

EL CONCEPTO DE TEMPERATURA EN LA TERMODINAMICA FENOMENOLOGICA

por ERNESTO SÁBATO

Introducción. — El concepto de temperatura está esencialmente vinculado al segundo principio de la termodinámica. Más, todavía, este principio puede considerarse como una definición de las diferencias de temperatura.

En cambio, el primer principio es la expresión de la conservación de la energía en los procesos termodinámicos y se refiere a cantidades de calor y cantidades de trabajo: nada tiene que hacer allí la noción de temperatura. Su intervención se debe al hecho histórico de que las cantidades de calor fueron definidas y medidas con la ayuda de termómetros.

Desde este punto de vista es discutible la legitimidad de cualquier noción de temperatura antes de la formación del segundo principio. Por ejemplo: no hay posibilidad de definir un termómetro sin postular la propiedad transitiva del equilibrio térmico, ya que el termómetro debe ser apto para comparar estados térmicos de otros dos cuerpos que no están en contacto. La propiedad transitiva es una consecuencia y hasta cierto punto un aspecto del segundo principio (Cf. Henry Poincaré: *Thermodynamique*, pág. 17, segunda edición). Desde luego, se puede postular la transitividad antes del segundo principio, tal como lo hace Carathéodory; pero si se puede llegar al segundo principio sin la noción de temperatura, este camino es más lógico y económico.

En el presente trabajo se intenta este camino. Además de evitar la postulación de la transitividad, evita el paso por los gases ideales y por los ciclos de Carnot, para llegar a las funciones básicas de la termodinámica. Permite, también, extraer una conclusión de importancia teórica: que la noción de temperatura no es esencial en la termodinámica fenomenológica y que, por el contrario, es reducible a conceptos más básicos.

Dos observaciones más sobre el trabajo:

1. No pretende ser una fundamentación axiomática de la termodinámica. En realidad, ello no parece posible en el estado actual de la física. La termodinámica se construye sobre la base de conceptos extraídos de la mecánica y de la electrodinámica; no se comprende, pues, cómo es posible hacer una fundamentación axiomática de la termodinámica, ya que debe basarse en ramas de la física que no forman un sistema lógico cerrado. Todo intento de este género debe llevar a contradicciones intrínsecas; en particular, la reversibilidad que se supone en las leyes de la mecánica y de la electrodinámica clásicas se hallará en contradicción con el segundo principio; han fracasado todos los intentos por conciliar el mecanismo con la irreversibilidad esencial que expresa el segundo principio.

2. Tal como hace Born en su exposición de las ideas de Caratheodory (Phys. Zeit., XXII, pág. 218, 1921), he preferido desarrollar la idea para un sistema simple como es un fluido. Esta restricción no es esencial, pues es inmediata la generalización para un sistema heterogéneo definido por n parámetros $x_1 \dots x_n$.

Sistema y estado. — En un instante dado, un sistema presenta diferentes parámetros observables: densidades, presiones, índices de refracción, etc. El conjunto de los parámetros observables constituye el *estado* del sistema.

En general, dado un número finito de parámetros — *parámetros de estado* — quedan definidas todas las demás propiedades (1).

Con el objeto de hacer más nítida la idea central de este trabajo, se tomarán solamente en consideración los sistemas definibles mediante dos parámetros de estado. Pueden ser cualesquiera, pero tomaremos la *presión* y el *volumen*, suponiendo constante la masa. Admitiremos, por la misma razón, que no hay transformación químicas. Supondremos conocidos los conceptos mecánicos y electrodinámicos.

(1) En el caso de una sustancia pura, por ejemplo, basta fijar dos propiedades para que queden fijadas las restantes; si tomamos un líquido como el benceno y le fijamos la viscosidad y el índice de refracción, quedan *ipso facto* definidas la temperatura, la presión la densidad, la constante dieléctrica, etc.

Transformación de un sistema. — Si un sistema pasa de un estado a otro, se dirá que ha sufrido una *transformación*. Esto equivale a decir que una o las dos variables han sufrido una variación. Si el sistema, después de una serie de transformaciones, vuelve al estado inicial, se dirá que ha recorrido un *ciclo*. Un estado que perdura se llamará *estado perdurable*.

Paredes y recintos. — Supondremos la existencia de paredes que se interponen entre los sistemas o que, formando un recinto, los aíslan del exterior. Les asignaremos las siguientes propiedades:

1. No forman parte del sistema, ni del exterior, ni son sistemas. Es decir, son paredes ideales; lo que equivale a decir que son sistemas cuyas influencias sobre el sistema encerrado son inferiores a los errores de observación.

2. Son impermeables a la materia.

En la termoquímica desempeñan un papel importante ciertas paredes permeables a la materia; su introducción ulterior puede hacerse sin ninguna dificultad (Cf. memoria citada de M. Born). Para la definición de los conceptos esenciales, basta con la introducción de dos tipos de paredes: las adiabáticas y las diatérmicas, ambas impermeables a la materia.

Recintos adiabáticos. Experiencias de Joule. — Sin cambiar nada de su esencia, las experiencias de Joule podemos sintetizarlas de este modo:

1. Un sistema del tipo (p, V) es encerrado en un recinto.

2. Dentro de recinto pueden girar paletas accionadas desde el exterior por medio de una pesa que cae.

3. Las acciones a distancia (gravitatorias, electromagnéticas) son despreciables.

La experiencia revela que hay cierto tipo de recintos, que llamaremos *adiabáticos*, tales que:

- a) Si la pesa exterior permanece en reposo, el estado (p_0, V_0) del sistema es perdurable, cualesquiera sean las operaciones que se hagan con los cuerpos exteriores. Por ejemplo: es indiferente que el recinto sea expuesto a los rayos solares o no⁽²⁾.

(²) Supuesta conocida la noción de calor, esto significa, simplemente, que el recinto es impermeable al calor.

b) Si la pesa se mueve, realizando un trabajo A sobre el sistema, el sistema pasa del estado inicial (p_0, V_0) a un estado final (p, V) .

c) Si con operaciones adecuadas se vuelve a poner el sistema en el estado inicial y se lo lleva nuevamente hasta el estado final (p, V) por un camino distinto, el trabajo necesario A es igual al de antes.

Si en vez de la paleta colocamos en el interior del recinto una resistencia eléctrica y hacemos pasar una corriente, se verifica el mismo resultado: para pasar del estado (p_0, V_0) al estado (p, V) se requiere un trabajo eléctrico W_{It} igual al trabajo mecánico A , e independiente del camino empleado.

La experiencia revela que existen recintos de esta naturaleza. Los más groseros son los calorímetros comunes. Otros, mejores, pueden lograrse mediante paredes plateadas y dobles, con vacío intermedio.

Las transformaciones que sufre un sistema dentro de un recinto adiabático, se denominan *transformaciones adiabáticas*.

Podemos resumir los resultados de Joule en la siguiente forma:

Se puede construir con suficiente aproximación recintos que para llevar un sistema contenido en ellos desde un estado inicial hasta un estado final se requiere siempre igual cantidad de trabajo, cualquiera sea la serie de transformaciones intermedias.

Los resultados de Joule permiten introducir una función U , que se denomina *energía interna*, mediante la expresión

$$U - U_0 = -A$$

donde U_0 es la energía interna del sistema en el estado inicial, U la energía interna en el estado final y A el trabajo realizado por el exterior sobre el sistema. Siguiendo la convención usual, pondremos signos negativos a los trabajos absorbidos por el sistema. Evidentemente, la función así definida es una función del estado, es decir

$$U = U(p, V).$$

si se supone un estado inicial fijo ⁽³⁾.

Sobre esta forma de presentar las experiencias de Joule, podemos hacer dos observaciones:

1. Joule determinó los cambios de estado mediante un termómetro. El uso de este instrumento es, sin embargo, inesencial, y tiene solamente una justificación histórica. Es evidente que en vez de definir el estado mediante el par (p, T) se lo puede definir mediante el par (p, V) .

En un termómetro común, también el estado se define mediante un par (p, V) ; si es un termómetro de mercurio, se supone $p = \text{const.}$, y entonces el estado se define mediante V . La diferencia con nuestro procedimiento está en lo siguiente: en nuestro caso *el propio sistema contenido en el calorímetro es el termómetro*; el estado de este sistema se define así por sus propios parámetros p y V , y no por los parámetros de otro sistema. De este modo se evita la introducción, antes del segundo principio, del concepto de equilibrio térmico entre dos o más sistemas, concepto que es un aspecto parcial del segundo principio.

2. Las experiencias de Joule aparecen aquí como la verificación de que existen o puede construirse ciertos tipos de recintos. Gracias a la existencia de estos recintos es posible definir la energía interna.

En el trabajo de Caratheodory, se introduce la pared adiabática *antes* de las experiencias de Joule, por medio de la propiedad a . Esta definición es discutible, porque un recinto podría ser adiabático cuando sus paredes son rígidas e inmóviles, y dejar de serlo cuando se deforman o alguna de sus partes se pone en movimiento.

Recintos diatérmicos. — Llamaremos así a un recinto impermeable a la materia, que no es adiabático. La experiencia muestra que esta clase de recintos es la más común. Un caso típico es el siguiente: si se coloca agua en una vasija metálica, cerrada y rígida, el estado puede ser alterado exponiendo la vasija a los rayos solares o a la llama de un mechero de Bunsen.

⁽³⁾ En esta definición, que es la de Caratheodory, U no queda definida para estados no alcanzables adiabáticamente. Pero esta dificultad puede siempre evitarse, con transformaciones recíprocas.

Contacto térmico. — Si un sistema está contenido en un recinto diatérmico y otro sistema está contenido en otro recinto diatérmico, y si ambos están dentro de un recinto adiabático, diremos que los sistemas están en *contacto térmico entre sí y con ningún otro cuerpo.*

Cantidad de calor. — Sea un sistema contenido en un recinto diatérmico. La experiencia muestra que en general se tiene

$$U - U_0 = -A$$

Si suponemos que vale en general el principio de conservación de la energía, es claro que el sistema debe haber intercambiado con el exterior alguna otra forma de energía, fuera del trabajo.

Diremos que en estas transformaciones se ha intercambiado una *cantidad de calor*, dada por la expresión

$$Q = (U - U_0) + A$$

que consideraremos como la expresión matemática del principio de conservación para los procesos termodinámicos (4).

En definitiva, vemos que tanto U como Q no son magnitudes directamente medibles, por este camino; la única accesible a la medida es A . No hay, pues, ninguna magnitud observable distinta de las magnitudes mecánicas, que pueda llamarse «calor» o «cantidad de calor».

Si un sistema recorre un ciclo, es $U_0 = U$ y por lo tanto $Q = A$; en este caso se puede calcular perfectamente la cantidad de calor que entra a un sistema.

Definiremos como unidad de cantidad de calor o «Caloría» a la cantidad de calor dada por la siguiente relación de equivalencia:

$$1 \text{ Caloría} = 427 \text{ kgm.}$$

(4) Es discutible hablar del calor como de una forma de la energía (Cf. JEAN PERRIN, *Les Principes*, pág. 121, 1903), pero de todos modos es lícito introducir la magnitud Q mediante la fórmula anterior.

Medida del trabajo. — De acuerdo con lo que ha sido dicho, tanto las variaciones de energía interna como los intercambios de calor, son calculables a base de la medida de los trabajos. Es esencial, pues, establecer en qué condiciones deben ser realizadas las transformaciones para que el trabajo sea medible.

En la práctica, todas las transformaciones en que el trabajo es medible se reducen fundamentalmente a las siguientes:

1. Procesos estacionarios.
2. Procesos cuasi-estáticos.

Procesos estacionarios. — Un ejemplo típico es el de la experiencia de Joule, para la medida del equivalente. Despreciando las aceleraciones del comienzo y del final en el sistema de paletas, es fácil calcular el A realizado sobre el sistema.

También pueden ser considerados como procesos estacionarios los calentamientos mediante el efecto Joule de una corriente de intensidad constante. El trabajo se calcula entonces por la fórmula conocida de Joule.

Procesos cuasi-estáticos. — Si sobre un sistema se efectúa una transformación termodinámica con una lentitud suficientemente grande como para que en cada instante pueda suponerse que hay equilibrio, la transformación se llama cuasi-estática.

En la práctica, una transformación de este tipo puede ser realizada cambiando las condiciones exteriores con suficiente lentitud como para que el sistema tenga tiempo de adecuarse gradualmente a las nuevas condiciones. Por ejemplo, si suponemos un gas en un cilindro vertical, provisto de pistón, podemos producir una transformación cuasi-estática agregando pequeñas pesas cada cierto tiempo sobre el pistón. Si, en cambio, el pistón fuese movido con brusquedad, se producirían corrientes en la masa gaseosa y los estados intermediarios no podrían ser considerados como estados de equilibrio.

En tales condiciones, es fácil calcular el trabajo que se pone en juego. Un caso muy común en la Termodinámica es la dilatación cuasi-estática de un fluido homogéneo. En este caso la Hidrodinámica demuestra que el trabajo en una transformación infinitesimal es

$$dA = p \cdot dV$$

siendo la presión única y normal a la superficie que se desplaza. Para una transformación finita, se tendrá

$$A = \int_1^2 p \cdot dV.$$

En este caso, el trabajo es fácilmente calculable si se mantiene p constante e igual en cada instante a la presión exterior.

En el caso particular que estamos considerando, el estado del sistema puede ser representado en un plano (p, V) por medio de un punto; la transformación que lleva de 1 a 2 será una curva determinada y el trabajo vendrá dado por el área encerrada. Si la transformación de 1 a 2 se hace por otro camino, la curva será distinta y el área, en general, será también diferente. Es decir que el trabajo A depende del camino. Como

$$Q = (U_2 - U_1) + A$$

resulta que Q también depende del camino, y dQ no es una diferencial exacta.

Procesos reversibles. — Una transformación termodinámica se llamará reversible si el sistema puede volver a su estado inicial recorriendo exactamente los estados de ida.

Máquinas térmicas. — Llamaremos así a un mecanismo de funcionamiento periódico, que intercambia calor con ciertos sistemas que llamaremos *fuentes térmicas*, y que produce trabajo mecánico.

Por funcionamiento periódico se entenderá:

1. Después de cada período o ciclo, las partes mecánicas vuelven a las posiciones y velocidades iniciales.
2. La sustancia que en la máquina es la encargada de intercambiar calor con las fuentes, vuelve al final de cada ciclo al estado termodinámico inicial.

Si la máquina intercambia calor con fuentes $F_1 \dots F_n$, diremos que funciona «entre» las fuentes $F_1 \dots F_n$.

En lo que sigue, supondremos que la máquina no intercambia calor con ninguna otra fuente del universo, fuera de las pue-

tas en consideración; en la práctica esto significará que si existen otros intercambios, deben ser inferiores a los errores de observación.

También supondremos que cualquier acontecimiento que tenga repercusión sobre el sistema, forma parte de la máquina y como tal debe volver a las condiciones iniciales al fin de cada período. Las acciones incontrolables o aperiódicas, como la de los cuerpos celestes, se suponen despreciables.

Si las transformaciones que acompañan al funcionamiento de una máquina térmica se hacen en forma reversible, diremos que la máquina funciona en forma reversible. En tal caso, la máquina podrá funcionar en sentido inverso intercambiando iguales cantidades de calor e iguales trabajos, pero con signos opuestos

Segundo Principio. — 1. Hay ciertas fuentes tales que ninguna máquina térmica puede funcionar con una sola de ellas. Las llamaremos «fuentes térmicamente homogéneas».

2. Dadas dos fuentes de este tipo, una será calificada de «caliente» y la otra de «fría», si al ser puestas en contacto térmico, el calor pasa de la primera a la segunda.

3. Una máquina térmica puede funcionar entre dos fuentes de esta clase, sacando calor de la fuente caliente, realizando un trabajo mecánico y entregando calor a la fuente fría.

Por el principio de conservación de la energía, debe ser $Q_1 = Q_2 - A$ el calor entregado a la fría, si es Q_2 el absorbido a la fuente caliente.

Teorema 1. — Si entre dos fuentes F_2 y F_1 funcionan una máquina M reversible y otra máquina reversible o irreversible, entonces se cumple la relación

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1}.$$

De acuerdo con el Primer Principio, se tendrá

$$A = Q_2 - Q_1 \tag{1}$$

y

$$A' = Q'_2 - Q'_1. \tag{2}$$

El cociente $Q_2 : Q_1$ puede ser aproximado por un número racional con la aproximación deseada. Podemos poner, por lo tanto, si N y N' son enteros y positivos

$$\frac{Q_2}{Q'_2} = \frac{N'}{N}. \quad (3)$$

Como la primer máquina es reversible podemos realizar un proceso combinado del siguiente tipo: N' ciclos de M' y N ciclos inversos de M .

En cada ciclo inverso, M' absorbe del exterior un trabajo A , absorbe una cantidad Q_1 de la fuente fría y entrega una cantidad Q_2 a la fuente caliente.

El trabajo total realizado por las dos máquinas en todo el proceso es

$$A_{\text{total}} = N'A' - NA.$$

La cantidad total de calor absorbida de la fuente caliente será

$$Q_{2,\text{total}} = N'Q'_2 - NQ_2 = 0.$$

La cantidad total de calor entregada a la fuente fría será

$$Q_{1,\text{total}} = N'Q'_1 - NQ_1.$$

De 1 y 2 se saca

$$A_{\text{total}} = Q_{2,\text{total}} - Q_{1,\text{total}}.$$

Pero como la primera cantidad del segundo miembro es nula, se tendrá

$$A_{\text{total}} = -Q_{1,\text{total}}.$$

Esta ecuación establece que al cabo del proceso completo, la fuente superior queda como al comienzo, mientras que la fuente fría ha perdido cierta cantidad de calor que ha sido transformado en trabajo. Como el proceso completo está compuesto

por muchos ciclos de cada máquina, ambas máquinas volverán al estado inicial al cabo de todo el proceso. Por lo tanto, A_{total} no puede ser positivo, pues en ese caso se tendría una máquina $M + M'$ que funciona con una sola fuente térmica. Luego, debe ser

$$A_{\text{total}} \leq 0$$

y, por la expresión anterior,

$$Q_{1.\text{total}} \geq 0$$

o también

$$N'Q'_1 \geq NQ_1.$$

Y eliminando N y N' mediante la 3, se tiene, ya que todas las cantidades de 3 son positivas

$$Q_2Q'_1 \geq Q'_2Q_1$$

o también

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{Q'_2}{Q'_1}. \quad (4)$$

Teorema 2. — Si entre las mismas fuentes trabajan dos máquinas reversibles, es

$$\boxed{\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{Q'_2}{Q'_1}}. \quad (5)$$

Si en el teorema anterior suponemos que M' es también reversible, intercambiando M por M' debe seguir valiendo la desigualdad probada. O sea, debe ser

$$\frac{Q'_2}{Q'_1} \geq \frac{Q_2}{Q_1}. \quad (6)$$

Para que ambas desigualdades 4 y 6 sean compatibles, debe valer sólo el signo de igualdad.

Rendimiento. — Los dos teoremas fundamentales anteriores pueden ser enunciados de otro modo, introduciendo el concepto de rendimiento. Denomínase rendimiento de una máquina térmica al número

$$\eta = \frac{A}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2}.$$

El teorema 1 se podrá entonces enunciar así: el rendimiento de una máquina irreversible no puede ser mayor que el de una máquina reversible, que funcione entre las mismas fuentes.

El teorema 2 se enunciará así: el rendimiento de dos máquinas reversibles es igual, si funcionan entre las mismas fuentes.

Temperatura termodinámica. — El teorema 2 es fundamental, pues demuestra, en forma completamente general, que el rendimiento de una máquina reversible no depende para nada de la máquina misma, es decir de la sustancia que recorre el ciclo, sino exclusivamente del estado de las fuentes. De acuerdo con este resultado, asignaremos a las fuentes térmicas un parámetro T , función del estado, que llamaremos temperatura termodinámica, tal que cumpla la relación

$$\boxed{1 - \frac{T_1}{T_2} = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = \eta}$$

Si $\eta = 0$, resulta $T_2 = T_1$.

Si $\eta > 0$, resulta $T_2 > T_1$.

Se puede probar, mediante el Segundo Principio, que estas relaciones son transitivas.

En cuanto a la escala, la definición es completamente arbitraria; para hacer coincidir este parámetro con el habitual, basta poner el valor

$$T_0 = 273$$

para una fuente térmica constituida por hielo en fusión a la presión normal. Si se tiene otra fuente F cualquiera, su temperatura T quedará definida por el rendimiento de una máqui-

na reversible que trabaje entre el hielo en fusión y F , por medio de la ecuación

$$\eta = 1 - \frac{T}{273}$$

Teorema. — Si un sistema s recorre un ciclo, intercambiando calores $Q_1 \dots Q_n$ con n fuentes que están a temperaturas $T_1 \dots T_n$, se tiene

$$\boxed{\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0}$$

correspondiendo el signo igual si el ciclo es reversible.

Introduzcamos otra fuente arbitraria a la temperatura T_0 y n máquinas reversibles $M_1 \dots M_n$, que trabajan entre las fuentes $F_1 \dots F_n$ y la fuente arbitraria F_0 .

Elijamos la máquina M_i de tal modo que entregue a la fuente F_i una cantidad de calor Q_i igual a la absorbida por el sistema de la misma fuente.

De acuerdo con el teorema fundamental 2, se tendrá

$$Q_{i0} = \frac{T_0}{T_i} Q_i$$

que será la cantidad de calor absorbida por M_i de la fuente F_0

Consideremos ahora un ciclo complejo, compuesto por un ciclo del sistema s y un ciclo de cada una de las máquinas $M_1 \dots M_n$. El intercambio neto de calor de las fuentes $F_1 \dots F_n$ durante el ciclo complejo será nulo; la fuente F_i entrega Q_i al sistema, pero recibe la misma cantidad de la máquina M_i . La fuente F_0 , por otra parte, pierde una cantidad de calor igual a la suma de las cantidades absorbidas por las n máquinas

$$Q_0 = \sum Q_{i0} = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

Por lo tanto, el resultado neto del ciclo compuesto es que el sistema compuesto de s más $M_1 \dots M_n$, recibe una cantidad de calor Q_0 de la fuente F_0 . Pero en una transformación cíclica el trabajo realizado es igual al calor total recibido por

el sistema. Así, como s y las n máquinas, retornan al estado inicial al final del ciclo compuesto, el único resultado final del ciclo compuesto es la transformación en trabajo de una cantidad de calor recibido de una única fuente F_0 . Si Q_0 fuese positivo, este resultado estaría en contradicción con el Segundo Principio. Por lo tanto, debe ser $Q_0 \leq 0$, o sea

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

Que es la expresión que se quería demostrar. Si el ciclo realizado por s es reversible, podemos describirlo en sentido contrario, en cuyo caso todos los Q_i cambian de signo. Aplicando la fórmula demostrada se tendría, en este caso,

$$\sum -\frac{Q_i}{T_i} \leq 0.$$

o también

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \geq 0.$$

Y para que las dos desigualdades sean compatibles, debe valer el signo igual.

En la demostración de este teorema se ha supuesto que s intercambia calor con un número finito de fuentes. Si s intercambia calor con una distribución continua de fuentes, la sumatoria se reemplaza por un integral.

Llamando dQ a la cantidad infinitesimal de calor recibida por s de una fuente a la temperatura T , se tendrá

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

valiendo el signo igual para los ciclos reversibles. La notación \oint indica que el integral se toma a lo largo de todo el ciclo ⁽⁵⁾.

⁽⁵⁾ La demostración de estos teoremas es prácticamente la que da E. Fermi en su *Thermodynamics* (pág. 36 y s., 1937). Es importante hacer notar, sin

La entropía. — De acuerdo con lo que acabamos de ver, un ciclo reversible está caracterizado por la igualdad fundamental

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0.$$

Como consecuencia, para una transformación reversible cualquiera, que lleve un sistema de un estado E_0 a otro E_1 , el integral

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = \text{const.}$$

cualquiera sea el camino que se emplee para realizar la transformación.

Esta propiedad nos permite introducir una nueva función de estado, la entropía, por la diferencia

$$S_1 - S_0 = \int_0^1 \frac{dQ}{T}.$$

Esta definición, en rigor, no es una definición de la entropía sino de las variaciones de la entropía. Si se elige un estado como estado normal, cada estado tendrá una entropía bien definida, a menos de una constante aditiva. Del mismo modo que el Primer Principio no da una respuesta al problema de la energía absoluta del sistema, y es necesario recurrir a la relatividad para calcularla; así, el Segundo Principio tampoco resuelve el problema de la entropía absoluta, y es necesario recurrir a otro postulado experimental para definirla. Ese postulado es el llamado Tercer Principio de la Termodinámica, formulado por Nernst y Planck.

Termómetros. Temperaturas empíricas. — El desarrollo realizado hasta aquí prueba que no solamente es posible llegar al

embargo, que allí las máquinas M deben recorrer ciclos de Carnot, restricción que aquí no es necesaria, por el camino que se ha seguido.

Segundo Principio sin la noción de temperatura sino que, también, la noción de temperatura es una noción secundaria o derivada y no un concepto irreductible, en la termodinámica fenomenológica.

En la práctica, sin embargo, es conveniente la definición y uso de una temperatura empírica, independiente del funcionamiento de una máquina reversible.

Supongamos, por ejemplo, que se quiere construir un termómetro de mercurio. Como es un fluido, se tendrá

$$T = T(p, V)$$

que es lo que se llama la *ecuación de estado* del cuerpo.

Si suponemos que p es constante, la ecuación de estado se convierte en

$$T = T(v)$$

de modo que las variaciones de volumen a p constante de un fluido pueden servir para medir T ; pero para ello sería necesario tarar el termómetro con una máquina reversible, lo que no se hace, ni es necesario. Se define una función cualquiera

$$t = t(v)$$

y se construye una escala, haciendo corresponder dos puntos fijos de t a dos puntos fijos de T . Como

$$T \text{ del hielo en fusión a } p \text{ normal} = 273$$

$$T \text{ del agua en ebullición} \quad \gg \quad = 373$$

en la nueva escala se hacen corresponder dos puntos cualesquiera de t con estos valores.

En el termómetro habitual de mercurio se pone

$$t \text{ del hielo en fusión} = 0$$

$$t \text{ del agua en ebullición} = 100.$$

De este modo, por definición, en dos puntos, por lo menos, un termómetro de mercurio nos da la temperatura termodinámica T . No hay razón *a priori* para suponer que en el resto de la escala las temperaturas coincidan (hecho el agregado de 273), pues las funciones

$$T = T(v) \quad \text{y} \quad t = t(v)$$

no tienen por qué coincidir. Por el contrario, la experiencia muestra que esta coincidencia no se realiza, y que tampoco coinciden entre sí las temperaturas dadas por diferentes termómetros. Para pasar de una a otra es necesario buscar una expresión teórico-experimental que permita el pasaje. Esa expresión es la fórmula de Lord Kelvin.

Fórmula de Lord Kelvin. — Para una transformación reversible infinitesimal, la variación de la entropía es

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

En el caso en que el sistema es un sistema a dos variables, se tendrá

$$dS = \frac{dU + p.dV}{T}$$

y para la unidad de masa

$$ds = \frac{du + p.dv}{T}.$$

Si tomamos T y v como variables independientes, siendo U una función del estado, se tendrá $U = U(T, v)$ y por lo tanto

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv.$$

Reemplazando en la expresión de ds ,

$$ds = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T + p}{T} dv.$$

Por otra parte, siendo s también una función del estado

$$ds = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_T dv.$$

Y como dT y dv son independientes entre sí

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p}{T}$$

Como las derivadas segundas cruzadas deben ser iguales, se tiene

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p.$$

Consideremos ahora en vez de T la temperatura empírica t , dada por un termómetro arbitrario. Introduciendo en la anterior t y v como variables independientes, en lugar de T y v , se tiene, recordando que $t = t(T)$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t = T \left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v \frac{dt}{dT} - p.$$

$$\int \frac{dT}{T} = \int \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}$$

Y, finalmente,

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt}{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p}$$

donde t_0 es la temperatura de congelación del agua a presión normal, y $T_0 = 273$. La fórmula anterior, debida a Lord Kelvin, permite calcular T en función de t , puesto que todas las magnitudes bajo el signo de integral son medibles. En efecto: $\frac{\partial p}{\partial t}$ se obtiene directamente de la ecuación de estado de la sustancia termométrica. En cuanto al denominador, si hacemos cumplir a la sustancia una expansión reversible e isotérmica, tomará una cantidad de calor

$$dq = du + p \cdot dv$$

de modo que

$$\left(\frac{\partial q}{\partial v}\right)_t = \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_t + p.$$

Bastará, pues, medir el calor que toma del exterior 1 gramo de sustancia termométrica en una expansión reversible a temperatura t .

Agradecimientos. — Agradezco a los doctores Enrique Gaviola y Guido Beck por la valiosa crítica y por las sugerencias que me hicieron personalmente y durante las sesiones del seminario del Observatorio de Córdoba, así como por haberme alentado a persistir en el desarrollo de esta idea que durante mucho tiempo me ha preocupado⁽⁶⁾. También agradezco a mi ex-profesor, doctor Teófilo Isnardi por habérselo tomado el trabajo de leer minuciosamente el manuscrito y haberme permitido, mediante sus observaciones, perfeccionar su realización. Finalmente, agradezco al Ing. F. Alsina por haber expuesto este trabajo en la cuarta reunión de física efectuada en La Plata, así como por sus sugerencias y críticas.

BIBLIOGRAFIA

- CARATHÉODORY: *Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik*, Mat. Ann., 1909.
- BRYAN: *Allgemeine Grundlagen der Thermodynamik*, Enc. Math. Wiss., tomo VI.
- BORN: *Kritische Betrachtungen zur traditionellen Darstellung der Thermodynamik*. Phy. Zeit., 1921.
- ISNARDI: *Axiomática de los Principios de la Termodinámica*, Buenos Aires, 1935.
- FERMI: *Thermodynamics*, New York, 1937.
- POINCARÉ: *Thermodynamique*, Paris, 1908.
- TOLMAN: *Reality, Thermodynamics and Cosmology*, Oxford, 1934.
- KEENAN: *Thermodynamics*, New York, 1941.
- ZEMANSKY: *Heat and Thermodynamics*, New York, 1937.
- EPSTEIN: *Thermodynamics*, New York, 1937.
- PLANK: *Termodinámica*, Barcelona, 1922.
- PERRIN: *Les Principes*, París, 1903.
- (Recibido el 29 de enero de 1945).

⁽⁶⁾ Ver los trabajos realizados en colaboración con el doctor E. LOEDEL, en los "Anales de la Sociedad Científica": *Una nueva forma de introducir la temperatura*, CXXVII, p. 271 (1939) y *Contribución a la fundamentación de la termodinámica*, CXXXIII 222 (1942).