

### 3. LA TEMPERATURA

Del punto de vista histórico, los conceptos de calor y temperatura están a la base de la Termodinámica, pero aquí daremos una presentación algo diferente. En nuestro tratamiento, el calor tiene un rol subordinado y es una magnitud que se deriva de otras debido a las dificultades lógicas que aparecen si intentamos definirlo *a priori*. La temperatura, en cambio, sigue jugando un rol primario.

Corresponde mencionar que también se puede dar un rol subordinado a la temperatura y obtenerla a partir de la Segunda Ley (enunciada de manera conveniente). A veces se prefiere introducir la temperatura de esa manera porque ese enfoque es muy elegante y de gran sencillez lógica, pero esto se consigue al precio de una mayor abstracción que preferimos evitar ahora.

Aquí vamos a suponer que todos tenemos familiaridad con la noción primitiva de temperatura, en el sentido de las cualidades de “frío” o “caliente” que atribuimos a los cuerpos. El refinamiento y la extensión de esta noción primitiva, hasta el punto que permita asignar valores numéricos a las temperaturas de los cuerpos, depende de varios hechos experimentales sobre los cuales se basa el funcionamiento de instrumentos (llamados *termómetros*) que sirven para medir temperaturas.

#### ***Fundamentos experimentales de las mediciones de temperatura***

Es un hecho conocido que varias propiedades físicas de los cuerpos cambian con la temperatura. Por ejemplo, los gases, líquidos y sólidos se expanden y se contraen a medida que su temperatura aumenta o disminuye, si la presión se mantiene constante. Las variaciones de temperatura producen también cambios de otras propiedades, tales como la resistividad eléctrica de los materiales o la fuerza electromotriz entre materiales disímiles, etc.. Dichas propiedades, que se encuentran entre aquellas que se aprovechan para diseñar termómetros, se denominan propiedades *termoscópicas* o *termométricas*.

El segundo hecho experimental es que existe el *equilibrio térmico*. Esto se puede describir diciendo que cuando se pone en contacto térmico a dos sistemas (o sea, se los separa mediante un límite diatérmico) y se los separa del ambiente mediante una pared adiabática, las variables termodinámicas de ambos sistemas pueden cambiar con el tiempo, pero esos cambios eventualmente concluyen y cada sistema queda en equilibrio. Cuando esto ha ocurrido, los dos sistemas están en equilibrio térmico el uno con el otro. Por ejemplo, si introducimos un termómetro de mercurio en vidrio en un recipiente que contiene agua caliente, el mercurio se expande, con rapidez al principio y luego más y más lentamente hasta que su expansión se detiene por completo. En ese momento el termómetro y el agua han llegado a estar en equilibrio térmico entre sí.

El tercer hecho experimental es que si tenemos dos sistemas *A* y *B* que están en equilibrio térmico entre sí, y si el sistema *A* está también en equilibrio térmico con un tercer sistema *C*, entonces *B* también está en equilibrio térmico con *C*. Esta propiedad *transitiva* del equilibrio térmico es necesaria para que tenga sentido asignar valores numéricos a la temperatura. En efecto, si  $T_A = T_B$  y  $T_A = T_C$ , entonces debe ser  $T_C = T_B$  si se quiere que los números tengan sentido. Este último hecho se denomina a veces la *Ley Cero* de la Termodinámica.

Los tres hechos mencionados bastan para que se pueda establecer una escala termométrica (en realidad, muchas escalas termométricas). Para ser concretos, recordemos el procedimiento para calibrar un termómetro de mercurio en vidrio. Primero se coloca el termómetro en un baño de hielo fundente y se toma una lectura luego de que se ha alcanzado el equilibrio térmico. A conti-

nuación se coloca el termómetro en vapor de agua en ebullición y se toma otra lectura cuando se alcanzó el equilibrio térmico. Si se desea una escala centígrada, se denomina  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la temperatura del punto de hielo y  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  a la temperatura del punto de vapor. Para asignar valores a las temperaturas comprendidas entre esos dos *puntos fijos* se hace una interpolación lineal a lo largo del capilar del termómetro. La escala así definida<sup>1</sup> se podría denominar “escala termométrica centígrada (o Celsius) elemental del mercurio en vidrio”. Recapitulando, las convenciones o elecciones que usamos para establecer la escala que acabamos de describir son las siguientes:

- la elección de la propiedad termométrica,
- la elección del sistema termométrico y el diseño del termómetro,
- la elección de los puntos fijos,
- la elección de los números que se han de asignar a las temperaturas de los puntos fijos,
- la elección de la regla de interpolación entre los puntos fijos (que podría ser lineal, cuadrática, logarítmica, etc.).

Es importante comprender que todas estas elecciones son arbitrarias.

Supongamos ahora que establecemos otra escala termométrica usando una bobina de alambre como sistema termométrico y aprovechando la resistencia eléctrica del alambre como propiedad termométrica. Supongamos que calibramos este nuevo termómetro de modo análogo al que describimos antes, usando los mismos puntos fijos. Está claro que las temperaturas indicadas por el termómetro de resistencia y por el termómetro de mercurio en vidrio coincidirán *por definición* en los puntos fijos. Pero las lecturas de los termómetros no necesariamente coincidirán para las temperaturas intermedias. Por ejemplo, la marca correspondiente a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  del termómetro de mercurio está exactamente a mitad camino entre los dos puntos de calibración (porque especificamos interpolación lineal). Pero el termómetro de resistencia en equilibrio térmico con el de mercurio en vidrio a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (sobre la escala de este último) no necesariamente indicará también  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  en su propia escala, ya que la variación de su resistencia desde el valor que tiene a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  no tiene porqué ser exactamente la mitad de la variación entre  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . En otras palabras, las diferentes propiedades termométricas pueden variar de manera diferente con la temperatura.

Decir que un “buen termómetro” debería tener una escala lineal no tiene aquí ningún sentido porque no podemos establecer un patrón absoluto de temperatura en base a las definiciones y hechos usados *hasta ahora*. Cada escala termométrica que construyamos estará definida en términos de las propiedades termométricas del material del cual está hecho el termómetro.

Lo único en lo cual deben coincidir todas las posibles escalas arbitrarias de temperatura es el *ordenamiento* de las temperaturas. Esto es, las diferentes escalas deben todas concordar en indicar

---

<sup>1</sup> Así procedió Anders Celsius en 1742, cuando introdujo la escala de temperatura que usamos corrientemente. Cabe señalar, sin embargo, que la definición moderna de la escala Celsius es diferente. Actualmente la temperatura en grados Celsius se define como  $T(^{\circ}\text{C}) = T(^{\circ}\text{K}) - 273.16$ . En esta fórmula  $T(^{\circ}\text{K})$  es la temperatura termodinámica en grados Kelvin, cuya definición daremos en el Capítulo 5. Algunos años antes que Celsius, Daniel G. Fahrenheit (quien fue el inventor del termómetro de alcohol en 1709 y del de mercurio en 1714) introdujo la escala de temperatura que lleva su nombre. Originalmente, definió como  $0\text{ }^{\circ}\text{F}$  (grados Fahrenheit) la temperatura de fusión más baja que se pudiera conseguir de una mezcla de hielo y sal común, y como  $100\text{ }^{\circ}\text{F}$  la temperatura normal del cuerpo humano. En este sentido se puede decir que la escala Fahrenheit es también una escala centígrada, pues el intervalo entre los puntos fijos se divide en 100 partes. Puesto que la definición original de los puntos fijos de Fahrenheit es ambigua, actualmente esa escala se define como  $T(^{\circ}\text{F}) = (9/5)T(^{\circ}\text{C}) + 32$ , de modo que  $32\text{ }^{\circ}\text{F}$  corresponden a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $212\text{ }^{\circ}\text{F}$  equivalen a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

que un dado cuerpo está “más caliente” o “más frío” que otro, si queremos respetar nuestra noción primitiva de temperatura. Esto se puede controlar únicamente comparando entre sí gran número de posibles escalas de temperaturas y descartando como inadecuadas aquellas pocas que violaran este criterio de ordenamiento. Por ejemplo, el agua tiene una densidad máxima (mínimo volumen específico) cerca de 4 °C y por lo tanto su volumen no se puede usar como base de una escala termométrica que incluya ese rango.

Veremos que la Segunda Ley permite dar una definición *absoluta* de temperatura sin hacer referencia a las propiedades de ninguna sustancia material. Pero nos conviene (aunque no es indispensable) usar el concepto de temperatura para discutir la Segunda Ley y por eso hemos comenzado nuestro análisis con la descripción de las escalas arbitrarias de temperatura. Otro motivo para hacerlo es que las escalas empíricas se usan mucho en la práctica. Usando la misma escala arbitraria, dos experimentadores pueden determinar si es cierto o no que las medidas de uno de ellos se realizaron a la misma temperatura que las del otro, aunque ninguno de los dos puede decir en sentido absoluto en cuánto difieren dos temperaturas distintas.

### ***El termómetro de gas ideal***

Entre todos los posibles termómetros hay uno que no mencionamos aún, que tiene características especiales. Se trata del termómetro de gas<sup>2</sup>. Se encuentra experimentalmente que todos los gases, a baja presión y lejos de la región de la línea de condensación, se comportan de la misma manera en lo que se refiere al efecto de la temperatura (siempre y cuando no tengan lugar reacciones químicas). Si se usa como propiedad termométrica el producto  $pV$  de la presión por el volumen de una masa fija de gas, se encuentra que cuando se usan diferentes gases aparecen solamente diferencias muy pequeñas entre las temperaturas indicadas (en la práctica no se suele usar el producto  $pV$ : o se mantiene constante  $V$  y se usa  $p$  como propiedad termométrica, o viceversa). Por ejemplo, un termómetro de hidrógeno y uno de nitrógeno a (aproximadamente) 1 Atm de presión, calibrados de la manera antes relatada, concuerdan entre sí dentro de un margen de 0.02 °C en todo el intervalo de 0 a 100 °C. Esto es ciertamente útil del punto de vista práctico, pero la verdadera importancia del termómetro de gas se debe a que se puede demostrar (ver el Capítulo 7) que las mediciones que con él se efectúan, cuando se las extrapola al límite de muy bajas presiones, dan una realización experimental de la temperatura termodinámica absoluta definida en base a la Segunda Ley.

La escala de temperatura de un *gas ideal* se puede definir por la relación

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)}{(pV)_r} = \frac{\theta}{\theta_r} \quad (3.1)$$

donde  $(pV)$  y  $(pV)_r$  se refieren a la misma masa de gas a dos diferentes temperaturas,  $\theta$  y  $\theta_r$ , una de las cuales ha sido elegida arbitrariamente como punto fijo o punto de referencia. El primer miembro de la ecuación contiene variables que se pueden medir directamente y da un co-

---

<sup>2</sup> La idea del termómetro de gas se remonta a Galileo Galilei, quien en 1592 construyó un instrumento para medir la temperatura. Consistía en un recipiente cerrado que contenía aire, y que estaba unido a un largo tubo curvo parcialmente lleno de líquido, de modo que la expansión térmica del aire cambiaba el nivel del líquido del tubo; midiendo ese cambio se determinaba la temperatura. Este principio general se fue perfeccionando a lo largo de los años hasta llegar al actual termómetro de gas.

ciente numérico bien definido. Por lo tanto, si asignamos un número a  $\theta_r$ , queda determinado  $\theta$ . Luego todas las temperaturas de la escala quedan determinadas asignando un *único* número. Es conveniente desarrollar algo más las consecuencias de la fórmula (3.1) y obtener una ecuación de estado para un gas ideal. Se encuentra *experimentalmente* que, a temperatura constante, el producto  $(pV)$  es (en el límite  $p \rightarrow 0$ ) proporcional a la masa  $m$  del gas. Podemos entonces definir una constante  $K$  como:

$$K = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{(pV)_r}{m\theta_r} \quad (3.2)$$

y en dicho límite podemos escribir la (3.1) en la forma:

$$pV = mK\theta \quad (3.3)$$

Aquí, si expresamos  $m$  en unidades de masa (por ej. gramos),  $K$  tiene un valor diferente para cada gas. Podemos conseguir que la constante que figura en (3.3) sea la misma para todos los gases (esto es, sea una constante universal) definiendo una nueva unidad de masa llamada el *mol*. Por definición, 1 mol de un gas es aquella masa del gas que tiene el mismo valor de  $(pV)$  que el que tienen 32000 g de oxígeno ordinario, a la misma temperatura y para  $p \rightarrow 0$ . La ecuación de estado de un gas ideal se puede entonces escribir finalmente en la forma

$$pV = nR\theta \quad (3.4)$$

donde  $n$  es el número de moles del gas y  $R$  es la *constante universal de los gases*. Obsérvese que el valor de  $R$  depende de las unidades usadas para  $p$  y  $V$ , y del particular valor que se asignó a  $\theta_r$ . Es usual elegir

$$\theta_r = 273.16 \text{ }^\circ\text{K (grados Kelvin, o absolutos)} \quad (3.5)$$

como la temperatura a la cual el hielo, el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio entre sí (el *punto triple* del agua<sup>3</sup>, que *por definición* corresponde a 0.01 °C). Se encuentra entonces experimentalmente que

$$R = 8.3143 \frac{\text{joule}}{\text{mol } ^\circ\text{K}} \quad (3.6)$$

Podemos escribir la ecuación de estado de un gas ideal en una forma equivalente a la (3.4) si recordamos que 1 mol contiene

---

<sup>3</sup> La razón de tomar como punto fijo de la escala el punto triple es que (como veremos en el Capítulo 11) las tres fases pueden coexistir en equilibrio solamente para un *único* valor de la temperatura y la presión. De esta forma no hay ambigüedades en la definición de la escala. En cambio, la temperatura de fusión del hielo y la de ebullición del agua (donde coexisten dos fases) dependen de la presión.

$$N_0 = 6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas} \quad (3.7)$$

cantidad que se denomina *número de Avogadro*. Usando (3.7), la ecuación de estado de un gas ideal se escribe en la forma

$$pV = Nk\theta \quad (3.8)$$

donde  $N = nN_0$  es el número de moléculas presentes en el gas y la constante universal

$$k = \frac{R}{N_0} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{joule}}{\text{°K}}$$

se denomina *constante de Boltzmann*.

### ***Escala de temperatura práctica internacional***

La determinación exacta de la temperatura por medio del termómetro de gas es engorrosa y difícil, y se realiza tan sólo en pocos laboratorios. En consecuencia esos dispositivos no se suelen emplear en el trabajo científico, excepto para determinar las propiedades termométricas de otras clases más convenientes de termómetros y para determinar las temperaturas termodinámicas de varios puntos fijos de interés, como ser puntos de fusión y ebullición. Para la gran mayoría de los trabajos técnicos y científicos, los patrones de uso corriente son termómetros calibrados respecto de esos puntos fijos. Las fórmulas de interpolación para esos patrones prácticos se obtienen midiendo sus propiedades termométricas con termómetros de gas.

Hay convenciones internacionales acerca de cada tipo particular de termómetro, su diseño, las temperaturas que se deben asignar a los varios puntos fijos y las correspondientes fórmulas de interpolación. La escala así definida se denomina *escala práctica internacional de temperatura*. Esta escala se elige de modo que las mediciones efectuadas con instrumentos correctamente calibrados concuerden con la temperatura termodinámica dentro de un margen de tolerancia de 0.01 °K en la mayoría de los casos. Periódicamente se llevan a cabo revisiones de esta escala en lo que respecta a procedimientos y valores.

### ***Observaciones***

Vale la pena insistir en dos puntos. Ante todo, el papel del equilibrio aparece como fundamental, y está a la base misma del concepto de temperatura. Este énfasis sobre el equilibrio es característico del punto de vista termodinámico. En segundo lugar, los métodos generales que se emplean para asignar valores numéricos a la temperatura no difieren, en esencia, de los que se usan para medir otras magnitudes físicas fundamentales como longitud, masa y tiempo. El establecimiento de patrones y de métodos de comparación e interpolación son prácticas comunes para todas esas magnitudes, y en tal sentido no ocurre nada especial con la temperatura.