

Capítulo 21

Metrología térmica

Experimentación

El método científico requiere la contrastación de las predicciones (analíticas y numéricas) con resultados de experimentos, esto es, de ensayos específicos excitados a propósito y destinados a medir ciertas variables. Se llama magnitud física a toda variable medible. También se desea medir las variables en fenómenos naturales (no se prepara artificialmente un experimento). Aunque las medidas experimentales pueden tener un carácter meramente cualitativo (p.e. comprobar que si se suelta un cuerpo cae), las medidas de mayor interés son las cuantitativas (en realidad, cualitativo y cuantitativo no son más que diferentes grados de precisión, y todo conocimiento, o es cuantificable, o no es conocimiento¹).

Las medidas experimentales pueden tener como fin el registro de las condiciones del experimento (o del fenómeno natural) o servir para regular y controlar procesos (en el laboratorio y en la industria).

Medir es comparar una variable con un patrón o unidad para obtener una relación de orden con sus múltiplos y submúltiplos, mientras que controlar es comparar una variable dada con una variable deseada (llamada función objetivo) para actuar en consecuencia (mediante accionadores) y tratar de forzar que coincidan. Cuando en el control se compara con un valor constante de referencia, se llama regulación (en vez de control propiamente dicho). El proceso de medida no implica la actuación de un observador, como resulta evidente en los sistemas de regulación automática.

La preparación del experimento se debe hacer tratando de que sólo aparezca la influencia de las variables de interés, aislándolas de las demás o resaltándolas de alguna otra manera (p.e. haciendo que ellas cambien y las otras no), utilizando los instrumentos de detección adecuados, y analizando el resultado (la mayoría de las veces para ver si se consiguió aislar las variables de interés y rectificar si no). Para facilitar la medida conviene que la evolución del sistema sea estacionaria (y mejor aún que su estado sea de equilibrio) para no tener que considerar las condiciones iniciales, las cuales han de ser perfectamente conocidas si se trata de evoluciones transitorias.

Metrología

Medir una magnitud es compararla con un patrón de esa magnitud, universalmente aceptado, aplicando una relación de orden (que debe estar claramente definida y aceptada

1. P.e., ¿cómo saber si al dejar un cuerpo cae?; ¿y si cayese a velocidad despreciable?.

universalmente) que permita, por réplica del patrón o partición equitativa de éste, alcanzar el grado de precisión (cifras significativas) deseado en la medida. La medida se expresa con un número (que mide el resultado de la comparación con el patrón) y la unidad a la que se refiere (esta última información es esencial, al ser común la utilización de múltiplos y submúltiplos de las unidades, e incluso el uso de unidades no pertenecientes al Sistema Internacional). Las condiciones del proceso de medida deben ser descritas de tal manera que se pueda reproducir en otro instante espacio-temporal.

Nótese que sólo se ha hecho referencia a una única magnitud en el proceso de medida. Sin embargo, resulta a veces más práctico (es decir, más sencillo y preciso) realizar la medida indirectamente por relación con otras magnitudes (que se miden con sus respectivos patrones), que no por comparación directa con un patrón suyo propio. En este caso, la relación entre la magnitud derivada y las otras debe estar claramente definida y universalmente aceptada. Siempre existirá una relación funcional que se podrá poner como:

$$\text{variable_deseada} = f(\text{variable_observada}, \text{otras_variables})$$

Por ejemplo, si se desea medir una distancia, puede utilizarse la relación:

$$\text{distancia_al_objeto} = f(\text{tiempo_del_reflejo}, \text{velocidad_de_la_luz})$$

donde f , que se llama función de calibración, en este caso se elige de la forma:

$$\frac{L}{1 \text{ m}} = \frac{t}{1} \left| \begin{array}{l} \text{con } c = cte \\ c_{luz} \text{ en el vacío} \end{array} \right. \quad (21.1)$$

y que sirve para prescindir del patrón "metro" y utilizar en su lugar el patrón "segundo" (de hecho, desde 1983 el metro se define como la distancia que recorre la luz en el vacío en $1/c_{luz}$ segundos, donde c_{luz} es una constante fijada internacionalmente, Tabla A.1).

Otro ejemplo de más interés aquí es la medida indirecta de temperaturas T en función de la presión p de un gas encerrado a volumen constante V y bajas presiones:

$$\text{temperatura_del_entorno} = f(\text{presión_del_gas}, \text{propiedades_de_los_gases_a_bajas_presiones})$$

que en este caso se elige de la forma:

$$\frac{T}{273,15 \text{ K}} = \frac{pV}{pV} \left| \begin{array}{l} \text{en el punto} \\ \text{triple del H}_2\text{O} \end{array} \right| \text{ gas cuando } p \rightarrow 0 \quad (21.2)$$

y que sirve para prescindir del patrón "kelvin" y utilizar en su lugar los patrones "kilogramo", "metro" y "segundo" que entran en la definición de las variables del segundo miembro.

Sin embargo, ya en este segundo ejemplo empiezan a surgir dudas sobre la universalidad de la ley, porque, a diferencia del primer ejemplo, donde la constancia de la velocidad de la luz en el vacío es un postulado básico (universalmente aceptado) de la física moderna, el hecho de que el segundo miembro de (21.2) no dependa del gas usado es sólo una tendencia experimental al ir disminuyendo la presión en sucesivos ensayos a volumen constante (no es un postulado).

Un tercer ejemplo tratará de aclarar todavía más el problema. Se trata de la relación entre la temperatura y la resistencia eléctrica R de un hilo de platino:

$$temperatura_del_entorno = f(resistencia_el\acute{e}ctrica_del_platino, propiedades_del_platino)$$

que en este caso se elige de la forma:

$$\left. \begin{aligned} \frac{T}{273,15 \text{ K}} &= \frac{R}{R_{\text{punto triple del H}_2\text{O}}}_{Pt} \cdot f(R)_{Pt} \\ &\text{normalmente } f = 1 + aR + bR^2 \text{ con } a = cte \text{ y } b = cte \end{aligned} \right\} \quad (21.3)$$

En este caso se comprende que esta ley no puede ser tan universal como las anteriores, porque está basada en una sustancia específica (¿serviría un platino con una parte por millón de impurezas de tal o cual clase?) y en una función experimental $f(R)$ de la resistencia eléctrica R , sobre la cual podría ser difícil un acuerdo unánime (tipo de función, número de términos, valor de los coeficientes).

En la práctica, se eligen unos pocos patrones básicos (en el actual S.I. hay 7 unidades básicas) y el resto de las magnitudes se miden con ellos con fórmulas claramente definidas, y se sigue hablando de patrones primarios (como en los ejemplos 1 y 2). Cuando se utilizan otras relaciones menos nítidas (como en el tercer ejemplo anterior) se habla de patrones secundarios, que se calibran con los patrones primarios (para tratar de mantener la universalidad de la medida) y suelen ser de gran utilidad práctica. Pueden definirse y calibrarse muchos tipos de patrones secundarios, que se eligen en función de los rangos de la magnitud a medir o de otras circunstancias experimentales (p.e. se pueden medir espesores por tiempo de reflexión, por interferometría, por absorción de radiación, etc., temperaturas por dilatación, por resistencia eléctrica, por termoelectricidad, por emisión de radiación, etc).

Instrumentación

Los instrumentos son dispositivos de medida o de control de las variables de un proceso. Tradicionalmente se distinguía según la terminación de su nombre en: -scopio (cualitativo y visual), -metro (cuantitativo y visual), y -grafo (registro cuantitativo sobre papel), aunque existe una tendencia general a usar siempre la terminación -metro, y a que toda la instrumentación sea eléctrica, para aprovechar la potencia de tratamiento de la información que tienen los microprocesadores digitales, siguiendo el esquema general de la Fig. 21.1. El tratamiento digital posibilita las siguientes tareas:

- muestreo redundante para minimizar el efecto del ruido aleatorio,
- muestreo simultáneo para obtener variables combinadas,
- muestreo rápido para señales transitorias,
- presentación de datos elaborados en tiempo real,

que de otra forma resultan impensables o muy complejas (se puede utilizar un registro masivo como la fotografía a alta velocidad y luego hacer el procesado en diferido).

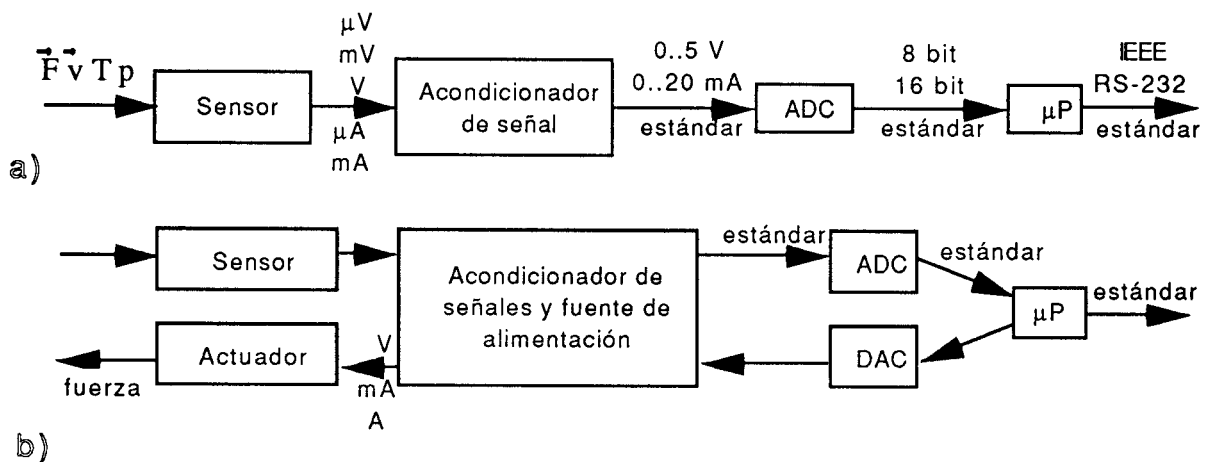


Fig. 21.1. Diagrama de bloques de los flujos de información en los procesos estándar de medida a) y control b). ADC y DAC son convertidores analógico-digital y digital-analógico, respectivamente, los cuales pueden estar dedicados a una línea, o multiplexados (exploración secuencial de líneas), μP es microprocesador, y las otras etiquetas corresponden a ejemplos representativos.

Debido a la comodidad de la transmisión eléctrica (remota, limpia y fácilmente gobernable), la mayoría de los transductores transforman las variables físicas en eléctricas (los sensores) o viceversa (los actuadores), por lo que el elemento más común de todos los instrumentos es el multímetro, que es esencialmente un voltímetro con unos circuitos accesorios que le permiten medir intensidades y resistencias eléctricas, además de voltajes. Hay dos grandes tipos de voltímetros, los analógicos y los digitales. Los analógicos están basados en la deflexión de una espira por la que circula una corriente en un campo magnético permanente (para corriente continua) o sincrónicamente excitado por la misma corriente (en alterna), es decir, en el galvanómetro. Los voltímetros digitales están basados en un voltaje de referencia, un divisor de tensión lineal, un reloj y un comparador.

Como muchos sensores están normalizados (p.e. termopares), muchos acondicionadores de señal son también estándar. Los acondicionadores de señal incluyen a veces otros sensores, como los sensores del punto cero en los termopares. En realidad, en lugar de hacer un acondicionamiento de señal especial para cada sensor (p.e. linealización de la respuesta del termopar y diferencia de temperatura de referencia), se pueden usar simples acondicionadores de rango de voltaje o intensidad, y dejar todas las correcciones para el microprocesador, aunque no es normal porque se penaliza severamente la velocidad de muestreo, que actualmente suele ir de 1 Hz a varios kHz (los de MHz son especiales y se usan en digitalización de imágenes).

Los equipos de medida y de control pueden incluir todos los componentes desde el sensor al microprocesador (sistemas autónomos, que son como ordenadores, pero con pantalla, teclado y almacenamiento de información rudimentarios), o bien excluir el microprocesador (sistemas de tarjetas enchufables), el cual puede ser entonces compartido con otras aplicaciones informáticas.

Todo instrumento tiene una curva de calibración característica que relaciona la salida del instrumento con el valor patrón de la magnitud correspondiente (si no se sabe, habrá que determinarla experimentalmente con ayuda de otros instrumentos). Normalmente sólo se calibran unos pocos puntos y el resto se extrapola con leyes sencillas. La curva de calibración debe ser comprobada de vez en cuando, según la confianza que merezca el instrumento.

Características metrológicas

Las características metrológicas de un instrumento de medida son:

Rango. Es el intervalo o margen de valores de la variable en el que el instrumento funciona. Se puede distinguir entre rango dinámico (en el que se mide conforme a las características dadas), rango de utilización (pueden disminuir las características), rango de almacenamiento (en el que no se deteriora), etc.

Precisión. Tiene dos significados: por una parte se refiere a la reproducibilidad de la medida con un mismo instrumento (a veces se llama repetitividad o fidelidad) y se mide por la desviación en diversas medidas correspondientes a la misma entrada (mide la bondad del aparato), y por otra parte se refiere a la exactitud (a veces se llama explícitamente exactitud a este tipo de precisión²) o desviación de la medida respecto a una entrada patrón que no se haya utilizado para calibración (también se puede estimar comparando la respuesta de varios aparatos). Para facilitar la interpolación, los instrumentos suelen diseñarse para que den una respuesta lineal, y la desviación máxima de la curva de calibración respecto a la recta se llama linealidad y suele expresarse en valor absoluto o en % del rango. Debido a la no linealidad de los instrumentos reales, al aumentar el rango disminuye la precisión.

Resolución. Es el grado de legibilidad del aparato (cuánto se puede apreciar). Viene limitado por el tamaño y grosor de las divisiones, grosor de la aguja o plumilla, número de dígitos del ADC, etc. Resulta muy engañoso utilizar indicadores digitales con más dígitos de la resolución del ADC. Un aparato bien diseñado debe tener una resolución igual al umbral de sensibilidad (si resuelve más es engañoso, y si menos está desperdiciando información).

Sensibilidad. Se puede definir como la variación de la salida por unidad de variación de la entrada ($dx_{salida}/dx_{entrada}$) o bien como la relación $x_{salida}/x_{entrada}$, y también se llama ganancia. Debido a la no linealidad de los instrumentos reales, al aumentar la sensibilidad disminuye la relación señal/ruido y el control puede llegar a ser inestable. Además, al aumentar la sensibilidad aumenta la fragilidad del aparato. Relacionado con la sensibilidad está el umbral mínimo de sensibilidad o entrada mínima que produce una salida apreciable.

2. En inglés, la repetitividad y la exactitud se denominan *precision* y *accuracy*, respectivamente.

Relación señal/ruido (SNR). Se define como $SNR \equiv 10 \cdot \log_{10}(x_{salida}/x_{umbral})$. Para aumentarla se puede, o bien aumentar la señal en origen (físicamente o con otro sensor más sensible), o disminuir el ruido en origen, o restar el efecto del ruido mediante otras medidas (p.e. compensador de temperatura en puentes de extensímetros), o bien restar un modelo adecuado del ruido.

Tiempo de respuesta. Es el tiempo característico que tarda un instrumento en indicar el resultado de la medida. Suele disminuir al aumentar el tamaño del sensor. Para medidas estáticas hay que esperar este tiempo de estabilización, y para medidas dinámicas sólo se puede muestrear a frecuencias inferiores (y los efectos de histéresis han de ser despreciables). Al aumentar la frecuencia de muestreo por encima de un cierto valor, disminuye la precisión.

Interfase. Son los equipos o partes de ellos destinados a acoplar unos equipos con otros. Aparte de la normalización mecánica, eléctrica y lógica de la interfase, se puede distinguir entre equipos activos y pasivos, según requieran o no un aporte de energía. La impedancia de salida de los sensores ha de ser baja (y la del medidor alta) para no perturbar mucho la señal. Además, son de interés otras características: peso, tamaño, fragilidad, manejabilidad, independencia, precio, etc.

Incertidumbre en la medida

No es posible aislar totalmente un sistema y por ello el valor de una variable fluctuará con el tiempo debido a perturbaciones incontroladas o incontrolables, por mucho que se trate de impedirlo. La medida de esa variable acusará esas fluctuaciones si trata de ser precisa, y el problema que subyace es cómo cuantificar la incertidumbre asociada a un proceso de medida.

En última instancia se sabe que el proceso mismo de medir conlleva una perturbación del mesurando, limitada inferiormente por el Principio de incertidumbre de Heisenberg, que puede expresarse en la forma $\Delta E \Delta t \geq h/(4\pi)$, donde ΔE es la energía que se le comunica al sistema a medir (variará su estado) y Δt es el tiempo que dura la medida. Pero como $h = 6,6 \cdot 10^{-34}$ J.s, la incidencia práctica de esta incertidumbre en la medida de variables macroscópicas es despreciable.

En realidad, es la influencia de parámetros que no se sabe o no se puede controlar bien durante la duración de la medida, y de las imperfecciones de los instrumentos involucrados, lo que explica las fluctuaciones en la medida, que dan lugar a esa incertidumbre que se trata aquí de cuantificar y que a veces se llama error de la medida, aunque no se puede hablar de un valor "exacto" porque no existe, como se ha dicho antes, y además la palabra error tiene un sentido de culpabilidad inaceptable (supuesto que se mida correctamente).

En definitiva, se trata de determinar un valor probable (la media, la mediana o la moda) y un intervalo de confianza (la desviación típica, el rango en el que está el 99% de las medidas, etc). Los métodos estadísticos sirven también para correlacionar variables dependientes, correlaciones temporales de una misma variable, etc.

En general, para una muestra de n valores de una variable x_i , se definen la media $\langle x \rangle$ y la desviación típica σ_x como:

$$\langle x \rangle \equiv \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad \text{y} \quad \sigma_x \equiv \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}{n-1}} \quad (21.4)$$

donde se ha dividido por $n-1$ en el cálculo de la desviación ya que uno de los grados de libertad se ha usado para calcular la media que interviene en la misma fórmula.

La incertidumbre en la medida puede ser aleatoria o sistemática, pero si no se realizan medidas redundantes y no se compara con la de otro instrumento no se puede discernir entre unas y otras. Cuando se piensa que se han evitado todas las incertidumbres sistemáticas (debidas a una deriva de las condiciones ambientales, a un mal ajuste de cero, a un error o deriva en la calibración, etc.), se supone que el resto de las perturbaciones son aleatorias (por la ley de los grandes números). Conviene comprobar esta suposición de aleatoriedad en algún punto, viendo que las medidas caen aleatoriamente a un lado y otro de la media para cualquier intervalo de tiempo elegido, y que no se aprecian derivas o secuencias específicas. Como se ve, la consideración de incertidumbre sistemática o aleatoria es meramente subjetiva y depende del grado de conocimiento del observador.

La incertidumbre se especifica en la forma $x = \langle x \rangle \pm \sigma_x$ (p.e., $T = 300 \pm 1$ K, lo que indica que el valor medio esperado es 300 K y la desviación típica 1 K, es decir, que es de esperar que en el 68 % de los ensayos el resultado esté entre 299 K y 301 K). A veces no se usa la incertidumbre típica (asociada a la desviación típica), sino la de 2σ (que abarca el 95% en vez del 68% de los casos) o la de 3σ (que abarca el 99,7%), pero si no se indica otra cosa se supone que se trata de la incertidumbre típica.

La resolución del instrumento impone un tope claro a la incertidumbre en la medida, aunque a veces el efecto limitador es la precisión y entonces es más difícil de estimar.

Un aspecto importante del análisis de incertidumbre en la medida es el acoplamiento entre las incertidumbres asociadas a medidas elementales. Si en la medida de una variable elemental X_i la incertidumbre (expresada por la desviación típica) es σ_i , la incertidumbre en una variable compuesta $Y=Y(X_1, X_2, \dots)$, supuesto comportamiento aleatorio normal, será³:

$$\sigma_Y = \sqrt{\left(\frac{\partial Y}{\partial X_1} \sigma_{X_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial Y}{\partial X_2} \sigma_{X_2}\right)^2 \dots} \quad \text{o bien} \quad \frac{\sigma_Y}{Y} = \sqrt{\sum \left(\frac{\partial \ln Y}{\partial X_i} \sigma_{X_i}\right)^2} \quad (21.5)$$

Por ejemplo, si la incertidumbre en la medida del diámetro D de una esfera es del 1% ($\sigma_D/D=0,01$), la incertidumbre en el volumen $V=(\pi/6)D^3$ será $\sigma_V=(\pi/2)D^2\sigma_D$, es decir, $\sigma_V/V=3\sigma_D/D$, del 3%. De (21.5) también se deduce que la incertidumbre en el valor medio de una variable que se mide n veces $Y=(X_1+X_2+\dots+X_n)/n$ es $\sigma_Y=\sigma_X/n^{1/2}$. Este resultado indica que si de verdad la incertidumbre fuese aleatoria (debido a la conjunción de infinidad de

3. Esta expresión se deduce del desarrollo en serie de Taylor de la función $Y(X_i)$.

perturbaciones aleatorias incontrolables), podría disminuirse todo lo que se quisiera mediante la redundancia, pero en la realidad esto vendrá limitado por el efecto de alguna incertidumbre sistemática preponderante no detectada, como lo podrá demostrar la comparación con medidas por otro procedimiento o con otro aparato (esto sirve para detectar nuevas incertidumbres sistemáticas y al ir eliminándolas refinar la medida todo lo que se quiera o pueda).

Variables a medir

Las variables a medir pueden clasificarse según su variación espacio-temporal en: de equilibrio (no varían ni espacial ni temporalmente), uniformes (no varían espacialmente), estacionarias (no varían en el tiempo, aunque se pueden incluir aquí las periódicas) y transitorias. Para que quede bien delimitada esta clasificación es necesario establecer un tiempo y una longitud característicos con los que comparar.

Las propiedades que más interesan en ingeniería térmica del estado de equilibrio de un sistema son: la temperatura T , la presión p , la composición química x_i , el volumen V (o bien el nivel de líquido en un depósito), la capacidad térmica específica $c_p(T, p \rightarrow 0)$, el factor de compresibilidad $Z(T, p)$ (o bien los coeficientes de dilatación y compresibilidad), la masa molar, la presión de vapor $p_v^*(T)$, la temperatura y presión del punto crítico y del punto triple, la máxima temperatura de inversión, las entalpías de cambio de fase y de formación, la velocidad del sonido, la tensión superficial, las propiedades ópticas (para transmisión de calor), etc. Nótese que no todas estas propiedades son independientes, pues la Termodinámica del equilibrio establece relaciones generales entre ellas.

Para los sistemas con flujos, además de las propiedades de equilibrio, interesa conocer las propiedades de transporte (conductividad térmica k , viscosidad μ , y difusividad D_i) y los parámetros del movimiento (velocidad o gasto másico, nivel de turbulencia, etc.), y todo ello en función del tiempo. También aquí la Termodinámica de la evolución establece relaciones generales entre ellas (p.e. k , μ y D_i han de ser positivas, y verificarse las relaciones de Onsager entre los acoplamientos, Cap. 10).

En principio, conocidas las fuerzas intermoleculares, queda determinado todo el comportamiento termodinámico, tanto en el equilibrio como en la evolución (la Mecánica estadística enseñaría cómo determinar las propiedades macroscópicas). Pero en la realidad no se conocen suficientemente bien estas fuerzas, y se hace necesario recurrir a la experimentación con cada sustancia particular si se quiere conocer con precisión sus propiedades; aún más, la escasez y la incertidumbre en estas medidas suele ser tan grande que las relaciones generales de la Termodinámica darían con poca precisión las propiedades derivadas de las consideradas como básicas, por lo que se prefiere medirlas directamente (p.e. se prefiere medir y tabular la presión de vapor $p_v^*(T)$ a calcularla a partir de $Z(T, p)$ con la regla de Maxwell, Cap. 6).

La temperatura se mide con termómetros de muy diferentes tipos, como se estudiará posteriormente.

La presión de un fluido en reposo se mide (casi siempre respecto a la presión ambiente) con un manómetro en U (gravitatorio), un tubo Bourdon (elástico), o un transductor eléctrico de membrana (por variación de resistencia, de capacidad, de inductancia, por efecto piezoeléctrico). Para fluidos en flujo interno se dispone una serie de tomas enrasadas en la pared, y para flujo externo se dispone un tubo de Pitot (la presión estática apenas varía con ángulos de guiñada de hasta 15°).

La concentración (composición química) es lo más difícil de medir, y muchas veces el analizador es tan complejo que ha de extraerse una muestra, transportarse y realizar el ensayo en diferido. El análisis puede basarse en una reacción química con sustancias características, en la medida de una propiedad física, o en el estudio espectroscópico de la emisión, absorción o dispersión de radiaciones. Las medidas físicas pueden basarse en puntos de cambio de fase, capacidad térmica, índice de refracción, conductividad térmica o eléctrica, constante dieléctrica, velocidad de difusión a través de medios porosos (cromatografía), inercia de los iones (hay que ionizar la muestra) en un campo electromagnético (espectrografía de masas), etc. Los medidores más modernos están formados por matrices de microsensores (diodos o transistores de materiales catalíticos) cada uno de los cuales responde selectivamente a la presencia y concentración de algunos componentes.

La capacidad térmica se mide por métodos espectroscópicos o calorimétricos, según se verá más adelante.

El factor de compresibilidad (o la dilatación y compresibilidad) se miden en células p - V - T , p.e. en un baño de mercurio que sirve a la vez para controlar el volumen y la presión (Fig. 21.2). Para la medida de ecuaciones de estado esfuerzo-deformación en sólidos deformables se utilizan métodos eléctricos (los extensímetros son pequeñas resistencias eléctricas cuya R varía con la deformación) o métodos ópticos (interferometría, polarimetría, moiré, holografía).

La masa molar se mide por osmometría o por alguna otra propiedad coligativa, según se indicó en el Cap. 7.

La entalpía de cambio de fase se calcula por métodos calorimétricos, o a partir de medidas de presión de vapor en ebullición o sublimación, p.e. $h_{lv} = T(v_v - v_l) dp/dT|_{sat}$ (para la solidificación se hace por diferencia, $h_{sl} = h_{sv} - h_{lv}$).

La entalpía de formación se calcula por métodos calorimétricos o a partir de medidas de la fuerza electromotriz de las reacciones.

La conductividad térmica se mide por calorimetría o a partir de la difusividad térmica en ensayos transitorios, según se explicó en el Cap. 11 para conductores y aislantes.

La viscosidad de un fluido se calcula midiendo la fuerza de arrastre de placas o cilindros, estableciendo un flujo de Couette y midiendo fuerzas de arrastre, o uno de Poiseuille y midiendo la pérdida de presión. También se puede calcular en función del tiempo que tarda en fluir una cierta cantidad de fluido en un aparato calibrado (tubo de Saybolt). La teoría

cinética del gas ideal indica que en este caso no depende de la presión y que es proporcional a $T^{1/2}$ (en los líquidos disminuye al aumentar la temperatura).

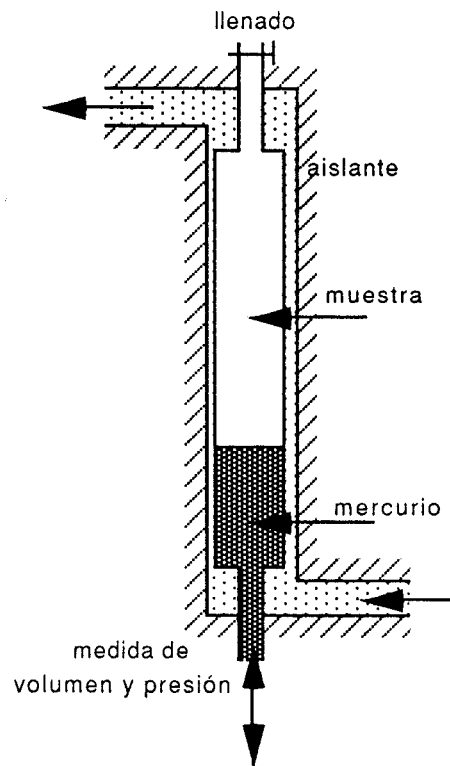


Fig. 21.2. Célula p - V - T para determinar experimentalmente la ecuación de estado térmica de una sustancia.

La difusividad másica D_i de una especie i en una cierta mezcla, es difícil de medir, pues, al igual que para la conductividad térmica de los fluidos, hay que asegurarse de que la convección sea despreciable. La teoría cinética indica que ρD_i no depende de la presión y que es proporcional a $T^{1/2}$.

La velocidad en flujos incompresibles se puede medir por seguimiento de trazadores, con tubo de Pitot ($v=C(2\Delta p/\rho)^{1/2}$, siendo C una constante de calibración que se mide moviendo el pitot en el fluido en reposo), con molinetes de eje paralelo o perpendicular alineados con un estabilizador (con un tacómetro mecánico, eléctrico u óptico), con hilo caliente (basado en la relación entre velocidad y enfriamiento), con láser (por efecto Doppler), etc. En flujo compresible se utilizan el pitot, el hilo caliente y el láser. Estos dos últimos métodos son capaces de operar a gran velocidad y permiten medir la intensidad de la turbulencia (desviación cuadrática media de la velocidad), su nivel (intensidad/velocidad media) y su espectro. Si se utilizan trazadores cromofóricos se puede visualizar a la vez el campo (vectorial) de velocidades y el campo (escalar) de temperaturas.

El gasto másico, $\dot{m} = \rho v A$, se puede calcular midiendo velocidades v y áreas de paso A (y estimando la densidad ρ), pero a veces es mejor medirlo directamente por cubicaje o pesada. Para flujos incompresibles en conductos se usan los medidores de desplazamiento (de pistón o de disco oscilante) y un reloj, los rotámetros, toberas o codos calibrados, o los de disimetría del perfil de temperaturas (con un calentamiento local y dos o tres termómetros). En flujo

compresible se usa el venturi o las toberas calibradas. Para flujo en canales, o bien se forma un depósito y se deja escapar por un agujero o por un vertedero, o se forma un estrechamiento en el canal, y se miden niveles o presiones.

Por otra parte, conviene establecer una clasificación entre las técnicas más directamente ligadas al análisis térmico, y que puede hacerse así:

- Medida de $T(t)$, es decir, medida de la temperatura (termometría) en función del tiempo cuando se aplica un estímulo controlable (p.e., calentamiento con deposición de energía constante) o al menos repetitivo (p.e., enfriamiento al ambiente). Sirve, entre otras cosas, para determinar los puntos de transición de fase.
- Medida de $\dot{h}(T,t)$, es decir, medida del flujo de calor $\dot{q}(T,t)$ o de trabajo $\dot{w}(T,t)$ en función de la temperatura alcanzada y del tiempo transcurrido. Suele denominarse globalmente como calorimetría, y aquí se incluye el análisis térmico diferencial.
- Medida de $V(T,p)$, es decir, de las variaciones del volumen de una masa de control al cambiar la temperatura o la presión, y se denomina análisis termomecánico o simplemente dilatometría, aunque a veces se reserva este nombre para la medida de $\alpha(T,p)$.
- Medida de $m(T,p)$, es decir, medida de la masa (o el peso) de una porción de materia condensada, para detectar absorciones, desorciones, reacciones químicas con la atmósfera circundante, etc. A esta técnica se le llama gravimetría.

Bucles de control

Como ya se ha dicho, las medidas experimentales pueden tener como fin el registro de datos de un proceso (datos de entrada y salida) o servir además para el control del proceso.

Un proceso es una secuencia de transformaciones elementales que aplicadas a unas variables de entrada suministran unas variables de salida. Sea $y_i(x_j, x_k)$ una representación de las variables de salida y_i (p.e. la temperatura de salida del agua por un grifo) como función de las variables de entrada controladas x_j (p.e. apertura del grifo) y de las variables de entrada incontroladas x_k (p.e. temperatura ambiente). El estudio de las variables que influyen en un proceso es importante para su diseño, su control, su mantenimiento y su análisis. Salvo para procesos rutinarios, habrá que hacer experimentos con el fin de saber:

- Cuales son las x_j que más influyen en las y_i deseadas.
- Cuales son los valores de x_j que optimizan las salidas y_i .
- Cuales son las x_j que minimizan la influencia de las x_k en las y_i deseadas.

Para cualquier tipo de proceso controlado (que puede ser de flujo de materia, cantidad de movimiento, energía e información), se puede esquematizar genéricamente un flujo de información asociado (flujo de señales) como el representado en la Fig. 21.3a.

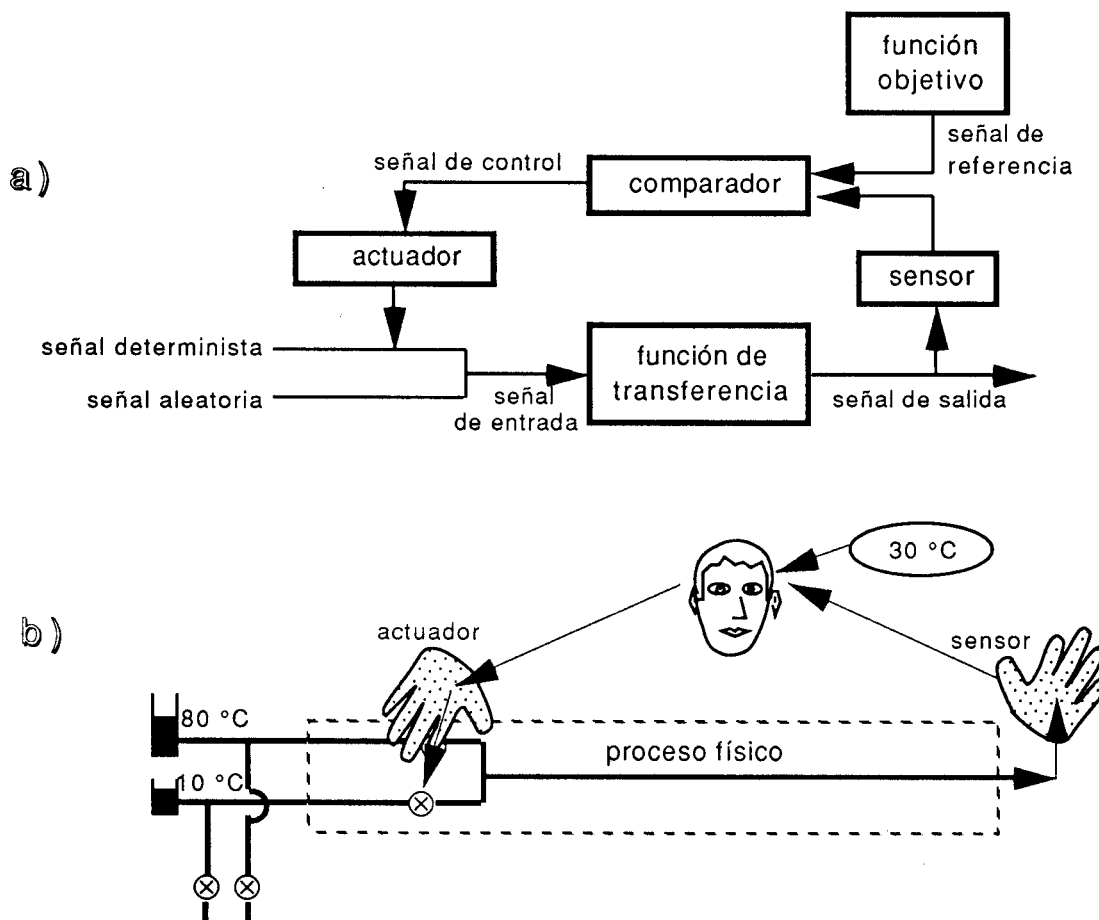


Fig. 21.3. a) Esquema general del flujo de información en un bucle de control de un proceso físico. b) Ejemplo de proceso físico controlado manualmente: regulación de agua caliente sanitaria.

La señal de entrada está formada por una combinación de señales, unas deterministas y otras aleatorias; la diferenciación entre señales deterministas y aleatorias la hace el observador en función de sus conocimientos e intereses, como se verá después. El comportamiento del sistema físico que se trata de controlar vendrá descrito por las leyes de la evolución correspondiente, y se podrá modelizar matemáticamente como una función de transferencia de información que asigna a cada señal de entrada una señal de salida (en función de propiedades de estado y de evolución).

El control consiste en muestrear la señal de salida (por medio de sensores), compararla con una señal objetivo o de referencia (valor deseado de la señal de salida), y generar una señal de control que modifique las señales deterministas a la entrada (mediante los actuadores adecuados).

Como ejemplo de bucle de control se presenta el esquema de la Fig. 21.3b, que corresponde a un modelo simplificado del proceso de regulación manual de agua caliente sanitaria.

Para poder modelizar el sistema de control (p.e. para simulación de sus actuaciones), se necesita previamente modelizar la función de transferencia del proceso físico. Para el ejemplo de la Fig. 21.3b, se trataría de un problema de transmisión de calor y mezcla adiabática de dos corrientes; suponiendo una tubería de pared delgada y diámetro D , en

presencia de un ambiente a temperatura constante T_o , la transmisión de calor se podría modelizar como:

$$\rho \frac{\pi D^2}{4} dx \cdot c_p \frac{\partial T}{\partial t} = \pi D dx \cdot h(T - T_o) + \frac{\pi D^2}{4} k \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx - \dot{m} c_p \frac{\partial T}{\partial x} dx \quad (21.6)$$

inercia local convección térmica conducción convección másica

siendo ρ , k y c_p propiedades del fluido y h el coeficiente global de transmisión de calor con el exterior. A partir de unas condiciones iniciales dadas, y conocido el gasto másico \dot{m} , integrando la ecuación (21.6), p.e. por diferencias finitas, para las tuberías de aporte (caliente y fría) se irían obteniendo los perfiles de temperatura en ambas tuberías, y en particular el valor en el punto de unión (T_1 y T_2), calculándose la temperatura de salida de la mezcla por $T_m = (m_1 c_{p1} T_1 + m_2 c_{p2} T_2) / (m_1 c_{p1} + m_2 c_{p2})$. Volviendo a aplicar la ecuación (21.6) a la tubería que lleva la mezcla se obtendría la temperatura de salida final T_s .

Una vez disponible este modelo dinámico del proceso, se puede simular su comportamiento frente a distintas iniciativas del controlador, y en particular la conocida inestabilidad que puede producirse si el controlador no se percata de las inercias del sistema y trata de corregir apresuradamente los gastos másicos de entrada a la vista de la temperatura de salida y la comparación con su temperatura deseada.

Para estudiar el comportamiento de los bucles de control, en lugar de elegir una señal de entrada cualquiera $y(t)$, se analiza la respuesta frente a las siguientes señales elementales normalizadas:

- Impulso; i.e. $y(t)=0$ excepto en $t=t_o$, siendo $\int y(t)dt=1$. Da la velocidad de disipación.
- Escalón; i.e. $y(t<0)=0$ con $y(t\geq 0)=1$. Da el tiempo de respuesta.
- Rampa; i.e. $y(t<0)=0$ con $y(t\geq 0)=t$. No se utiliza mucho.
- Oscilación armónica; i.e. $y(t<0)=0$ con $y(t\geq 0)=\text{sen}\omega t$. El análisis suele limitarse a la respuesta en frecuencia de la amplitud y el desfase en la salida en el estado periódico ($t \rightarrow \infty$).

Conocido el comportamiento para cualquiera de estas entradas elementales, puede predecirse el comportamiento frente a cualquier entrada $y(t)$ puesto que ésta se podrá considerar como suma de funciones elementales. A la relación $y_{\text{salida}}(t)/y_{\text{entrada}}(t)$ se le llama función de transferencia, y es propia del proceso de que se trate. Muchas veces la relación entre la entrada y la salida se puede modelizar con una ecuación diferencial de orden n de coeficientes constantes y se dice que el sistema es de orden n .

Los sistemas de orden cero sirven para modelizar comportamientos estáticos; para ellos $y_s(t) = k y_e(t)$, con $k = cte$, que se llama ganancia estática. Los sistemas de primer orden sirven para modelizar procesos en los que interviene un flujo o disipación (como el flujo térmico en termometría), en la forma $\tau \dot{y}_s + y_s = k y_e$, siendo τ el tiempo característico (que también se llama constante de tiempo). Suele llamarse tiempo de respuesta a τ (en él se alcanza el 63% del valor final) o a $2,3\tau$ (en él se alcanza el 90% del valor final).

Los sistemas de segundo orden sirven para modelizar procesos con inercia y disipación (p.e. acelerómetros y manómetros) en la forma $\ddot{y}_s / \omega + (2\gamma / \omega)\dot{y}_s + y_s = ky_e$ donde ω es la frecuencia natural del sistema (pulsación) y γ es el amortiguamiento.

Dejando aparte el proceso físico, el control puede ser de tres tipos: limitador (trata de obligar a que $y(t) < y_o$, como p.e. la boya de un depósito de agua), regulador (trata de obligar a que $y(t) = y_o$, como p.e. el reloj de agua, o un termostato), o servocontrolador (trata de obligar a que $y(t) = y_o(t)$ dada, como p.e. un radar de seguimiento). La Fig. 21.4 presenta los ejemplos más antiguos de sistema de control: el reloj de agua babilónico de rebose (≈ 1000 a.C.) y el reloj de agua de Ktesibios de Alejandría (≈ 250 a.C.). En el siglo XV en algunos molinos holandeses el eje de las aspas era móvil y disponía de una veleta para que siempre estuviese enfrentado contra el viento. Hacia el 1600, el alemán Drebbel construía hornos termostáticos utilizando una boya sobre una columna de mercurio, para controlar el calor aportado. En 1750, Watts inventó el regulador centrífugo de bolas, para mantener el régimen de giro de las turbinas de vapor frente a las variaciones de la carga.

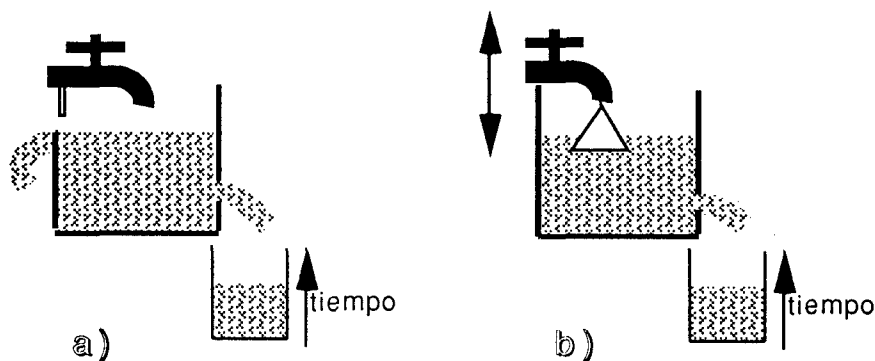


Fig. 21.4. Antiguos relojes de agua como ejemplo de controles limitador a) y regulador b).

En cuanto al tipo de información en que se basa la comparación con la referencia, el control puede ser de varios tipos: proporcional (se compara sólo el valor actual de la señal de salida), proporcional-integral (se utiliza la señal actual y el promedio integral acumulado, para evitar el posible efecto de picos de ruido), proporcional-diferencial (se extrapola la señal actual a partir de la trayectoria anterior), proporcional-integral-diferencial (PID, se hace una compensación promediada).

En cualquier caso, según el tipo de actuación del controlador, este puede ser: todo-nada, a escalones discretos, o proporcional (es decir, continuo). El control humano, además de las predicciones PID, se basa en filtros específicos y revisión interactiva de los modelos a aplicar (aprendizaje).

Al igual que la gran variedad de dispositivos electrónicos hizo necesaria una normalización en la simbología usada en los esquemas, para los diagramas de conexión e instrumentación en la industria de procesos fisicoquímicos se han desarrollado también unos símbolos estándar⁴.

4. Ver p.e. Johnson, C.D., "Process control instrumentation technology", Wiley, 1988.

Termometría

La temperatura es la variable macroscópica que caracteriza el estado térmico de un sistema (la fuerza de escape del calor), a veces también llamado nivel de energía térmica o grado de calentamiento/enfriamiento.

En el S.I. se han elegido como magnitudes básicas (definidas independientemente) siete (Apéndice 3): tiempo, longitud, masa, temperatura, corriente eléctrica, intensidad luminosa y cantidad de sustancia. Todas las demás magnitudes se definen como derivadas de las anteriores según relaciones universales (por ejemplo, la velocidad se define como la derivada del espacio recorrido respecto al tiempo, $v \equiv dr/dt$). Todas las magnitudes básicas son aditivas y extensivas excepto la temperatura, que es intensiva. Esto es problemático, pues como medir es comparar (establecer una relación de orden) con los múltiplos y submúltiplos del patrón elegido (la unidad de esa magnitud), es de desear que se puedan conseguir los múltiplos y submúltiplos por simple yuxtaposición del mismo patrón, o por partición equitativa de él, lo cual es aplicable a todas las unidades básicas del S.I. excepto a la unidad de temperatura (p.e., dos células de punto triple consideradas en conjunto no tienen el doble de temperatura). Esta inconveniencia no impide que se puedan utilizar definiciones como la (21.2) o la (21.3) para medir sin ninguna ambigüedad temperaturas, aunque sería mejor definir la temperatura como magnitud derivada de otras extensivas (como se hace con la velocidad), en la forma $T \equiv \partial U / \partial S|_{V, n_i}$, e introducir la entropía S como magnitud fundamental.

La temperatura así definida se puede llamar temperatura estadística para distinguirla de la definida por (21.2), que se llamaría temperatura de gas ideal. Aunque esta última definición parece universal, presupone que en cualquier estado térmico se puedan usar gases a bajas presiones, lo cual no es posible a muy bajas temperaturas (por debajo de 1 K se congela hasta el helio) o muy altas temperaturas (por encima de 1000 K no se conserva la cantidad de sustancia). Estos inconvenientes se acentúan aún más en cualquiera de las otras posibles definiciones de temperatura en función de alguna propiedad termométrica (sensible a la temperatura) de cualquier sustancia o grupo de sustancias, como la (21.3), o las basadas en la dilatación de sólidos líquidos y gases, o las basadas en la presión de vapor, o el potencial termoeléctrico, o la intensidad de radiación emitida (monocromática o total), color reflejado, índice de refracción, velocidad del sonido, ruido térmico, frecuencia piezoeléctrica, susceptibilidad magnética, rendimiento de un motor térmico, etc. Todas estas variables termométricas dan lugar a sus correspondientes termómetros, de los cuales los más representativos serán analizados posteriormente, pero antes se va a revisar el esfuerzo realizado para la universalización de las medidas de temperatura.

Temperatura práctica internacional

El primer acuerdo internacional fue tomado en 1927 en París por la Comisión Internacional de Pesos y Medidas, y se ha revisado en 1948, 1954, 1960, 1968, 1975 y 1990. Las características actuales de esta termometría práctica⁵ patrón son las siguientes:

5. Hasta la Conferencia de 1990, a estos acuerdos se les llamaba *International Practical Temperature Scale* (p.e. IPTS-68), pero desde ésta última se denomina ITS-90 porque se piensa ya que es suficientemente precisa.

1. Se elige un único punto exacto (por definición), el punto triple del agua, para definir la unidad, el kelvin, mediante la expresión (21.2). La Fig. 21.5 muestra el esquema de la célula de punto triple usada para la calibración de termómetros (introduciendo el sensor en la hoquedad de la célula).

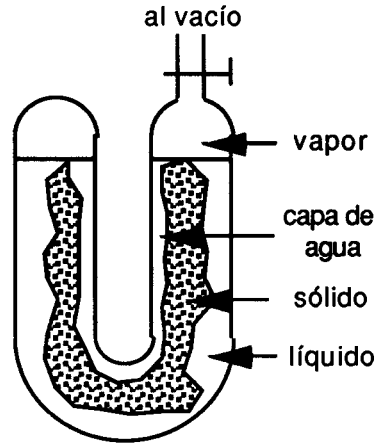


Fig. 21.5. Célula de punto triple usada para la calibración de termómetros.

2. Se divide la escala en varios intervalos (0...0,65 K, 0,65...5 K, 3...24,56 K, 13,80...1234,9 K y por encima de 1234,9 K).
3. Se dan valores aproximados de referencia a ciertos puntos fijos (invariantes termodinámicos). Punto triple del hidrógeno $T=13,80$ K, punto triple del oxígeno $T=54,36$ K, punto de fusión del aluminio $T=933,47$ K, punto de fusión de la plata $T=1234,9$ K, etc. Se piensa que la incertidumbre en este último es de 0,01 K.
4. Se definen las ecuaciones de interpolación o extrapolación en cada rango, en función de los puntos considerados fijos y los instrumentos recomendados.
5. Se describen en detalle los instrumentos que deben usarse en cada rango y los procedimientos a seguir. En la actualidad (ITS-90), de 0,65 K a 5 K se usa la curva de presión de vapor del helio, de 3 K a 24,56 K se usa el termómetro de gas de helio a volumen constante, de 13,80 K a 1234,9 K el termómetro de resistencia de platino, y por encima de ésta se usa un pirómetro monocromático, basado en la ley de Planck (no se especifica el tipo de pirómetro porque se cree que la longitud de onda influirá poco, aunque suele elegirse $\lambda=0,653 \mu\text{m}$), según la ley:

$$\frac{e_{\lambda,\beta}(T)}{e_{\lambda,\beta}(T_{Ag})} = \frac{\exp \frac{B}{\lambda T_{Ag}} - 1}{\exp \frac{B}{\lambda T} - 1} \quad (21.7)$$

con $B=0,01439 \text{ m.K}$ (no es necesario tener en cuenta el índice de refracción del aire) y $T_{Ag}=1234,9 \text{ K}$, siendo $e_{\lambda,\beta}$ la emitancia angular espectral (radiancia espectral o brillo, que se suele medir en $\text{W.m}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}.\text{sr}^{-1}$ si se usan detectores radiométricos o en $\text{cd.m}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$ si se usan detectores fotométricos).

Con ello se piensa que la incertidumbre absoluta desde 1 K hasta 273 K es menor de $\pm 0,002$ K, creciendo linealmente hasta $\pm 0,007$ K en el punto de fusión del aluminio, de ahí al punto de fusión de la plata ($1234,9 \pm 0,05$ K) menor de $\pm 0,2$ K, y de ahí al punto de fusión del wolframio (3693 ± 10 K) menor de ± 10 K. Esta precisión corresponde a las medidas de máxima exactitud obtenible actualmente en los laboratorios internacionales de homologación, pero en la práctica siempre se usan patrones secundarios cuya incertidumbre puede llegar a ser un orden de magnitud mayor, y en la industria se utilizan calibres terciarios que todavía tienen mayor incertidumbre, por lo que en el trabajo normal de laboratorio es difícil alcanzar una precisión absoluta de $\pm 0,01$ K a temperaturas normales y de ± 1 K a unos 1000 K, si bien es verdad que en la gran mayoría de los casos lo que interesa es conocer las variaciones relativas de temperatura y no sus valores absolutos, y entonces si se pueden resolver variaciones de $\pm 0,001$ K a temperatura normal y $\pm 0,1$ K a 1000 K.

Con la ITS-90 la temperatura de punto de hielo es $273,15 \pm 0,005$ K y la de punto de vapor $373,12 \pm 0,005$ K, por lo que se ve que su diferencia ya no es de 100 exactamente (ni en unidades absolutas, ni en la escala Celsius, que se define por $T/^{\circ}\text{C} \equiv T/\text{K} - 273,15$), por lo que el término “centígrado” que se venía usando hasta la IPTS-68 es inapropiado.

Termómetros

Los termómetros son pequeños sistemas termodinámicos calibrados que se ponen en contacto térmico con el sistema de interés hasta que alcanzan el equilibrio térmico, registrándose el estado alcanzado por el pequeño sistema calibrado. El termómetro ha de ser pequeño para que el proceso de equilibrado apenas modifique el estado del sistema de interés y dure poco tiempo, y ha de ser sensible (que se aprecien bien los cambios) y preciso (reproducibile). El calibrado puede ser una graduación cualquiera que sirva de registro, pues siempre se podrá pasar de esa escala arbitraria a la temperatura termodinámica con algún procedimiento como los descritos a continuación. Por supuesto que en la práctica los termómetros vienen graduados con una escala que aproxime bien la temperatura verdadera (p.e. se calibra en el punto de hielo y en el de vapor y se divide el intervalo en 100 partes iguales) y sólo en circunstancias excepcionales se recurre a traducir estas temperaturas empíricas T_e a temperaturas verdaderas T .

En realidad, aunque se acaba de decir que un termómetro se puede calibrar con el punto de hielo (≈ 0 °C) y el punto de vapor (≈ 100 °C), la incertidumbre en el equilibrio líquido-vapor es tan grande que nunca se usan estos estados para calibración. Los patrones usados son los puntos de solidificación de las siguientes sustancias puras (obtenidas por refinado por zona flotante) y que garantizan $\pm 0,1$ K hasta la antraquinona y luego $\pm 0,5$ para el resto:

galio	302,91 K
p-nitrotolueno	324,6 K
naftaleno	353,4 K
indio	429,75 K
estaño	505,1 K
antraquinona	557,8 K
perclorato potásico	572,6 K

cinc	692,68 K
sulfato de plata	697,2 K
aluminio	933,47 K

Como ejemplo de métodos de calibración de temperaturas empíricas se pueden citar:

Método isotérmico-isobárico. Se trata de saber la correspondencia entre la temperatura empírica T_e que mide un termómetro cualquiera y la T verdadera. En primer lugar, los experimentos con $T_e = cte$ serán realmente isotérmicos, es decir: $(\)_{T_e}$ es idéntico a $(\)_T$. Por otra parte, $(\partial V/\partial T)_p = (\partial V/\partial T_e)_p dT_e/dT$. Además, si se evitan los gradientes fuertes, un experimento puede aproximarse todo lo que se quiera al proceso reversible y conseguir que $(\partial S/\partial p)_T = (\partial Q/\partial p)_T/T$, con lo que la relación de Maxwell $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$ suministra la relación deseada:

$$\frac{d \ln T}{dT_e} = - \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T_e} \right)_p}{\left(\frac{\partial Q}{\partial p} \right)_{T_e}} \quad (21.8)$$

donde se ve que las cantidades que aparecen en el segundo miembro son directamente medibles con el termómetro empírico (y manómetros y vatímetros, por supuesto), y la constante de integración se elegirá de manera que la T verdadera del punto triple del agua corresponda a $T=273,16$ K. Aunque el problema del paso de T_e a T queda con esto formalmente resuelto, en la práctica sería necesario determinar dos derivadas experimentalmente en cada uno de los puntos intermedios elegidos para discretizar la integral involucrada en (21.8).

Método isentálpico-isobárico. En este caso se realizarían experimentos con el termómetro empírico para medir como antes el coeficiente de dilatación empírico $\alpha_e = (\partial V/\partial T_e)_p/V$, la capacidad térmica empírica $c_{p_e} = (\partial Q/\partial T_e)_p$ y en este caso también el coeficiente de Joule-Thomson empírico $\mu_e = (\partial T_e/\partial p)_h$, para que, sustituyendo en $\mu = (\alpha T - 1)v/c_p$ las relaciones $\mu = \mu_e dT/dT_e$, $\alpha = \alpha_e dT_e/dT$ y $c_p = c_{p_e} dT_e/dT$, se obtenga:

$$\frac{d \ln T}{dT_e} = \frac{\alpha_e}{1 + \mu_e \frac{c_{p_e}}{v}} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T_e} \right)_p}{V + \left(\frac{\partial Q}{\partial T_e} \right)_p \left(\frac{\partial T_e}{\partial p} \right)_h} \quad (21.9)$$

Método de la presión de vapor. De la relación general de Clapeyron se deduce:

$$\left. \frac{dp}{dT} \right|_{sat} = \frac{h_{lv}}{T(v_v - v_l)} = \left. \frac{dp}{dT_e} \right|_{sat} \frac{dT_e}{dT} \rightarrow \frac{d \ln T}{dT_e} = \frac{v_v - v_l}{h_{lv}} \left. \frac{dp}{dT_e} \right|_{sat} \quad (21.10)$$

Termómetros de dilatación

Pueden ser de dilatación de gas, de líquido o de sólido (en general, los líquidos dilatan más que los sólidos).

De gas. La temperatura de un gas a baja presión es proporcional a pV , aunque sólo se utilizan los de $V=cte$. Como gas se usa el N_2 , el H_2 o el He , según el intervalo de temperatura. Se trata por tanto de medidores de presión. Son voluminosos, lentos e incómodos.

De líquido. Pueden ser de expansión libre (p.e. el de mercurio), de compresión isocora (recipiente lleno) o de presión de vapor. El más usado es el termómetro de mercurio, que une a su respuesta casi lineal su pequeña inercia térmica (aunque también influye la del vidrio) y su amplio intervalo utilizable (desde -39 °C a 357 °C con $\pm 0,01\text{ °C}$, aunque presurizado con nitrógeno puede alcanzarse 550 °C); su inconveniente principal es que no da una salida eléctrica. El de metanol también se usa mucho: dilata seis veces más que el mercurio y se utiliza entre -100 °C y 80 °C con $\pm 0,1\text{ °C}$ (para más bajas temperaturas se usa el propano). Aunque su relación calidad/precio es muy buena, el vidrio es metastable y siempre tiene una deriva temporal. En los de recipiente lleno, y en los de presión de vapor, lo que se mide son presiones; puede usarse capilares de hasta 50 m entre el bulbo y el medidor, y son de respuesta rápida y cómodos de usar (van desde -100 °C a 300 °C con $\pm 1\text{ °C}$).

De sólido. Se aprovecha la diferencia de dilatación de dos láminas metálicas diferentes soldadas (bimetal). Si ambos metales tienen módulo de elasticidad similar y el mismo espesor e , la deformación ocasiona una curvatura $1/R=(3/2)\Delta\alpha\Delta T/e$, siendo $\Delta\alpha$ la diferencia de coeficientes de dilatación lineal y ΔT el incremento de temperatura respecto a la de soldadura. Uno de los metales suele ser invar (64% Fe, 36% Ni), que apenas dilata.

Termorresistencias

Si se arrolla un hilo conductor sobre un soporte aislante (varilla o placa) y se hace circular una corriente de intensidad constante (para que no influya el efecto Joule), las variaciones de temperatura ocasionan variaciones de resistividad y por tanto variaciones de voltaje entre sus bornes. Si se utiliza una alimentación a voltaje constante, se dispone la termorresistencia en un brazo del puente de Wheatstone, y, para compensar la resistencia del hilo de prueba, se prolonga el brazo adyacente también hasta el sensor, por lo que de éste salen tres o cuatro hilos. Si se utiliza una alimentación a intensidad constante, también salen cuatro hilos del sensor: dos por donde llega la corriente y otros dos que van al voltímetro.

El equipo es caro, pero la respuesta es muy lineal y el intervalo de temperaturas de utilización grande, aunque tiene mucha inercia (son grandes para que den más señal; el sensor normalizado es de $100\ \Omega$ a 0 °C). El más usado es el de platino, para el cual $d\ln R/dT \approx 0,004\text{ K}^{-1}$ desde -250 °C a 950 °C con una incertidumbre mínima de $\pm 0,001\text{ °C}$, aunque los aparatos normales sólo dan $\pm 0,1\text{ °C}$. También se usa el níquel, para el cual $d\ln R/dT \approx 0,007\text{ K}^{-1}$ desde -250 °C a 300 °C . Se los conoce como RTDs (*Resistance Temperature Detector*) y la mayoría de los sistemas de adquisición de datos ya están preparados para aceptar directamente la pequeña señal de los RTD estándar.

En los materiales semiconductores la temperatura apenas cambia la resistividad (que es enorme si no están dopados y pequeñísima si lo están suficientemente), excepto cerca de la transición aislante-conductor, donde pequeñas variaciones de temperatura (o de dopado) ocasionan enormes cambios de resistividad con una respuesta fuertemente no lineal ($d\ln R/dT \approx -A/T^2$, con $A \approx 4000$ K). Son pequeños, baratos y rápidos, y dan una señal mucho mayor que la de los RTDs, por lo que se utilizan masivamente para control entre -50 °C y 150 °C, llegando a tener una precisión de corte de $\pm 0,01$ °C. Se construyen sinterizando polvo de óxidos metálicos dopados (no suele usarse el silicio ni el germanio porque la influencia de las impurezas es enorme). Se los conoce como termistores (*Thermally Sensitive Resistor*).

Estos termómetros son activos, es decir, necesitan una alimentación externa para funcionar y van encapsulados en vidrio (para baja temperatura) o en sílice fundida (para alta temperatura).

Termopares

Si con dos hilos conductores distintos, se establece un circuito eléctrico abierto y se aplica una diferencia de temperatura entre las uniones heterogéneas, aparece una diferencia de potencial o fuerza electromotriz (f.e.m.), como se vio al estudiar los dispositivos termoeléctricos en el Cap. 10. Estos termómetros son los mas utilizados en la práctica, ya que, pese a su baja sensibilidad ($\approx 10^{-5}$ V/K), su no linealidad y su necesidad de conocer una temperatura de referencia, son muy baratos, muy cómodos, tienen una inercia mínima y pueden funcionar en cualquier intervalo de temperatura, desde -270 °C a 3000 °C, aunque las inhomogeneidades en los hilos y la deriva secular en sus propiedades (debido a la metastabilidad de los tratamientos que se le imponen: trefilado, evaporación, oxidación, corrosión, difusión en la soldadura, etc.) hace que la precisión sea sólo de $\pm 0,1$ °C y se requiera una calibración periódica (p.e. cada mes).

Aunque los semiconductores darían más f.e.m., su fragilidad hace que sólo se utilicen hilos metálicos. La unión de los hilos puede ser por simple trenzado, por soldadura de aporte (al estaño, para baja temperatura), o por soldadura autógena en atmósfera controlada (la eléctrica es la mejor). Conviene que la soldadura de prueba esté protegida por una vaina, que será cerámica en ambientes químicamente hostiles y metálica en ambientes eléctricamente hostiles (en este último caso no debe haber contacto entre la unión y la vaina). La protección y el grosor de los hilos alargan la vida, pero a veces es más importante la rapidez de respuesta o el pequeño tamaño (puede llegarse hasta algunos micrómetros). Los termopares están estandarizados y se designan por una letra según la tabla 21.1 (en la Fig. 21.6 se muestra la salida que suministran).

Radiómetros

Un radiómetro es un aparato que proporciona una salida (señal, normalmente eléctrica, pero a veces visual) dependiente de la irradiación i que incide sobre su elemento detector después de atravesar un cierto sistema óptico.

Tabla 21.1. Termopares normalizados.

Tipo	Hilos (+/-)	Rango	Precisión	Comentarios
T	Cu / constantán	-200 °C a 300 °C	± 1 °C	Es el mejor en su rango.
J	Fe / constantán	0 °C a 750 °C	±2,2 °C	Requiere vaina antioxidación.
E	cromel / constantán	-200 °C a 900 °C	±1,7 °C	Es el de mayor f.e.m.
K	cromel / alumel	-200 °C a 1200 °C	±2,2 °C	Uso general.
R	PtRh(13%) / Pt	0 °C a 1500 °C	±1,5 °C	Necesita protector.
S	PtRh(10%) / Pt	0 °C a 1500 °C	±1,5 °C	Necesita protector.
B	PtRh(30%) / PtRh(6%)	870 °C a 1700 °C	±0,5 °C	Necesita protector.
N	nicrosil / nisil	0 °C a 1250 °C	±2,2 °C	Es como el K y se oxida menos.

NOTA: constantán=CuNi(55/45), crómel=NiCr(90/10), alumel=NiMnAlSi(95/2/2/1), nicrosil=NiCrSi(84,5/14/1,5), nisil=NiSi(95,5/4,5).

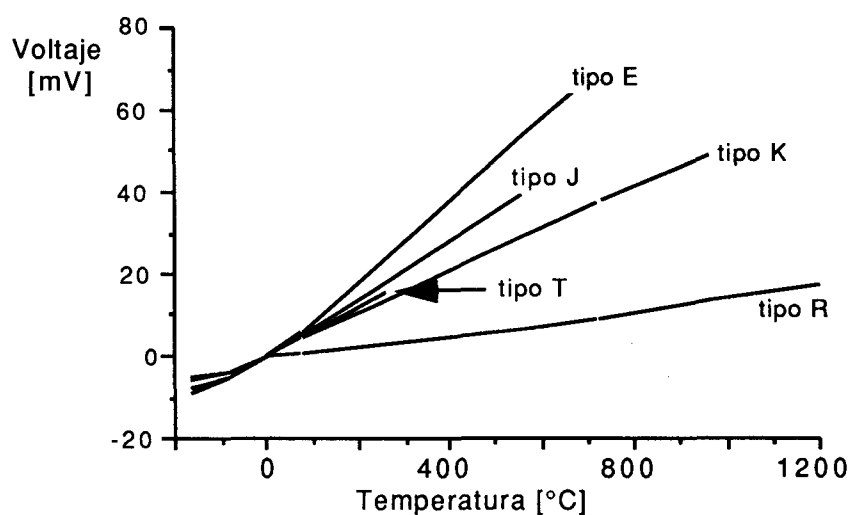


Fig. 21.6. Respuesta (en milivoltios) de los principales termopares normalizados.

Un termómetro de radiación es un radiómetro calibrado en temperaturas usando la configuración⁶ de la Fig. 21.7a, por lo que, como en general el usuario deseará utilizarlo en otra configuración (Fig. 21.7c), corresponderá al usuario estimar la temperatura verdadera a partir de la temperatura aparente de cuerpo negro y de las propiedades ópticas (emisividad, reflectancia, transmitancia y presencia de otras fuentes) de la configuración particular de que se trate.

El primer termoscopio fue el ojo humano, y la práctica enseñó al herrero a conocer el grado de calentamiento del hierro (su temperatura) por el brillo y color; y lo mismo puede decirse del soplador de vidrio y otros profesionales ‘horneros’. Ya desde la primera conferencia IPTS-27 se adoptó un termómetro de radiación como patrón para altas temperaturas: el de filamento.

6. DeWitt, D.P. y Nutter, G.D., “Theory and practice of radiation thermometry”, John Wiley and Sons, 1988.

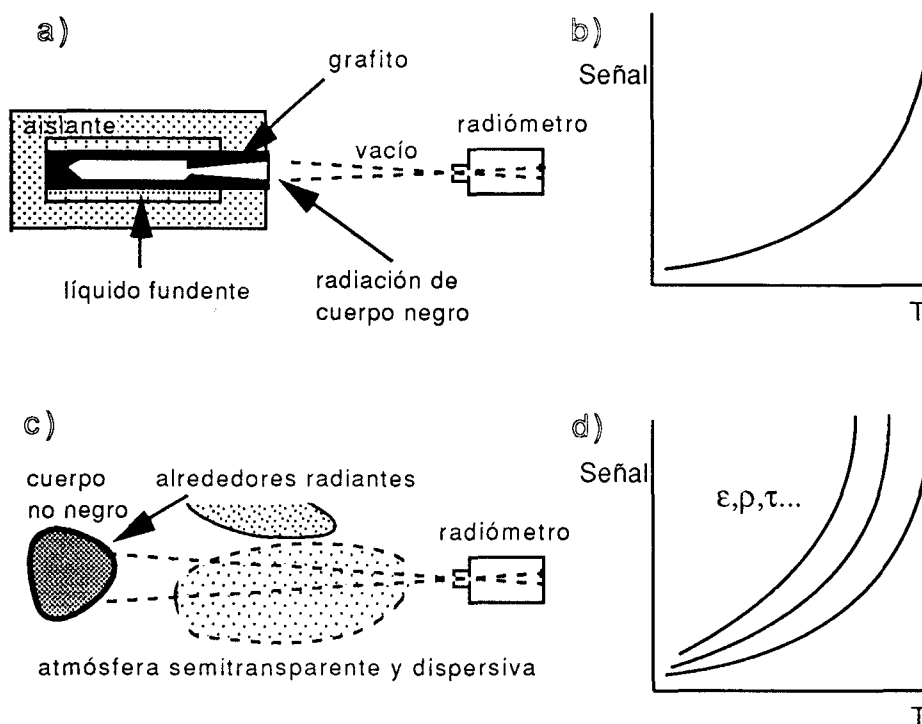


Fig. 21.7. a) Configuración con cuerpo negro usada para la calibración termométrica de un radiómetro; b) curva de calibración intrínseca del aparato; c) configuración práctica; d) la curva de calibración práctica depende no sólo del aparato sino de la escena (propiedades ópticas y otras fuentes).

Pese a la clarificación anterior, los termómetros de radiación suelen denominarse también radiómetros o pirómetros. Miden a distancia (sirven para objetos lejanos o en movimiento) y no están en equilibrio térmico con el objeto (sirven para temperaturas muy altas). Reciben la radiación emitida/reflejada/transmitida por el objeto de interés, más la que proviene del resto de objetos en el campo de visión (paredes y medio transmisor). Esta radiación proveniente del objeto depende de la presencia de otras fuentes y sus características, de la temperatura propia del objeto, de las propiedades ópticas de las superficies opacas y medios transparentes interpuestos, etc. Al igual que el problema de la termometría práctica convencional estaba muy condicionado por los efectos de transmisión de calor entre la muestra, el sensor y el ambiente, aquí el problema es la interacción radiativa entre ellos (aparte de la transmisión de calor del sensor a su carcasa).

Y es que toda la termometría resulta complicada en la práctica porque los sistemas de interés no están en equilibrio con el ambiente, y p.e. es difícil precisar qué se entiende por temperatura del aire (en un cierto punto espacio-temporal). Aun simplificando el problema y ciñéndose a un caso estacionario, uno podría decir que es la que marque un buen termómetro de mercurio, pero enseguida se comprende que la temperatura del mercurio vendrá influida no sólo por la temperatura del aire adyacente (desconocida) sino por el intercambio radiativo entre el termómetro y los alrededores (suelo, paredes, cielo, sol,...) que no estarán a la temperatura del aire; y esta perturbación radiativa no se evita rodeando el termómetro con una esfera opaca para que no vea el exterior pues en este caso la temperatura del aire dentro de la esfera se habría modificado.

El patrón de radiación es el cuerpo negro (en la Fig. 21.7a se esquematiza su construcción), el cual no refleja nada de los alrededores y emite una densidad de flujo normal (emitancia angular o radiancia) espectral $e_{\lambda,\beta=0}$ (vatios por metro cuadrado de área emisora y por metro de longitud de onda y en una cierta dirección que aquí se supone normal, $\beta=0$, aunque por ser cuerpo negro no influye), que viene dada por la ley de Planck:

$$e_{\lambda,\beta=0} = \frac{A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda T} - 1 \right]} \quad \begin{cases} A = 2\pi^5 k^4 / 15 = 3,7 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2 \\ B = hc/k = 0,0144 \text{ m.K} \end{cases} \quad (21.11)$$

que integrada sobre todo el hemisferio da la emitancia espectral (13.2), y volviendo a integrar ahora para todas las longitudes de onda da la emitancia total $e = \sigma T^4$ con $\sigma = (A/15)(\pi/B)^4 = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ (Cap. 13).

Como se ve, bastaría medir e , o e_λ y λ , o $e_{\lambda,\beta=0}$ y λ , para saber la temperatura de un objeto que se comportase como cuerpo negro. En realidad los sensores no miden e o e_λ sino la $\int e_\lambda d\lambda$ en un cierto intervalo de λ en el que son sensibles, y además al no ser los cuerpos perfectamente negros habrá que tener en cuenta cuando menos su emisividad ϵ . Si se elimina el efecto de las fuentes externas (p.e. mediante pantallas o filtros) y de la participación del medio transmisor (absorbiendo el vapor de agua y el dióxido de carbono, o eligiendo intervalos adecuados del espectro), basta con tener en cuenta la emisividad de la muestra, la cual puede medirse como muestra la Fig. 21.8.

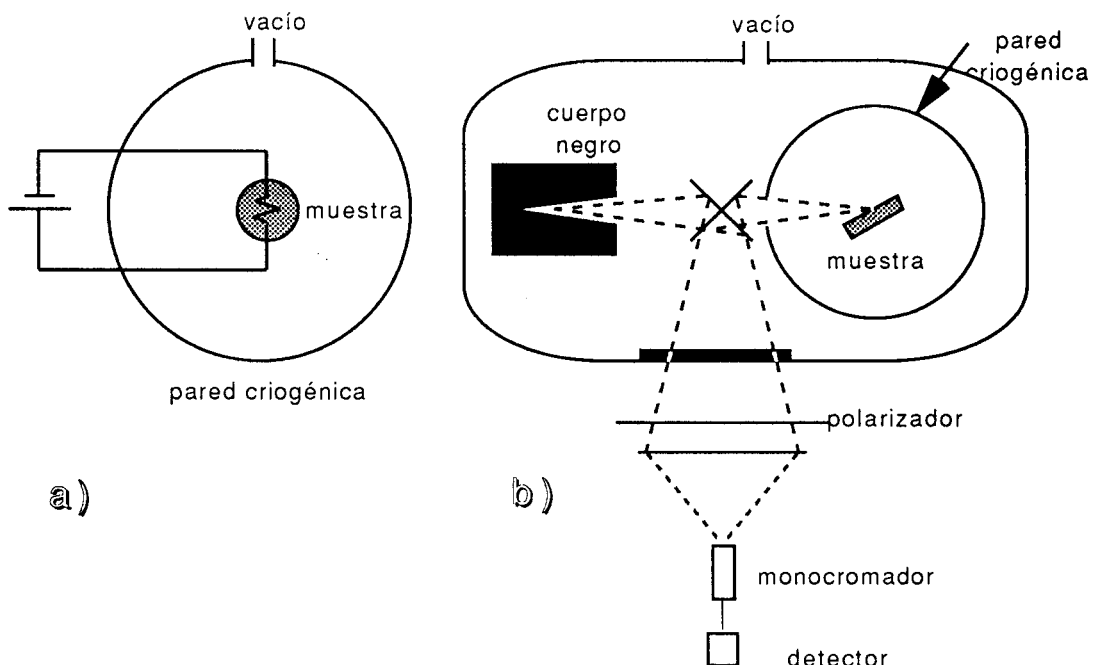


Fig. 21.8. Medida de la emisividad de un cuerpo opaco⁷: a) medida calorimétrica de la emisividad hemisférica total (se miden \dot{Q} , A y T por variación de resistividad del hilo embebido, y se usa $\dot{Q} = \epsilon A \sigma T^4$); b) medida radiométrica de la emisividad monocromática, direccional y polarizada (se mide la relación de emitancia respecto a un cuerpo negro, $\epsilon = e(\lambda, \beta, \theta, T) / e_{bb}(\lambda, T)$).

7. Hladik, J., "Métrologie des propriétés thermophysiques des matériaux", Masson, 1990.

De esta manera se definen los siguientes valores:

– Temperatura bolométrica (o calorimétrica, o de emitancia angular total), T_{bolo} , es aquella que se calcula con:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda T_{bolo}} - 1 \right]} d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda T} - 1 \right]} \varepsilon_\lambda(\lambda) d\lambda \xrightarrow{\lambda_1 \rightarrow 0, \lambda_2 \rightarrow \infty} = \frac{\sigma}{\pi} T_{bolo}^4 \quad (21.12)$$

donde las longitudes de onda de corte del sensor λ_1 y λ_2 se supone que abarcan la mayor parte del espectro y por tanto pueden sustituirse por 0 e ∞ , respectivamente, y obtener el último término de (21.12).

– Temperatura de color (o de emitancia angular espectral) a una longitud de onda dada λ , T_{color} , es aquella que se calcula con:

$$\frac{A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda T_{color}} - 1 \right]} = \frac{\varepsilon_\lambda(\lambda) A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda T} - 1 \right]} \xrightarrow{\lambda \ll \lambda_{e_{m\acute{a}x}}} \frac{1}{T_{color}} = \frac{1}{T} - \frac{\lambda}{B} \ln \varepsilon_\lambda(\lambda) \quad (21.13)$$

que, como $\varepsilon < 1$, indica que la temperatura de color indicada siempre es menor que la verdadera, T . Con esta aproximación, la sensibilidad respecto a la emisividad es $dT/T = (\lambda T/B) d\varepsilon/\varepsilon$, donde el coeficiente entre paréntesis es típicamente del orden de una décima o menor, por lo que la enorme incertidumbre que en la práctica se tiene sobre ε no resulta tan desastrosa como a primera vista parece.

– Temperatura bicolor (o de cociente de emitancias angulares espectrales) a longitudes de onda dadas λ_1 y λ_2 , $T_{bicolor}$, es aquella que se calcula con:

$$\frac{\lambda_1^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda_1 T_{bicolor}} - 1 \right]}{\lambda_2^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda_2 T_{bicolor}} - 1 \right]} = \frac{\varepsilon_\lambda(\lambda_2) \lambda_1^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda_1 T} - 1 \right]}{\varepsilon_\lambda(\lambda_1) \lambda_2^5 \left[\exp \frac{B}{\lambda_2 T} - 1 \right]} \xrightarrow{\lambda \ll \lambda_{e_{m\acute{a}x}}} \frac{1}{T_{bicolor}} = \frac{1}{T} - \frac{\ln \frac{\varepsilon_\lambda(\lambda_1)}{\varepsilon_\lambda(\lambda_2)}}{B \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right)} = \frac{\frac{1}{\lambda_1 T_{color,1}} - \frac{1}{\lambda_2 T_{color,2}}}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \quad (21.14)$$

donde también se ha mostrado la relación con las dos temperaturas de color correspondientes. Ahora la temperatura bicolor no tiene por qué ser menor o mayor que la verdadera. La enorme ventaja es que si la emisividad no varía entre esas dos longitudes de onda, la temperatura bicolor coincide con la verdadera.

Por otra parte, como en (21.11) sólo aparecen constantes fundamentales, esto sirve para definir la temperatura de igual modo a como se ha hecho en (21.2). De hecho, para temperaturas superiores a 1235 K se utiliza (21.11) y no (21.2), aunque entonces, en lugar de calibrar con el punto triple del agua ($T=273,15$ K) se hace con el de fusión normal de la plata ($T=1234,9$ K), ya que a bajas temperaturas la termometría de radiación es complicada en la práctica.

Conviene insistir en la importante simplificación que supone aproximar la ley de Planck por la ley de Wien (despreciar el '-1' en (21.11)), pues para los casos normales, $\lambda > \lambda_{\text{máx}}$ y el error es $< 1\%$.

Aunque se ha hablado de medir la emitancia e , las medidas absolutas (contando fotones o conociendo todos los demás términos del balance energético del sensor) son impracticables, y todos los termómetros de radiación realizan medidas relativas, como ya se vio en (21.7). Es decir, debido a la gran sensibilidad de los sensores radiométricos a pequeñas variaciones en su composición química y proceso de manufactura en general, y al efecto del entorno del sensor sobre la variable de salida, es impracticable el uso de un radiómetro sin calibrar (pese a la universalidad de las leyes anteriores).

Para evitar tener que usar un cuerpo negro patrón (que es engorroso), se han desarrollado patrones secundarios calibrados con un cuerpo negro. Como patrón secundario de calibración industrial se usa un filamento plano de wolframio ($50 \times 3 \times 0,075$ mm³) operando a voltaje constante (6 V), en el cual se ha calibrado previamente la temperatura equivalente de cuerpo negro (para una λ de trabajo) en función de la corriente aplicada. El filamento de estas lámparas calibradas ha de estabilizarse durante más de 100 horas a 2200 K al construirse, la ampolla sólo debe contener gases nobles y no debe invertirse la polaridad si se quiere mantener la calibración, que sólo servirá para instrumentos que midan en la λ de tarado. Como la emisividad del wolframio varía bastante con la longitud de onda, esta calibración secundaria no es buena para los radiómetros bolométricos, que deben ser calibrados con un cuerpo negro.

Tipos de sensores de radiación termica

Existen tres tipos de sensores radiométricos: los térmicos, los ópticos y los cuánticos.

Los detectores térmicos se llaman bolómetros y se basan en la termometría de contacto convencional, midiendo con un termopar o una termorresistencia la temperatura de un pequeño objeto (la cabeza del termómetro) donde se concentra con lentes o espejos la radiación que atraviesa la apertura del instrumento. El cálculo teórico de la curva de calibración (temperatura del objeto frente a temperatura del sensor) se reduce a un problema de transmisión de calor por conducción (hacia el soporte del sensor), convección (si el sensor no está al vacío) y radiación. Este último término es difícil de calcular porque no sólo depende de la temperatura del objeto y de sus características ópticas, sino que viene influido por los medios interpuestos y las paredes radiantes. En efecto, como se ha dicho, el aire absorbe selectivamente en algunas longitudes de onda, y las ventanas de protección y lentes de enfoque actúan de filtros cortando sobre todo las longitudes de onda largas que

contribuyen grandemente al flujo de energía a temperaturas normales; p.e. el vidrio normal corta a $1\ \mu\text{m}$, el de borosilicato a $3\ \mu\text{m}$, el de sílice fundida a $4\ \mu\text{m}$ (aunque a $2,8\ \mu\text{m}$ tiene una fuerte banda de absorción), el zafiro corta a $5\ \mu\text{m}$, el CaF_2 a $11\ \mu\text{m}$, etc. Sobre el detector incide la radiación que se desea medir y además la radiación de las paredes que lo rodean; como el factor geométrico de la apertura relativo al de las paredes será muy pequeño, para que exista una relación señal/ruido aceptable la temperatura de las paredes del sensor ha de ser mucho menor que la del objeto (por eso se suelen refrigerar criogénicamente los radiómetros que miden temperaturas normales), aunque otra solución es modular la señal y filtrar para eliminar la componente continua debida a las paredes (esto se hace obturando la apertura a una cierta frecuencia y midiendo la derivada de la energía recibida).

La curva de calibración usual de los bolómetros es $V=a+bT^4$, siendo V el voltaje de salida del termopar o termorresistencia y T la temperatura del objeto, ajustándose a y b por mínimos cuadrados con 3 ó 4 temperaturas conocidas en el rango de interés, siendo la incertidumbre típica de $\pm 1\ ^\circ\text{C}$. Es importante resaltar que la calibración sólo vale para medir temperaturas del objeto usado en la calibración, aunque, si se supone que la emisividad es constante (cuerpo gris), y conocida, puede aplicarse el correspondiente factor de corrección. También hay que tener en cuenta que la respuesta variará con la temperatura ambiente, por lo que habrá que mantener el pirómetro a temperatura regulada o comprobar que las variaciones no son importantes.

Los detectores ópticos se basan en la comparación de la intensidad monocromática proveniente del objeto con la de una fuente calibrada. El más usado es el pirómetro de desaparición de filamento, donde un observador humano (o un detector óptico) compara la radiosidad (brillo) del objeto a unos $0,65\ \mu\text{m}$ (se utiliza un filtro rojo porque es el que más radiación visible deja pasar de un objeto caliente) con la radiosidad de un filamento, superpuesto en el campo de visión, y del que se regula la intensidad eléctrica. Sólo sirve para $T > 800\ \text{K}$, y la incertidumbre típica es de $\pm 1\ \text{K}$ a $1000\ \text{K}$, $\pm 5\ \text{K}$ a $1500\ \text{K}$, $\pm 10\ \text{K}$ a $2000\ \text{K}$, etc., aunque puede mejorarse si se toman precauciones y de hecho ha sido hasta hace poco el patrón primario de termometría por encima del punto de fusión normal del oro. También hay instrumentos en los que el filamento está estabilizado y es la radiosidad del objeto la que se hace coincidir, disminuyéndola con un obturador proporcional.

Los detectores cuánticos se basan en la interacción fotoeléctrica (no térmica); es decir, la absorción de fotones de frecuencia ν , ocasiona transiciones entre niveles electrónicos con un salto de energía igual a $h\nu$, que da lugar a variaciones de la conductividad eléctrica (sensores fotoconductivos), o bien a una acumulación de carga (sensores fotocapacitivos o CCD), o bien genera directamente una diferencia de potencial (sensores fotovoltaicos), o puede llegar a desprender electrones (sensores fotomultiplicadores). Al no intervenir el ojo humano, es más ventajoso trabajar en el rango infrarrojo (se recibe más) que en el visible, aunque los componentes ópticos (ventanas y lentes) son mucho más caros. Las características de estos detectores, que son semiconductores, varían mucho con la temperatura, por lo que deben mantenerse a temperatura constante y corregir por las diferencias. Al igual que en los bolómetros, para conseguir una relación señal/ruido aceptable es necesario modular la radiación proveniente del objeto.

Los radiómetros cuánticos normales suelen agruparse en tres rangos: a) en torno a $1\ \mu\text{m}$ (p.e. fotodiodos de silicio, y pueden usar la óptica clásica; suele tratarse de radiación reflejada por el objeto), b) en torno a $3,5\ \mu\text{m}$ (han de usarse elementos de cuarzo fundido o zafiro; suele tratarse de una combinación de radiación reflejada y emisión propia) y c) en torno a los $10\ \mu\text{m}$ (para bajas temperaturas; han de usarse ventanas y lentes de CaF_2 , Ge, Si, NaCl, etc).

Muchas veces se desea disponer de un radiómetro de longitud de onda variable para medir la distribución espectral de la emisión de un objeto. Otras veces se desea disponer de una fuente de radiación monocromática de longitud de onda variable para ver cómo responde un objeto a cada radiación. En ambos casos se utiliza un aparato monocromador, el cual selecciona la longitud de onda por dispersión refractiva (prisma) o por difracción (redes), haciéndose girar el prisma o la red para barrer todo el espectro de interés.

Una característica importante de los radiómetros es el campo de visión, que debe ser menor que el objeto a medir ya que la respuesta será el valor medio de la energía recibida de todo el campo (en los instrumentos comerciales se da un diagrama del campo abarcado). Otro aspecto a tener en cuenta es el de la emisividad, que debe medirse aparte (p.e. comparando la señal con la de un cuerpo negro construido *in situ* haciendo un agujero en el objeto), aunque no es necesario hacerlo con precisión (p.e., un objeto a $2000\ \text{K}$ con $\varepsilon=0,9$ se vería como un cuerpo negro a $1948\ \text{K}$, si $\varepsilon=0,5$ se vería como un cuerpo negro a $1680\ \text{K}$, y si $\varepsilon=0,1$ se vería como un cuerpo negro a $1125\ \text{K}$). Otro efecto a tener en cuenta es que, aunque la influencia de las reflexiones sobre la radiosidad suele ser despreciable a alta temperatura, lo contrario es lo normal a baja temperatura, y así, un pirómetro óptico apuntando a la nieve indicaría ¡más de $1000\ ^\circ\text{C}$!, debido a la contribución de la reflexión solar.

La emisión característica (en el infrarrojo) de los medios transparentes (en el visible) tiene muchas aplicaciones, como la termometría de llamas basada en la emisión del CO_2 a $4,5\ \mu\text{m}$.

Imágenes térmicas

Añadiendo a un radiómetro un sistema de barrido espacial, se consigue formar un mapa bidimensional de temperaturas en los diversos puntos del objeto, que es fácil convertir en una señal visual (asignando niveles de gris o colores a las temperaturas) y presentarla como una imagen térmica (si no se utilizase ese falso color o brillo sólo serían visibles sin tratamiento los puntos con temperatura superior a unos $1000\ \text{K}$).

Es interesante señalar aquí las condiciones que posibilitan la "visión" (bien fotópica o bien térmica). Sea un detector a temperatura T_D en un ambiente a temperatura T_A y en presencia de un objeto a temperatura T_O y de otro objeto que llamaremos fuente a temperatura T_F ; para que la radiación proveniente del objeto sea detectable debe darse al menos una de estas circunstancias:

- si $T_F \gg T_O$, basta enfocar sobre el detector ($T_D \approx T_A$) la radiación reflejada por el objeto.
- si $T_O \gg T_A$, basta enfocar sobre el detector ($T_D \approx T_A$) la radiación emitida por el objeto.
- si $T_F \approx T_O \approx T_A$, o bien se enfría el detector a $T_D \ll T_A$, o bien se modula la contribución del objeto.

Si no se requiere formar imagen, la detección de radiación en el caso $T_O \approx T_A$ también puede basarse en aumentar el factor geométrico del objeto frente al detector.

Otros termómetros

Existen muchos otros tipos de termómetros, unos más orientados a aplicaciones particulares, pero otros de propósito general y que pueden llegar a desplazar en el futuro a los detallados anteriormente. Entre éstos cabe destacar los siguientes:

Los termómetros de circuito integrado (monolíticos, compuestos por dos transistores), al aplicarles un voltaje entre 4 y 30 V dejan pasar una corriente que no depende del voltaje y varía linealmente con la temperatura absoluta ($I/T \approx 10^{-6}$ A/K). Son baratos y cómodos, pero sólo sirven desde -50 °C a 150 °C y dan ± 1 °C; son lentos y requieren alimentación (aunque no regulada). Su perfecta linealidad simplifica mucho su calibración y uso.

Los termómetros piezoeléctricos son similares a los osciladores de cuarzo (cristal de cuarzo cortado según sus ejes cristalográficos y con un cierto espesor), excepto que en los osciladores se hace un corte tal que la frecuencia de oscilación sea muy poco sensible a los cambios de temperatura, mientras que para termometría se corta el cristal en una dirección tal que la variación con la temperatura sea lo más lineal posible, y lo que se hace es comparar las frecuencias de ambos cristales, obteniéndose una precisión absoluta de $\pm 0,05$ °C entre -80 °C y 250 °C, pudiéndose reducir la incertidumbre relativa un par de órdenes de magnitud por promedio estadístico.

Los termómetros de cristal líquido están basados en el cambio cromático de la reflectividad de ciertos cristales colestéricos. Sólo sirven para visualizar, su rango es muy reducido (≈ 20 °C) y su incertidumbre grande (± 1 °C), pero son muy baratos.

Los termómetros de índice de refracción están basados en que el índice de refracción (el cociente entre la velocidad de la luz en el vacío y en el medio de que se trate) es función de estado y por tanto varía con la temperatura. Las aplicaciones van desde la utilización de una fibra óptica como sensor, a la medida del campo de temperaturas interior en un medio transparente, detectándose la variación de temperatura por deflectometría de rayos o interferometría de ondas (en realidad se detectan integrales de camino, y es preciso que el campo de temperaturas sea bidimensional o axilsimétrico para que resulte práctica la desconvolución).

Calorimetría

Se trata de medir la cantidad de calor implicada en una transformación energética de un sistema termodinámico. En última instancia, el calor (energía térmica que pasa por la frontera del sistema en ese proceso) se determinaría a partir de la definición, en función del trabajo: $Q \equiv W_{adiab} - W$, pero, mientras que la medida de W es fácil y puede hacerse muy precisa (p.e. con vatímetros), el problema es conseguir controlar los estados inicial y final y la adiabaticidad del sistema; esto último no siempre es factible y se necesita entonces estudiar con detalle las interacciones del sistema con otros sistemas de los alrededores. La precisión

de las medidas calorimétricas suele depender más del aislamiento que de la instrumentación utilizada.

Conviene siempre tener presente que para mejorar la adiabaticidad puede resultar más conveniente controlar la temperatura del exterior para que se aproxime en cada instante a la de la muestra, que disponer de un buen aislante. Por otra parte, si se consigue un control perfecto del flujo térmico, puede ser todavía mejor aumentar la transmitancia térmica (en lugar de aislar) y utilizar las ecuaciones de la transmisión de calor (en cualquier caso el problema se centra en controlar el flujo de calor, haciéndolo despreciable o dominante)

Aparte de la medida de Q en transformaciones particulares (que en general dependerá del camino al no ser función de estado), la práctica calorimétrica se centra en la medida de varias funciones de estado: c_p (capacidad térmica a presión constante), Δh_v (entalpía de vaporización y otros cambios de fase) y Δh_r (entalpía de reacción).

Aparte de las aplicaciones ingenieriles de estas mediciones, son de utilidad en el estudio de la estructura atómico-molecular de la materia y en el estudio de los procesos biológicos (se utilizan microcalorímetros).

En la calorimetría práctica se usan patrones de calibración como el c_p de la alúmina ($c_{p\text{Al}_2\text{O}_3} = 467,8 + 1473(T/1000) - 718,7(T/1000)^2$ kJ.kg⁻¹.K⁻¹, con T en K) y las entalpías de fusión del ácido benzoico ($h_{sl} = 147,3$ kJ/kg, $T_{sl} = 396$ K), urea ($h_{sl} = 241,8$ kJ/kg, $T_{sl} = 406$ K), indio ($h_{sl} = 28,45$ kJ/kg, $T_{sl} = 430$ K) y antraceno ($h_{sl} = 161,9$ kJ/kg, $T_{sl} = 489$ K).

Tipos de calorímetros

La mayoría de los calorímetros funcionan a presión constante (normalmente la atmosférica), aunque algunos de ellos funcionan a volumen constante. Los tipos de calorímetros usuales son los siguientes.

Calorímetro adiabático. Es el más directo. Se trata de una cápsula rodeada de aislante, con un termómetro y una resistencia eléctrica. Se introduce rápidamente una pequeña cantidad de energía y se mide la temperatura a la que se estabiliza el termómetro, y todo ello con y sin muestra, deduciéndose por diferencia el efecto neto de la muestra. Una variante es el calorímetro de bomba (o bomba calorimétrica), que opera a volumen constante y por tanto mide variaciones de energía interna en lugar de variaciones de entalpía (la primera bomba calorimétrica se debe a Berthelot, quien en 1885 ya medía entalpías de combustión).

Calorímetro de hielo (o de mezcla, o de Lavoisier-1783, o de Bunsen-1870). Es el más antiguo. Se trata de una cápsula rodeada de aislante y en cuyo interior hay una cierta cantidad de agua en estado bifásico agua-hielo, dejando un espacio para la muestra. Lo que se mide es la cantidad de sustancia que cambia de fase (indicado por el nivel del líquido en la mezcla de hielo fundente, con ayuda de un capilar de mercurio en contacto con la mezcla). Se puede considerar como variante de este tipo de calorímetros aquéllos que utilizan sólo agua líquida y en lugar de medir la masa que cambia de fase miden la variación de temperatura del agua. Todavía se pueden incluir aquí los que utilizan otra sustancia calorimétrica en vez del agua (p.e. bloque de aluminio o cobre).

Calorímetro de flujo. Se trata de un volumen de control rodeado de aislante y con una resistencia eléctrica en su interior, haciéndose circular en régimen estacionario el fluido a ensayar, midiéndose las temperaturas de entrada y salida. Es especialmente indicado para gases, ya que si se trabajase con una masa fija, su relación masa/superficie sería muy pequeña y la incertidumbre en el resultado grande. Uno de los tipos más usados para la medida de entalpías de reacción en fase gaseosa es el de Junker.

Calorímetro diferencial. Es el más utilizado en microcalorimetría (mide flujos de hasta 10^{-6} W). Se trata de dos cápsulas iguales (en una se pone la muestra y la otra se usa de compensador) con resistencias eléctricas independientes y termopares que miden la temperatura de una y la diferencia de temperatura de la otra (termopares en serie). Los elementos calefactores se controlan tratando de que en todo instante la diferencia de temperaturas sea nula, y la diferencia de potencias aportadas mide con precisión el efecto térmico de interés (c_p o Δh). Además, la representación de la diferencia de potencias en función de la temperatura muestra los puntos de transición térmica (puntos de cambio de fase, transformaciones alotrópicas y reacciones).

Esta técnica se denomina calorimetría diferencial de barrido (CDB, o con las siglas inglesas DSC) y se utiliza mucho para el análisis químico. Un método más antiguo (desarrollado por Robert-Austin en 1899) de análisis térmico de caracterización (medida de puntos de transición) es el análisis térmico diferencial (ATD, o con siglas inglesas DTA), que consiste simplemente en calentar linealmente un bloque metálico en el que se alojan dos células, una conteniendo la sustancia de muestra y la otra con una sustancia conocida (de la que se conocen sus transformaciones), y representar la diferencia de temperatura entre ambas en función del tiempo. El ATD, con sus variantes, es el método más usado de análisis térmico, es decir, de medida de una propiedad física de una sustancia en función de la temperatura cuando es sometida a un programa de temperatura controlada.

Medida de capacidades térmicas

La capacidad térmica es una medida de la energía necesaria para incrementar la energía cinética y potencial de los átomos de una sustancia para que cambie de estado térmico (en los gases es la energía cinética la que más cuenta, y en las sustancias condensadas la potencial).

Aunque siempre se mide c_p , en el estudio fundamental de las propiedades de la materia es más importante c_v por estar más directamente relacionado con los parámetros microscópicos básicos como la energía interna (y no la entalpía), utilizándose para pasar de uno a otro la relación de Mayer generalizada (4.22):

$$c_p - c_v = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa} \quad \text{o bien} \quad \gamma - 1 = \frac{\alpha^2 T}{\rho \kappa c_v} \quad (21.15)$$

Para los gases y algunos líquidos (C_6H_6 , CCl_4 , CS_2), $\gamma - 1 \approx 0,5$, mientras que para otros muchos líquidos (H_2O) y todos los sólidos, $\gamma - 1 \approx 10^{-2}$. Para los gases puede medirse fácilmente c_p en un calorímetro de flujo, pero resulta más preciso calcular c_v a partir de la medida espectroscópica de las longitudes de onda de absorción de radiación. Para los

líquidos y los sólidos amorfos se recurre a la medida de c_p por microcalorimetría diferencial, pero para los sólidos cristalinos también puede calcularse c_v a partir de las medidas espectroscópicas y es más preciso.

Para sustancias condensadas se tiene que $c_p - c_v = Kc_p^2 T$ donde $K = \alpha^2 / (\rho \kappa c_p^2)$ es prácticamente una constante del material. Para ellas, la variación de la capacidad térmica con la presión es despreciable, y con la temperatura también en los líquidos, pero en los sólidos ya es de consideración. Como ya se indicó en el Cap. 4, para líquidos y sólidos volátiles se mide la capacidad térmica de la sustancia en equilibrio con su vapor, estando ésta relacionada con c_p a través de (4.33).

Para sólidos cristalinos monoatómicos se observa experimentalmente que $c_v/R \approx 3$ (ley de Dulong-Petit, 1819). Kopp-1864 extendió esta regla a cristales poliatómicos, estableciendo que $c_v/R \approx 3 \cdot \text{Número de átomos diferentes}$ (p.e. para el NaCl $c_v/R \approx 6$). Boltzmann-1871 explicó la ley de Dulong-Petit con métodos microscópicos clásicos (equipartición de la energía entre los 6 grados de libertad de vibración de los átomos de la red: 3 cinéticos y 3 potenciales). Einstein-1907 mejoró el modelo de Boltzmann introduciendo un modelo cuántico de osciladores a frecuencia fija ν , a determinar por métodos espectroscópicos, obteniendo:

$$\frac{c_v}{R} = 3 \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1\right]^2} \quad (21.16)$$

que ya explica cómo es que a temperaturas normales $c_v/R \rightarrow 3$ y a bajas temperaturas $c_v/R \rightarrow 0$, aunque es con la teoría de Debye-1912, en la que no se impone una frecuencia fija a los osciladores, sino que se impone una frecuencia máxima característica, con la que se llega a una descripción muy buena de la variación de la capacidad térmica con la temperatura.

Para los gases a bajas presiones (interacción molecular despreciable), el modelo clásico de equipartición de la energía (correspondiendo $(1/2)kT$ a cada grado de libertad) sólo proporciona una aproximación aceptable para gases monoatómicos, en los que efectivamente $c_v/R \approx 3/2$ (p.e. el helio). Ya para gases diatómicos hay que suponer que a las temperaturas normales los grados de libertad de vibración no están excitados (p.e. para el nitrógeno $c_v/R \approx 5/2$), o bien introducir un modelo parecido al de (21.16) y poner $c_v/R = \sum \theta_i^2 \exp\theta_i / (\exp\theta_i - 1)^2$, siendo $\theta_i = T_{vibr_i}/T$ y T_{vibr_i} unas temperaturas características obtenidas a partir de medidas espectroscópicas (p.e. para el nitrógeno $T_{vibr} = 3350$ K). Para gases poliatómicos las variaciones de c_v con la temperatura son muy importantes, y, aunque se puede extender el modelo anterior (p.e. para el agua $T_{vibr_i} = 2300, 5200$ y 5400 K), muchas veces hay que recurrir a la calorimetría.

En lugar de medir capacidades térmicas, puede medirse la relación de capacidades térmicas $\gamma \equiv c_p/c_v$, sobre todo en el caso de gases a bajas presiones, pues con la relación $c_p - c_v = R$ se deducen directamente aquéllas. El método más antiguo y sencillo de medir γ es el de Clément-Désormes, en el que se realiza una expansión isentrópica soltando un poco de masa

de un recipiente ligeramente presurizado. Otro procedimiento es el método de Rùchhardt (1929), en el cual se mide el periodo de las oscilaciones de un émbolo que se suelta en la boca de un tubo delgado encerrando una masa de gas (la precisión, $\approx 5\%$, es peor que la del anterior, pero resulta más intuitivo); una variante de este método es medir la profundidad de la primera bajada del émbolo, pero no es más preciso. Otra variante del método de Rùchhardt es la de Clark-Katz (1940) donde el pistón se hace oscilar electromagnéticamente en el interior de un cilindro conteniendo dos partes iguales de gas; se llega así a incertidumbres $\approx 1\%$. El método más preciso de medida de γ se basa en la velocidad del sonido, midiendo el espectro de transmisión de ondas acústicas (generadas por un cristal piezoeléctrico) con un detector en el otro extremo de un tubo (tubo de Kundt).

Cálculo microscópico de las propiedades térmicas de la materia

La Termodinámica clásica enseña que todas las propiedades de equilibrio de una sustancia simple compresible quedan descritas por la función $s=s(u,v)$, pero no enseña a calcularla, por lo que hay que recurrir a la experimentación (que es costosa y no es extrapolable) o a la Termodinámica estadística (que de momento sólo da resultados prácticos en los casos más sencillos, pero que ilustra mucho sobre el comportamiento general). A continuación se hace un resumen del método a seguir, tratando de poner énfasis en la capacidad de esta teoría y no en sus detalles.

El procedimiento para determinar las propiedades del estado de equilibrio ya se vio en el Cap. 2: dado un sistema aislado que puede adoptar i estados cuánticos, se trata de maximizar la entropía $S=-k\sum p_i \ln p_i$, condicionado a que la energía $U=\sum p_i U_i$ sea constante, siendo p_i la probabilidad de que el sistema se encuentre en el estado i (estado cuántico convenientemente numerado, de energía U_i), con $\sum p_i=1$. El problema todavía admite alguna hipótesis sobre el tipo de partícula que integra el sistema (si son distinguibles o indistinguibles, o si pueden tener la misma energía o no), y se resuelve por el método de los multiplicadores de Lagrange ($\partial S/\partial p_i + \lambda \partial U/\partial p_i + \mu = 0, \forall p_i$), llegándose a (ver más adelante):

$$p_i = \frac{g_i}{Z \exp(-\lambda - \mu U_i)^{\pm 1}}, \quad \text{siendo } Z = \sum \frac{g_i}{\exp(-\lambda - \mu U_i)^{\pm 1}} \quad (21.17)$$

$$\text{y con } \begin{cases} \times & \text{si estadística de Boltzmann} \\ + & \text{si estadística de Fermi - Dirac} \\ - & \text{si estadística de Bose - Einstein} \end{cases}$$

según el modelo de estadística que se utilice. En (21.17) g_i es el número de estados cuánticos que tienen la misma energía U_i (a este número también se le llama degeneración) y Z es la llamada función de partición, que está directamente relacionada con las variables macroscópicas en el estado de equilibrio a través de $S=-k\sum p_i \ln p_i = -k \ln p_i = U/T + k \ln Z$, o bien $U-TS = -kT \ln Z$ que enseña que $Z(T,V)$ es una forma del potencial termodinámico de Helmholtz. El problema de la Termodinámica estadística es pues llegar a calcular Z a partir de los niveles energéticos disponibles, aplicando la estadística apropiada, según se indica en (21.17).

Para la determinación de los niveles energéticos (U_i) se realizan medidas espectroscópicas, aunque en el límite de subsistemas sencillos débilmente interactivos (gases de baja masa molar, a bajas presiones, y sólidos cristalinos) se puede incluso determinar U_i teóricamente a partir de modelos elementales como la cuantización de la energía de una partícula en una caja, la cuantización de la energía de un rotor rígido, y la cuantización de la energía de un oscilador armónico. Para ello, se recordará que, similarmente a como la Mecánica clásica considera el movimiento como algo determinista (una masa m en un instante t se encuentra en una posición $x(t)$ tal que $md^2x/dt^2=F$), la Mecánica cuántica considera que sólo es posible saber la probabilidad de que una masa m se encuentre en el entorno del instante t en el entorno de la posición x , con una incertidumbre combinada tal que $\Delta x \Delta(mdx/dt) \geq h/(4\pi)$ (Principio de incertidumbre de Heisenberg-1926). Esta probabilidad se calcula como el módulo de una función compleja $\Psi(x,t)$ llamada función de onda, a partir de la ecuación de ondas $\nabla^2\Psi - (1/a^2)\partial^2\Psi/\partial t^2=0$, que en el estado de equilibrio (microscópico) da lugar a soluciones periódicas (ondas estacionarias) $\Psi(x,t)=\psi(x)\exp(-i2\pi\nu t)$ que cumplen $\nabla^2\psi + (4\pi^2\nu^2/a^2)\psi=0$, donde la velocidad de onda a y la frecuencia ν están relacionadas con la masa m y la energía U a través de la ecuación de Einstein $U=h\nu=ha/\lambda$, la de de-Broglie $m\nu=h/\lambda$, y la de la energía $U=(1/2)m\nu^2+U_p$, siendo U_p la energía potencial de la masa m , ν su velocidad y λ la longitud de onda asociada a la partícula (dualidad onda-corpúsculo), de donde se deduce que $(m\nu)^2=(U/a)^2=2m(U-U_p)$ y se llega a que la ecuación a resolver es:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (U - U_p) \psi = 0 \tag{21.18}$$

que se llama ecuación de Schrödinger, quien la propuso en 1926.

Solución para una partícula en una caja

Sea una caja unidimensional que se extiende desde 0 a L_x en la que se puede mover una partícula en ausencia de campos aplicados ($U_p=0$); como la solución ψ de (21.18) ha de ser continua siempre, y fuera ha de ser nula ($\psi=0$ para $x \leq 0$ y para $x \geq L_x$), la única posibilidad es la solución:

$$\psi = \sum A_{n_x} \text{sen} \sqrt{\frac{8\pi^2 m U}{h^2}} x \quad \text{con} \quad \sqrt{\frac{8\pi^2 m U}{h^2}} L_x = \pi n_x \quad \text{y} \quad n_x = 1, 2, 3, \dots \tag{21.19}$$

Es decir, una partícula en una caja sólo puede almacenar valores discretos de energía, que para una caja tridimensional vendrán dados por:

$$U = \frac{h^2}{8m} \left[\left(\frac{n_x}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z}{L_z} \right)^2 \right] = \frac{h^2}{8mV^{2/3}} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad \text{con} \quad n_i = 1, 2, 3, \dots \tag{21.20}$$

Los n_i son los llamados números cuánticos (en este caso, de translación) y son los que definen el estado microscópico del sistema. Con esto se pueden ya calcular las propiedades de un gas ideal monoatómico. Si se utiliza la estadística de Boltzmann, la función de partición será $Z = \sum \exp(-U_i/(kT)) = \{ \exp[-h^2 n^2 dn / (8mkTV^{2/3})] \}^3 = (2\pi mk/h^2)^{3/2} T^{3/2} V$, que con (21.17) da $s-s_o = (3/2)R \ln(T/T_o) + R \ln(V/V_o)$.

Por otra parte, la simple aplicación del principio de incertidumbre, $\Delta x \Delta(mv) \approx h$, con $\Delta x \approx L/n$, a la energía $U = (1/2)mv^2 = (mv)^2/(2m)$ ya enseña que la cuantización esperada es como la (21.20), sin tener que resolver la ecuación de Schrödinger, por lo que en lo sucesivo sólo aplicaremos este cálculo de órdenes de magnitud.

Solución para un rotor rígido

Es similar a la anterior, y basta sustituir en (21.20) la masa m por el momento de inercia $I = mL^2$, obteniéndose $U \approx (h^2/I)n^2$, que es muy parecido al valor realmente obtenido con la ecuación de Schrödinger $U = (h^2/(8\pi^2I))n(n-1)$, siendo este n el número cuántico de rotación.

Solución para un oscilador armónico

Análogamente, para un sistema masa-muelle de constante elástica k , la energía total será $U = (1/2)mv^2 + (1/2)kx^2 \approx h^2/(2m\Delta x^2) + (1/2)k\Delta x^2$, de donde se puede calcular el valor mínimo (fundamental) derivando e igualando a cero, obteniéndose $U \approx (h/(2\pi))(k/m)^{1/2} \equiv h\nu$, siendo ν la frecuencia propia del oscilador. En realidad la ecuación de Schrödinger da $U = h\nu(n+1/2)$, siendo este n el número cuántico de vibración.

Además de estos grados de libertad estudiados (traslación, rotación y vibración), se puede estudiar el de cambio de niveles electrónicos atómicos y moleculares, espines atómicos y nucleares, momentos dipolares, etc. Todo estaría cuantizado: si las partículas son débilmente interactivas, se puede considerar cuantizada la energía de cada una de ellas, y si no, la del conjunto. Es importante darse cuenta que el tamaño de los cuantos de energía suele ser muy diferente de unos grados de libertad a otros; p.e., para un mol de nitrógeno a temperatura ambiente, cuya energía interna es $U \approx (7/2)RT$, los cuantos de traslación están separados $\approx 10^{-10}RT$, los de rotación $\approx 10^{-2}RT$, los de vibración $\approx 10^1RT$ y los electrónicos $\approx 10^2RT$, lo que, entre otras cosas, enseña que a temperatura ambiente sólo los grados de traslación y rotación están completamente excitados (y son igualmente accesibles), y que sólo el nivel fundamental (el más bajo) de los modos de vibración y electrónicos estará ocupado.

Una vez obtenidos los niveles energéticos posibles U_i para cada partícula con la Mecánica cuántica (por cálculo o por medición), todavía es necesario conocer qué tipo de análisis estadístico es el más adecuado⁸, para llegar a la ecuación (21.17). Sea n el número total de partículas, n_i la fracción de ellas con energía U_i , y g_i el número de estados cuánticos que tienen la misma energía U_i (degeneración); los casos de interés son los siguientes:

- n partículas distinguibles distribuidas en n_i por cada nivel U_i . La solución es $n_i = [\exp(-\lambda - \mu U_i)]^{-1}$.
- n partículas distinguibles distribuidas en n_i por cada banda U_i (cada banda incluyendo g_i niveles indistinguibles). La solución es $n_i = g_i [\exp(-\lambda - \mu U_i)]^{-1}$.
- n partículas indistinguibles distribuidas en n_i por cada banda U_i (cada banda incluyendo g_i niveles indistinguibles). La solución es $n_i = g_i [\exp(-\lambda - \mu U_i) - 1]^{-1}$.
- n partículas indistinguibles distribuidas en n_i por cada banda U_i (cada banda incluyendo g_i niveles indistinguibles, pero con la exclusión de Pauli, es decir, $g_i \geq n_i$ y sólo una partícula por nivel). La solución es $n_i = g_i [\exp(-\lambda - \mu U_i) + 1]^{-1}$.

8. Ver p.e. Doolittle, J.S., "Thermodynamics for engineers", John Wiley & Sons, 1984.

El principio de exclusión de Pauli se basa en que la amplitud de la función de probabilidad de dos partículas indistinguibles ha de ser idéntica, y por tanto la función de onda de su conjunto ha de ser simétrica o antisimétrica respecto al intercambio de coordenadas de las partículas, pero si las funciones de onda son idénticas (es decir, corresponden a un mismo nivel energético) no pueden ser antisimétricas porque se anularían. Las partículas elementales materiales (e^- , p^+ , n) tienen función de onda antisimétrica y se llaman fermiones, mientras que las no materiales (fotones) la tienen simétrica y se llaman bosones (para partículas compuestas, se suman los fermiones y si da par es bosón y si impar fermión). Es decir, los fermiones no pueden tener el mismo estado cuántico.

RECAPITULACION

1. Se presentan unas ideas generales sobre experimentación y medida, y el problema central de la metrología: encontrar una función de calibración *variable_deseada* = *f(variable_observada, otras_variables)* lo más universal posible.
2. Se presenta una visión moderna de la instrumentación para medida y control, se discuten las características metrológicas de los sistemas, y se analiza en detalle el problema de la incertidumbre en la medida y los métodos de mejorarla.
3. Se hace un repaso de las principales variables a medir en los problemas de termodinámica básica y aplicada, así como de la problemática de los bucles de control.
4. El núcleo principal del capítulo es la termometría, que se trata con bastante detalle, describiendo los sistemas termométricos tradicionales y otros más novedosos, habiendo hecho especial hincapié en la termometría de radiación, incluyendo la moderna técnica de imaginería infrarroja.
5. Se estudia la problemática de la calorimetría, los tipos usuales de calorímetros y en especial la medida de capacidades térmicas, incluyendo una breve introducción a su cálculo estadístico microscópico.

PROBLEMAS

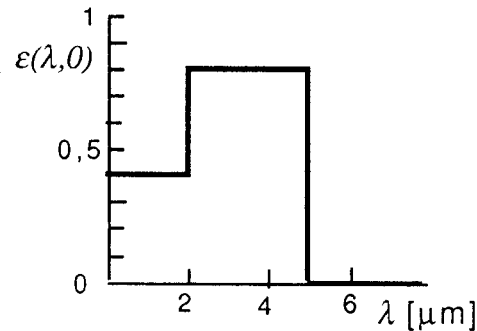
21.1. En la IPTS-68 la temperatura θ entre el punto de solidificación del antimonio T_{Sb} y el del oro T_{Au} se definía a partir de la f.e.m. \mathcal{E} de un termopar de Pt/PtRh al 10% en la forma $\mathcal{E}=a+b\theta+c\theta^2$, con la soldadura fría a 0°C y las constantes a , b y c determinadas por calibración en el punto del antimonio $\theta_{Sb}=630,74^\circ\text{C}$, en el de la plata $\theta_{Ag}=961,93^\circ\text{C}$ y en el del oro $\theta_{Au}=1064,43^\circ\text{C}$. Sabiendo que para un termopar dado se midieron $\mathcal{E}_{Sb}=5552\ \mu\text{V}$, $\mathcal{E}_{Ag}=9152\ \mu\text{V}$ y $\mathcal{E}_{Au}=10340\ \mu\text{V}$, determinar la temperatura correspondiente a $6345\ \mu\text{V}$ cuando la soldadura fría está a 25°C .

Sol.: $\theta=731,6^\circ\text{C}$.

21.2. La emisividad normal espectral de una cierta superficie lambertiana a $1600\ \text{K}$ se puede aproximar como en la figura. Se dispone de tres termómetros de radiación (TR1, TR2 y TR3) calibrados con un cuerpo negro; el TR1 es de banda estrecha y

sólo sensible en el entorno de $\lambda=0,65 \mu\text{m}$, el TR2 es de banda ancha, desde $3 \mu\text{m}$ a $5 \mu\text{m}$, y el TR3 es de radiación total. Suponiendo que la respuesta de los termómetros es constante en todo el margen de longitudes de onda, calcular la temperatura que indicaría cada uno de ellos.

Sol.: $T_{TR1}=1500 \text{ K}$, $T_{TR2}=1470 \text{ K}$, $T_{TR3}=1384 \text{ K}$.



21.3. En un horno a $175 \text{ }^\circ\text{C}$ se introduce un bloque de aluminio anodizado ($\epsilon=0,92$) inicialmente a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). Se dispone de un termómetro de radiación monocromática de $\lambda=4,3 \mu\text{m}$ calibrado con un cuerpo negro. Se pide:

- Relación entre la temperatura indicada T_{color} , la temperatura real del aluminio T_{Al} y la temperatura de la pared del horno T_{pared} .
- Diferencia entre T_{Al} y T_{color} en el instante inicial y en el final.

Sol.: a) (ver más abajo); b) $(T_{Al}-T_{color})_{inicial}=46 \text{ }^\circ\text{C}$, $(T_{Al}-T_{color})_{final}=0$.

$$i_\lambda = \epsilon_\lambda(\lambda, 0) e_{\lambda, bb, T_{Al}} + \rho_\lambda(\lambda, 0, 2\pi) e_{\lambda, bb, T_{pared}} \xrightarrow{\rho_\lambda(\lambda, 0, 2\pi) = 1 - \epsilon_\lambda(\lambda, 0)}$$

$$\frac{A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{B}{\lambda T_{color}}\right) - 1 \right]} = \epsilon_\lambda(\lambda, 0) \frac{A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{B}{\lambda T_{Al}}\right) - 1 \right]} + (1 - \epsilon_\lambda(\lambda, 0)) \frac{A/\pi}{\lambda^5 \left[\exp\left(\frac{B}{\lambda T_{pared}}\right) - 1 \right]}$$