa. Determinamos el nuevo valor de P_s y calculamos el correspondiente valor

$$\theta(P_s) = 273.16 \text{ K} \frac{P_s}{60}$$

- Seguimos reduciendo la cantidad de gas en el depósito de modo que P_{PT} y P_s tengan cada vez valores más pequeños, alcanzando P_{PT} valores de 40 kPa, 20 kPa, etc. Para cada valor del P_{PT} calculamos el correspondiente de $\theta(P_s)$.
- Representamos $\theta(P_s)$ en función de P_{PT} y extrapolamos la curva resultante hacia el valor $P_{PT}=0$. Lemos en el gráfico

$$\lim_{P_{PT} \rightarrow 0} \theta(P_s)$$

En la Figura 1.8 se representan los resultados de una serie de experiencias realizadas con tres gases distintos con el objeto de medir $\theta(P)$ no solamente

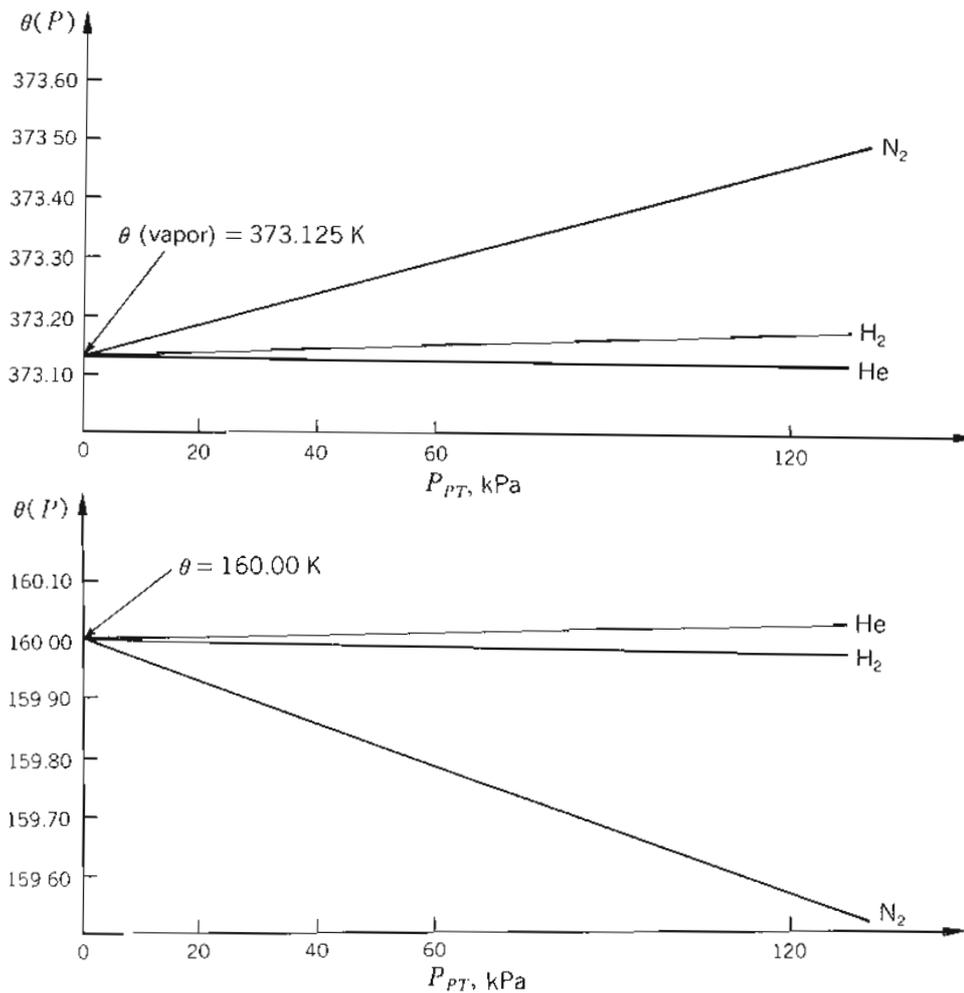


Figura 1.8. Indicaciones de un termómetro de gas de volumen constante para la temperatura del vapor de agua saturado y para el que es objeto de la prueba, utilizando gases a diferentes valores de P_{PT}

para la temperatura del vapor del agua saturado, sino también para otra temperatura. El gráfico muestra que, aunque las indicaciones de un termómetro de gas de volumen constante dependen de la naturaleza del gas para valores ordinarios de P_{PT} , todos los gases señalan la misma temperatura al disminuir P_{PT} y tender hacia cero.

Por consiguiente, definimos la temperatura θ del gas ideal mediante la ecuación

$$\theta = 273.16 \text{ K} \lim_{P_{PT} \rightarrow 0} \left(\frac{P}{P_{PT}} \right) \quad (V \text{ const.}) \quad (1-10)$$

Aunque la escala de temperaturas del gas ideal es independiente de las propiedades de cualquier gas particular, depende, sin embargo, de las propiedades de los gases en general. El helio es el gas más útil para termometría por dos razones. A altas temperaturas el helio no se difunde a través del platino, mientras que el hidrógeno sí lo hace. Además el helio se licúa a una temperatura inferior a la de cualquier otro gas y, en consecuencia, un termómetro de helio puede utilizarse para medir temperaturas más bajas de las que sería posible medir con cualquier otro termómetro de gas.

La menor temperatura del gas ideal que puede medirse con un termómetro de gas es de 0.5 K aproximadamente, siempre que se utilice ^3He a baja presión. La temperatura $\theta=0$ queda por ahora sin definir. En el Capítulo 7 se definirá la escala Kelvin de temperatura, que es independiente de las propiedades de cualquier sustancia particular. Se demostrará que, en el intervalo de temperatura en el que puede utilizarse un termómetro de gas, la escala de gas ideal y la escala Kelvin son idénticas. Anticipándonos a este resultado, escribimos K después de una temperatura de gas ideal. En el Capítulo 7 también se explicará cómo se define el cero absoluto de temperatura en la escala Kelvin. Hasta entonces, la frase «cero absoluto» carecerá de significado. Debe señalarse que la afirmación, que se encuentra en muchos textos de física elemental, de que a la temperatura $T=0$ cesa toda actividad molecular es totalmente errónea. En primer lugar, tal afirmación implica una hipótesis que relacione el concepto puramente macroscópico de temperatura y el concepto microscópico de movimiento molecular. Si deseamos que nuestra teoría sea general debemos evitar, precisamente, este tipo de hipótesis. En segundo lugar, cuando en mecánica estadística se hace necesario relacionar la temperatura con la actividad molecular, se encuentra que debe modificarse la mecánica estadística clásica con ayuda de la mecánica cuántica y que, cuando se realiza esta modificación, las moléculas de una sustancia en el cero absoluto tienen una cantidad finita de energía cinética, denominada *energía en el punto cero*.

1.11. ESCALA DE TEMPERATURA CELSIUS

La escala de temperatura Celsius utiliza un grado de idéntica magnitud que el de la escala de gas ideal, pero su punto cero está desplazado, de modo que la

temperatura Celsius del punto triple del agua es 0.01 grados Celsius, abreviadamente 0.01 °C. Así, si t representa la temperatura Celsius,

$$t(^{\circ}\text{C}) = \theta(\text{K}) - 273.15. \quad (1-11)$$

De acuerdo con esto, la temperatura Celsius t_s a la que condensa el vapor de agua a la presión atmosférica normal es

$$t_s = \theta_s - 273.15,$$

y leyendo el valor θ en la Figura 1.8,

$$\begin{aligned} t_s &= 373.125 - 273.15 \\ &= 99.975^{\circ}\text{C}. \end{aligned}$$

Mediciones análogas para el punto de congelación (la temperatura a la cual el hielo y el agua líquida saturada con aire a la presión atmosférica normal están en equilibrio) indican que en la escala Celsius esta temperatura es de 0.00 °C. Debe hacerse notar, sin embargo, que estas dos temperaturas están sujetas a incertidumbres experimentales como consecuencia de la extrapolación, tal como se indica en la Figura 1.8. La única temperatura Celsius que se fija *por definición* es la del punto triple.

1.12. TERMOMETRIA DE RESISTENCIA ELECTRICA

Cuando el termómetro de resistencia es un hilo largo y delgado, se enrolla alrededor de un ligero bastidor construido de forma que se eviten las tensiones excesivas cuando el hilo se contrae por enfriamiento. En casos especiales el hilo puede enrollarse o embutirse en el material cuya temperatura se va a medir. En la zona de bajas temperaturas los termómetros de resistencia constan a menudo de pequeñas resistencias a base de carbón o de un cristal de germanio «dopado» con arsénico y cerrado en una cápsula llena de helio líquido. Estos termómetros pueden adherirse a la superficie de la sustancia cuya temperatura se va a medir o colocarse en una cavidad taladrada para tal fin.

Se acostumbra medir la resistencia manteniendo en el termómetro una corriente constante conocida y midiendo la diferencia de potencial entre sus extremos mediante un potenciómetro muy sensible. En la Figura 1.9 se muestra un circuito típico. La corriente se mantiene constante ajustando un reóstato de modo que la diferencia de potencial entre los extremos de una resistencia patrón en serie con el termómetro se mantenga constante, como se observa con un potenciómetro monitor.

Para trabajos muy precisos en el intervalo de -253 a 1200°C puede utilizarse el termómetro de resistencia de platino. El calibrado del instrumen-