

# A Escala Internacional de Temperatura de 1990 ITS-90<sup>a</sup>

M. J. LOURENÇO, M. I. LAMPREIA, C.A. NIETO DE CASTRO\*

*"To fix on a unit or degree for the numerical measurement of temperature, we may... call some definite temperature, such as that of melting ice, unit, or any other number we please."*

William Thomson, Lord Kelvin (1854)

## 1. INTRODUÇÃO

A definição de temperatura resultou da lei empírica conhecida pelo princípio zero da termodinâmica, a partir da qual logo se inferiu da existência de uma propriedade Termodinâmica que apresentaria o mesmo valor em vários sistemas que se encontrassem em equilíbrio térmico.

A explicação científica do facto acima referido, baseou-se na constatação de que aquela propriedade poderia ser representada por qualquer função da pressão e do volume molar de uma fase homogênea de referência (termómetro), função esta que deveria permanecer constante ao longo de uma sucessão de estados de equilíbrio. O valor numérico da temperatura assim definida estaria então dependente da função adoptada (escala de temperatura) tendo portanto uma base convencional.

A temperatura absoluta é definida em termos das propriedades de um gás ideal, obtendo-se assim uma escala bastante conveniente, pois que além de não depender das propriedades de qualquer substância, apresenta valores sempre positivos que variam no mesmo sentido da noção fisiológica de calor "grau de aquecimento de um corpo".

A temperatura termodinâmica de um material, em qualquer estado termodinâmico de equilíbrio, é independente de qualquer escala prática de temperatura. No entanto, quanto melhor for a escala mais perto estão os valores da temperatura, que esta fornece, dos valores da temperatura termodinâmica.

Da necessidade de comparação dos valores de propriedades termodinâmicas, sensíveis à temperatura, e medidos em diferentes laboratórios, surgiu a ideia da adopção de uma escala de temperaturas aceite a nível internacional.

Desde 1927 que novas escalas internacionais têm sido adoptadas, sempre com o objectivo de aumentar os limites de aplicabilidade, de aproximar os seus valores numéricos aos valores correspondentes à temperatura termodinâmica e de melhorar a sua continuidade e reprodutibilidade em toda a zona de aplicação.

É de salientar que qualquer mudança de escala afecta não só os valores da temperatura em certos estados de referência relativos à própria termometria, como também os valores de outras propriedades, sensíveis à temperatura, em padrões de referência. Como exemplo temos o caso dos valores de resistências padrão que devem ser medidos a temperatura constante sendo o valor numérico desta temperatura dependente da escala utilizada<sup>1</sup>. Além dos efeitos nos padrões de referência é de referir ainda que a mudança de escala também afecta todas as propriedades que dependem da temperatura. Assim, as tabelas de propriedades termodinâmicas que foram apresentadas com base em escalas de temperatura anteriores à escala que se apresenta (ITS-90) têm de ser recalculadas. Recomenda-se pois que na apresentação de valores de propriedades, que são sensíveis à temperatura, seja sempre indicada qual a escala de temperaturas a que essas medidas se referem.

Neste artigo pretende-se fazer uma apresentação útil da escala mais recente de temperaturas adoptada internacionalmente (ITS-90), onde se mostra como é que esta escala é operacionalmente definida para temperaturas maiores do que 0,65 K em termos da termometria de pressão de vapor, da termometria gasosa, da termometria de resistência de platina e da pirometria óptica. Apresentam-se também comparações numéricas e

gráficas entre esta escala e a sua predecessora (ITS-68) bem como alguns exemplos do efeito da mudança da IPTS-68 para a ITS-90 em certas propriedades termodinâmicas. Baseou-se este trabalho nas referências principais da publicação da ITS-90 [1-3]. Os autores esperam que este trabalho, o primeiro em língua portuguesa, possa contribuir para esclarecer algumas confusões actualmente existentes sobre o assunto.

## 2. DEFINIÇÕES

A Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90 - The International Temperature Scale of 1990) foi aceite pela Comissão Internacional de Pesos e Medidas em 1989, de acordo com o pedido incluído na Resolução 7 da 18<sup>a</sup> Conferência Geral de Pesos e Medidas de 1987. A ITS-90 substitui a Escala Prática Internacional de Temperatura de 1968 (IPTS-68: International Practical Temperature Scale of 1968) e a Escala Provisória de Temperatura ( de 5,0 K a 30,0 K ) de 1976 (EPT-76: Provisional Temperature Scale of 1976) e está em vigor desde 1 de Janeiro de 1990.

O símbolo T designa a quantidade física fundamental chamada **temperatura termodinâmica**. A unidade fundamental da temperatura termodinâmica no Sistema Internacional é o **kelvin**, símbolo **K** definido como a fracção 1/273,16 da temperatura termodinâmica do ponto triplo da água.

A escala termodinâmica de temperatura, baseada na 2<sup>a</sup> lei da termodinâmica, abrange a escala kelvin (absoluta) e a escala Celsius, sendo a temperatura t nesta última definida pela equação<sup>2</sup>:

$$t(\text{Celsius}) = T(\text{kelvin}) - 273,15$$

O símbolo  $T_{90}$ , definido pela ITS-90, designa a quantidade física chamada **Temperatura kelvin (K)**.

O símbolo  $t_{90}$ , definido pela ITS-90, designa a quantidade física chamada **Temperatura Celsius (°C)**.

### 3. ESCALAS INTERNACIONAIS DE TEMPERATURA ANTERIORES À ITS-90

Se bem que a ideia originária do estabelecimento duma escala internacional de temperaturas, que permitisse a comparação imediata dos valores das grandezas físico-químicas obtidos experimentalmente, tenha aproximadamente 100 anos, a 1ª Escala Internacional de Temperatura formal só foi aceite, a nível internacional, em 1927. Esta escala veio substituir as diferentes escalas nacionais de temperatura então existentes e estendia-se desde - 190 °C (ponto de ebulição do oxigénio) até e para além do ponto de solidificação do ouro (1063,0 °C). Era baseada em pontos fixos cujos valores eram determinados por termometria gasosa.

Entre o ponto de ebulição do oxigénio e o ponto de fusão do ouro esta escala baseia-se num certo número de pontos fixos, aos quais foram atribuídos valores numéricos de temperatura, e em dois instrumentos utilizados para a interpolação de dados. Cada um dos instrumentos era calibrado num conjunto de pontos fixos que forneciam as constantes da fórmula interpoladora, em intervalos de temperatura apropriados. Na parte inferior da escala era utilizado o termómetro de resistência de platina e para  $t > 600^{\circ}\text{C}$  era utilizado o termopar Pt-Rh/Pt. Para a região acima do ponto de fusão do ouro, as temperaturas eram definidas em termos da lei da radiação de Wien, tendo na prática como instrumento de realização da escala o pirómetro óptico.

A evolução da tecnologia da medição experimental, bem como o aumento de rigor das medições fez com que a ITS-27 fosse revista em 1948 e depois modificada em 1960. A IPTS-68 foi introduzida em 1968 e corrigida em 1975. As alterações que foram sendo introduzidas tiveram sempre como objectivo estender a zona de aplicabilidade, fornecer valores mais concordantes com a temperatura termodinâmica, e aumentar a reprodutibilidade e a exactidão da determinação experimental da temperatura em pontos fixos e em temperaturas intermédias, obtidas por métodos adequados de interpolação. Algumas das alterações mais importantes foram:

— extensão da escala no seu limite inferior até ao ponto triplo do hidrogénio (13,81 K);

— introdução do ponto de solidificação do estanho (505,11 K) como

ponto fixo alternativo ao ponto de ebulição da água;

— substituição (em 1960) do ponto de ebulição do enxofre pelo ponto de solidificação do zinco.

Em 1976 a Escala Provisória de Temperatura (EPT-76: 0,5 K a 30,0 K) tentou corrigir as irregularidades que tinham sido encontradas na IPTS-68, no seu limite inferior, ao mesmo tempo que promovia a união com as escalas de pressão de vapor do hélio usadas abaixo de 5,2 K. A EPT-76 foi recomendada para uso provisório até que fosse revista a IPTS-68.

### 4. RAZÕES DO APARECIMENTO DA ITS-90

A considerável actividade em termometria que se seguiu à introdução da IPTS-68, nomeadamente a actividade de laboratórios nacionais de calibração como o NPL (National Physical Laboratory of England), NIST (National Institute for Standards and Technology, EUA), o PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Alemanha) e o BIPM (Bureau Internationale des Poids et des Mesures, França), entre outros, levou à importante conclusão que a IPTS-68 se desviava significativamente da temperatura termodinâmica e que os valores da temperatura desta escala dependiam apreciavelmente do instrumento usado na interpolação, principalmente na zona das altas temperaturas. A firmeza desta conclusão associada ao facto de se irem verificando avanços significativos quer na instrumentação, quer nas técnicas de medida da temperatura, sugeriram novas orientações para a definição de uma nova escala. O principal objectivo desta nova escala seria o fornecimento de valores mais exactos da temperatura e a reunião de um conjunto de pontos fixos mais bem definidos que pudessem ser utilizados na calibração de instrumentos científicos e industriais.

### 5. A NOVA ESCALA

#### 5.1. Bases

A ITS-90 baseia-se nos mesmos princípios das escalas anteriores. Assim são especificados processos de calibração dos instrumentos de interpolação, tão precisos, reprodutíveis e rigorosos, quanto os

conhecimentos científicos e as técnicas actuais o permitem. As maiores mudanças podem ser sumariadas como se segue:

1. A escala estende-se de 0,65 K à temperatura mais alta mensurável em termos da lei da radiação de Planck, usando uma radiação monocromática.

2. A designação de pontos fixos foi revista e estendida. Os pontos de ebulição normal, excepto a muito baixas temperaturas, foram substituídos por pontos de fusão, pontos de solidificação ou pontos tripos.

3. Utiliza-se o termómetro de resistência de platina para a definição da escala entre 13,8033 K a 1234,93 K que substitui, na zona das altas temperaturas, o termopar Pt-Rh/Pt.

4. A formulação matemática da escala foi revista para reduzir as diferenças de interpolação entre um termómetro e outro.

5. A razão das resistências dos termómetros de resistência de platina definida como:  $W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273,16)$  refere-se ao ponto triplo da água em substituição do ponto de fusão do gelo.

Os critérios de aceitação para os termómetros de resistência de platina são:  $W(T_{90})$  não pode ser menor do que 1,11807 no ponto de fusão normal do gálio ou maior que 0,844235 no ponto de fusão normal do mercúrio. Se a utilização do termómetro de resistência de platina se estender até ao ponto de fusão normal da prata também deve ser satisfeito o seguinte requisito:  $W(1234,93\text{ K}) \geq 4,2844$ . A primeira destas condições é aproximadamente igual ao requisito da IPTS-68 em que o coeficiente

$$\alpha = \frac{1}{R(273,16)} \frac{dR}{dT}$$

tem que ser maior que  $0,003925\text{ K}^{-1}$ .

6. São permitidas interpolações alternativas para facilitar a utilização da escala acima de certos intervalos restritos.

7. Utilização da radiação pirométrica baseada na lei de Planck, usando radiação monocromática, para definição da escala acima de 1234,93 K (ponto de solidificação normal da prata). São utilizados como pontos de referência alternativos acima desta temperatura o próprio ponto de solidificação normal da prata (1234,93 K), o do ouro (1337,33 K) e o do cobre (1357,77 K).

8. Introduzem-se variações numéricas significativas nos valores de  $T_{90}$  em relação a  $T_{68}$  (ver fig.1 e Tabela 6). Por exemplo, a temperatura do ponto de solidificação normal do zinco (692,677 K) foi reduzida em cerca de 0,05 °C e a do ouro (1337,33 K) foi reduzida em cerca de 0,25 °C. Acima do ponto de fusão normal do ouro as diferenças aumentam de acordo com o quadrado da temperatura Kelvin atingindo cerca de - 0,7 °C a 2000 °C.

9. Introduz-se um número de zonas e subzonas ao longo das quais  $T_{90}$  é definido. Muitas destas zonas e subzonas sobrepõem-se existindo neste caso diferentes definições de  $T_{90}$ . Estas definições têm igual estatuto.

10. Os novos pontos fixos introduzidos na ITS-90 são o ponto triplo do néon (24,5561 K) em substituição do seu ponto de ebulição normal (27,102 K), o ponto triplo do mercúrio (234,3156 K), o ponto de fusão normal do gálio (302,9146 K) e os pontos de solidificação normal do índio (429,7485 K) e do alumínio (933,473 K). Os pontos de ebulição normal do oxigénio (90,188 K) e da água (373,15 K) foram finalmente removidos da lista de pontos fixos primários de referência.

11. Possivelmente a mudança mais significativa é a retirada dos termopares de Pt-Rh/Pt como instrumentos realizadores da escala dando lugar à extensão de utilização do termómetro de resistência de platina até 1234,93 K, acima da qual a temperatura é medida em termos da lei de Planck usando radiação monocromática. Este procedimento corrigirá ambos os erros de interpolação que vêm da IPTS-68 acima de 630 °C e a descontinuidade na 1ª derivada a esta temperatura, que é bem visível na fig.1.

## 5.2. Perfil da ITS-90

### 5.2.1. Definição da Escala Internacional de Temperatura de 1990

Entre 0,65 K e 5,0 K a  $T_{90}$  é definida através das relações pressão de vapor- temperatura do  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$ .

Entre 3,0 K e o ponto triplo do néon (24,5561 K)  $T_{90}$  é definida através de um termómetro de gás de hélio calibrado a três temperaturas realizáveis experimentalmente, definindo pontos fixos, e usando procedimentos específicos de interpolação.

Entre a temperatura do ponto triplo

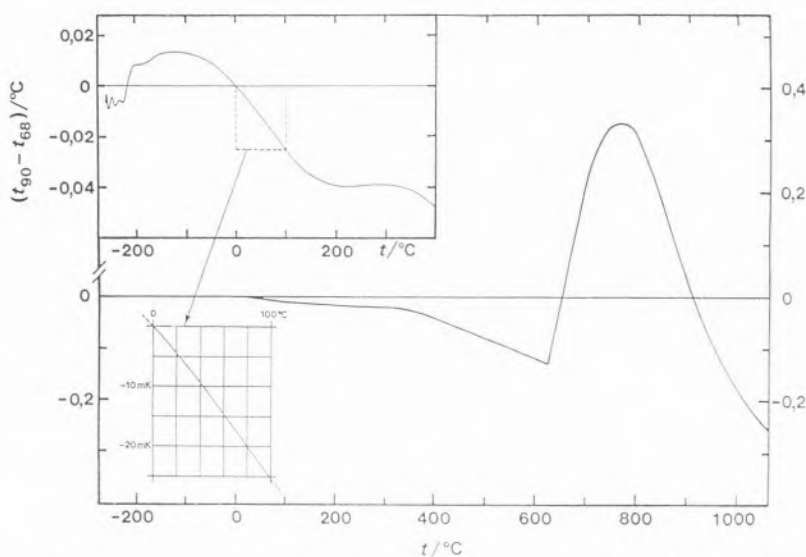


Fig. 1 — Diferenças ( $t_{90}-t_{68}$ ) entre as temperaturas na ITS-90 e a IPTS-68 em função de  $t_{90}$ .

do hidrogénio (13,8033 K) e a temperatura de solidificação normal da prata (1234,93 K)  $T_{90}$  é definida através de termómetros de resistência de platina calibrados em conjuntos especificados de pontos fixos definidos e usando procedimentos específicos de interpolação. Acima da temperatura de solidificação normal da prata (1234,93 K)  $T_{90}$  é definida por um ponto fixo e pela lei da radiação de Planck.

Os pontos fixos definidos pela ITS-90 apresentam-se na Tabela 1.

Os efeitos de pressão na temperatura da maioria dos pontos fixos, motivados por diferenças significativas da profundidade de imersão do sensor ou por outras causas, apresentam-se na Tabela 2<sup>3</sup>.

#### • Zona 1 - 0,65 K a 5,0 K

Neste intervalo  $T_{90}$  é definida em termos da pressão de vapor,  $p$ , do  $^3\text{He}$  e  $^4\text{He}$  usando equações da forma:

$$(1)$$

$$T_{90}/K = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i [(\ln(p/Pa) - B/C)^i]$$

Tabela 1. As temperaturas fixas definidas para a ITS-90

Número dos pontos	$T_{90}/K$	Substância <sup>6</sup>	Estado <sup>7</sup>	$W_r(T_{90})$
1	3 a 5	He	V	
2	13,8033	e - H <sub>2</sub>	T	0,00119007
3	≈ 17	e - H <sub>2</sub> (ou He)	V ( ou G )	
4	≈ 20,3	e - H <sub>2</sub> (ou He)	V ( ou G )	
5	24,5561	Ne	T	0,008 449 74
6	54,3584	O <sub>2</sub>	T	0,091 718 04
7	83,8058	Ar	T	0,215 859 75
8	234,3156	Hg	T	0,844 142 11
9	273,16	H <sub>2</sub> O	T	1,000 000 00
10	302,9146	Ga	F	1,118 138 89
11	429,7485	In	S	1,609 801 85
12	505,078	Sn	S	1,892 797 68
13	692,677	Zn	S	2,568 917 30
14	933,473	Al	S	3,376 008 60
15	1234,93	Ag	S	4,286 420 53
16	1337,33	Au	S	
17	1357,77	Cu	S	

<sup>6</sup> Todas as substâncias à excepção do  $^3\text{He}$  se referem a substâncias com composição isotópica natural; e-H<sub>2</sub> é o hidrogénio na proporção de equilíbrio das suas formas orto (o-H<sub>2</sub>) e para (p-H<sub>2</sub>).

<sup>7</sup> Os símbolos têm o seguinte significado:

V: ponto de pressão de vapor;

T: temperatura do ponto triplo ( temperatura à qual coexistem, em equilíbrio as três fases de uma substância pura - sólida, líquida e vapor );

G: ponto de termometria gasosa;

F, S: temperatura de fusão, temperatura de solidificação (temperatura à pressão de 101325 Pa e à qual as fases sólida e líquida estão em equilíbrio).



Tabela 2. Efeito da pressão  $p$  em algumas temperaturas fixas definidas em  $T_{90}$ . A pressão de referência para as temperaturas de fusão e solidificação é 101325 Pa. Para as temperaturas do ponto triplo (T) o efeito da pressão é apenas consequência da pressão hidrostática representada pela altura  $h_l$  do líquido na célula.

Substância	$T_{90}/K$	Efeito da pressão	
		$\frac{dT_{90}/dp}{10^{-4} KPa^{-1}}$	$\frac{dT_{90}/dh_l}{mK m^{-1}}$
e - Hidrogénio (T)	13,8033	34	0,25
Néon (T)	24,5561	16	1,9
Oxigénio (T)	54,3584	12	1,5
Argon (T)	83,8058	25	3,3
Mercúrio (T)	234,3156	5,4	7,1
Água (T)	273,16	-7,5	-0,73
Gálio	302,9146	-2,0	-1,2
Índio	429,7485	4,9	3,3
Estanho	505,078	3,3	2,2
Zinco	692,677	4,3	2,7
Alumínio	933,473	7,0	1,6
Prata	1234,93	6,0	5,4
Ouro	1337,33	6,1	10
Cobre	1357,77	3,3	2,6

Tabela 3. Valores das constantes para a pressão de vapor do hélio, eq.(1), e intervalos de temperatura para os quais cada equação, identificada pelo seu conjunto de constantes, é válida.

	<sup>3</sup> He 0,65 K a 3,2 K	<sup>4</sup> He 1,25 K a 2,1768 K	<sup>4</sup> He 2,1768 K a 5,0 K
$A_0$	1,053 447	1,392 408	3,146 631
$A_1$	0,980 106	0,527 153	1,357 655
$A_2$	0,676 380	0,166 756	0,413 923
$A_3$	0,372 692	0,050 988	0,091 159
$A_4$	0,151 656	0,026 514	0,016 349
$A_5$	-0,002 263	0,001 975	0,001 826
$A_6$	0,006 596	-0,017 976	-0,004 325
$A_7$	0,088 966	0,005 409	-0,004 973
$A_8$	-0,004 770	0,013 259	0
$A_9$	-0,054 943	0	0
$B$	7,3	5,6	10,3
$C$	4,3	2,9	1,9

Os valores das constantes  $A_0, A_1, B$  e  $C$  apresentam-se na Tabela 3 para o <sup>3</sup>He no intervalo 0,65 K a 3,2 K e para o <sup>4</sup>He nos intervalos 1,25 K a 2,1768 K (a temperatura da transição  $\lambda$ ) e de 2,1768 K a 5,0 K.

#### • Zona 2 - 3,0 K a 24,5561 K

Neste intervalo  $T_{90}$  é definida em termos do **termómetro de gás** de <sup>3</sup>He ou <sup>4</sup>He do tipo volume constante, calibrado a três temperaturas. Estas são:

- a temperatura do ponto triplo do néon (24,5561 K).
- a temperatura do ponto triplo do hidrogénio (13,8033 K).
- uma temperatura entre 3,0 K a 5,0 K.

Esta última temperatura é determinada usando um termómetro de pressão de vapor de <sup>3</sup>He ou <sup>4</sup>He como especificado anteriormente.

#### • Zona 2.1 - 4,2 K a 24,5561 K

No intervalo de 4,2 K à temperatura do ponto triplo do néon (24,5561 K) a temperatura  $T_{90}$  é definida com o termómetro de gás de <sup>4</sup>He pela relação:

$$T_{90} = a + bp + cp^2 \quad (2)$$

onde  $p$  é a pressão no termómetro de gás e  $a, b$  e  $c$  são coeficientes de valor numérico obtidos a partir de medidas feitas nos três pontos fixos definidos no intervalo 3,0 K a 24,5561 K mas, com a restrição de que o mais baixo dos três pontos se situa entre 4,2 K e 5,0 K.

#### • Zona 2.2 - 3,0 K a 24,5561 K

No intervalo de 3,0 K ao ponto triplo do néon (24,5561 K)  $T_{90}$  define-se

com o termómetro de gás de <sup>3</sup>He ou de <sup>4</sup>He. No entanto para termómetros de gás de <sup>3</sup>He e de <sup>4</sup>He usados abaixo de 4,2K, a não idealidade do gás tem que ser tomada em linha de conta explicitamente, usando o segundo coeficiente de virial apropriado  $B_3(T_{90})$  ou  $B_4(T_{90})$ . Neste intervalo,  $T_{90}$  é definida pela relação:

$$T_{90} = \frac{a' + b'p + c'p^2}{\{1 + B_x(T_{90})/V_m\}} \quad (3)$$

onde  $p$  é a pressão no termómetro de gás,  $a', b'$  e  $c'$  são coeficientes de valores numéricos obtidos a partir das medidas às três temperaturas definidas anteriormente,  $V_m$  é o volume molar do gás do termómetro, e  $x$  é 3 ou 4 de acordo com o isótopo usado. Os valores para o segundo coeficiente do virial são dados pelas relações:

$$^3\text{He:} \quad (4a)$$

$$B_3(T_{90}) / (m^3 \cdot mol^{-1}) = 116,69 - 336,98 (T_{90} / K)^{-1} + 91,04 (T_{90} / K)^{-2} - 13,82 (T_{90} / K)^{-3} \times 10^{-6}$$

$$^4\text{He:} \quad (4b)$$

$$B_4(T_{90}) / (m^3 \cdot mol^{-1}) = 116,708 - 374,05 (T_{90} / K)^{-1} - 383,53 (T_{90} / K)^{-2} + 1799,2 (T_{90} / K)^{-3} - 4033,2 (T_{90} / K)^{-4} + 3252,8 (T_{90} / K)^{-5} \times 10^{-6}$$

A exactidão com que  $T_{90}$  pode ser obtida usando as equações (2) e (3) depende do desenho do termómetro de gás e do volume molar usado para o gás. O critério do desenho escolhido para atingir uma determinada exactidão pode ser consultado na ref.[1].

#### • Zona 3 - 13,8033 K a 1234,93 K

Esta zona cobre o intervalo de temperaturas compreendido entre a temperatura do ponto triplo do hidrogénio (13,8033 K) e a temperatura do ponto de solidificação normal da prata (1234,93 K).

Neste intervalo  $T_{90}$  é definida por intermédio de um **termómetro de resistência de platina** calibrado num conjunto específico de pontos fixos e usando funções específicas de referência e de desvio para interpolação a temperaturas intermédias.

Um termómetro de resistência de platina único não pode originar uma exactidão elevada em todo o intervalo de temperatura considerado (13,8033 K a 1234,93 K). Os detalhes relativos a tipos

de termômetros de resistência de platina existentes, zonas de aceitabilidade de operação, rigor, etc, podem ser consultados na ref. [4]. É particularmente importante tomar em linha de conta os tratamentos térmicos a que se devem submeter os termômetros cada vez que estes trabalham a  $t > 420\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

As temperaturas são determinadas em termos da razão  $W(T_{90})$  da resistência  $R(T_{90})$  à temperatura  $T_{90}$  e a resistência  $R(273,16\text{ K})$  à temperatura do ponto triplo da água:

$$W(T_{90}) = R(T_{90}) / R(273,16\text{ K}) \quad (5)$$

Um termómetro de resistência de platina aceitável tem que ser feito de platina pura livre de tensões e tem que satisfazer pelo menos uma das seguintes relações:

$$W(302,9146\text{ K}) \geq 1,11807 \quad (6a)$$

$$W(234,3156\text{ K}) \leq 0,844235 \quad (6b)$$

Um termómetro de resistência de platina aceitável para ser usado até à temperatura de solidificação da prata deve também obedecer à seguinte relação:

$$W(1234,93\text{ K}) \geq 4,2844 \quad (6c)$$

Em cada um dos intervalos  $T_{90}$  é obtido a partir de  $W_r(T_{90})$  (razão de resistências de referência) através das funções de referência apropriadas (equações (7b) ou (8b) e pelo desvio  $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$ . Nos pontos fixos definidos este desvio é obtido directamente da calibração do termómetro; a temperaturas intermédias este desvio é obtido através das funções de desvio apropriadas (equações (10), (11) e (12)).

#### • Zona 3.1 - 13,8033 K a 273,16 K

Para o intervalo de 13,8033 K a 273,16 K define-se a seguinte função de referência:

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i [\ln(T_{90}/273,16\text{ K}) + 1,5] / 1,5]^i \quad (7a)$$

Uma função inversa equivalente à equação (7a) com uma incerteza inferior a  $\pm 0,1\text{ mK}$  é:

$$T_{90} / 273,16\text{ K} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i [(W_r(T_{90})^{1/6} - 0,65) / 0,35]^i \quad (7b)$$

Tabela 4. Constantes  $A_0, A_i, B_0, B_i, C_0, C_i, D_0$  e  $D_i$  nas funções de referência das equações (7a), (7b), (8a) e (8b) respectivamente.

$i$	$A_i$	$B_i$	$C_i$	$D_i$
0	-2,135 347 29	0,183 324 722	2,781 572 54	439,932 854
1	3,183 247 20	0,240 975 303	1,646 509 16	472,418 020
2	-1,801 435 97	0,209 108 771	-0,137 143 90	37,684 494
3	0,717 272 04	0,190 439 972	-0,006 497 67	7,472 018
4	0,503 440 27	0,142 648 498	-0,002 344 44	2,920 828
5	-0,618 993 95	0,077 993 465	0,005 118 68	0,005 184
6	-0,053 323 22	0,012 475 611	0,001 879 82	-0,963 864
7	0,280 213 62	-0,032 267 127	-0,002 044 72	-0,188 732
8	0,107 152 24	-0,075 291 522	-0,000 461 22	0,191 203
9	-0,293 028 65	-0,056 470 670	0,000457 24	0,049 025
10	0,044 598 72	0,076 201 285		
11	0,118 686 32	0,123 893 204		
12	-0,052 481 34	-0,029 201 193		
13		-0,091 173 542		
14		0,001 317 696		
15		0,026 025 526		

Os valores das constantes  $A_0, B_0, A_i$  e  $B_i$  apresentam-se na tabela 4.

Um termómetro pode ser calibrado para ser usado neste intervalo ou em intervalos mais estreitos usando progressivamente menos pontos de calibração, para intervalos com limites inferiores de temperatura de 24,5561 K, 54,3584 K e 83,8058 K, mas todos os intervalos com um limite superior de 273,16 K.

#### • Zona 3.2 - 273,15 K a 1234,93 K

Para o intervalo de 273,15 K a 1234,93 K define-se a seguinte função de referência:

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i [(T_{90} - 754,15\text{ K}) / 481]^i \quad (8a)$$

Uma função inversa, equivalente à equação (8a) com uma incerteza inferior a  $\pm 0,13\text{ mK}$  é:

$$(T_{90} / \text{K}) - 273,15\text{ K} = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i [(W_r(T_{90}) - 2,64) / 1,64]^i \quad (8b)$$

Os valores das constantes  $C_0, D_0, C_i$  e  $D_i$  apresentam-se na Tabela 4.

Um termómetro pode ser calibrado para ser usado neste intervalo ou em intervalos mais estreitos de temperatura usando progressivamente menos pontos de calibração, para intervalos com limites superiores de temperatura de 933,47 K, 692,677 K, 505,078 K, 429,7485 K ou 302,9146 K, todos com um limite inferior de 273,15 K.

#### • Zona 3.3 - 234,3156 K a 302,9146 K

Para ser usado no intervalo de 234,3156 K (temperatura do ponto triplo

do mercúrio) a 302,9146 K (temperatura do ponto de fusão normal do gálio) um termómetro pode ser calibrado a estas temperaturas e à temperatura do ponto triplo da água; ambas as funções de referência {equações (7) e (8)} são requeridas para cobrir este intervalo.

As temperaturas fixas e as funções de desvio definidas para os vários intervalos apresentam-se resumidamente na Tabela 5.

#### 5.2.2. - As calibrações de termómetros de resistência de platina.

Vejamos agora alguns comentários mais detalhados sobre o uso de cada uma destas zonas 3.1 a 3.3

#### • Zona 3.1 - 13,8033 K a 273,16 K

Para o intervalo de 13,8033 K a 273,16 K o termómetro é calibrado às temperaturas do ponto triplo do hidrogénio, e- $\text{H}_2^4$  (13,8033 K), néon (24,35561 K), oxigénio (54,3584 K), argón (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K) e a duas temperaturas adicionais próximas de 17,0 K e de 20,3 K.

Estas duas últimas temperaturas podem ser determinadas tanto pelo uso de um termómetro de gás como descrito anteriormente (neste caso as duas temperaturas têm que se localizar dentro dos intervalos 16,9 K a 17,1 K e 20,2 K a 20,4 K respectivamente) ou usando a relação da pressão de vapor-temperatura para o hidrogénio, e- $\text{H}_2$  (neste caso as duas temperaturas têm que se situar dentro dos intervalos 17,025 K a 17,045 K e 20,26 K a 20,28 K, respectivamente) com os valores precisos determinados a partir

Tabela 5. Funções de desvio e pontos de calibração para termômetros de resistência de platina nos vários intervalos que definem  $T_{90}$ .

Intervalo com limite superior de 273,16 K			
Secção	Limite inferior de temperatura T/K	Funções de desvio	Nº dos pontos de calibração (ver tabela 1)
3.1	13,8033	$a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln W(T_{90})]^{i-n}$ , $n=2$	2-9
3.1.1	24,5561	como para 3.1 com $c_4=c_5=n=0$	2,5-9
3.1.2	54,3584	como para 3.1 com $c_2=c_3=c_4=c_5=0$ , $n=1$	6-9
3.1.3	83,8058	$a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1] \ln W(T_{90})$	7-9
Intervalo com limite inferior de 273,15 K			
Secção	Limite superior de temperatura T/ K	Funções de desvio	Pontos de calibração (ver tabela 1)
3.2 <sup>a</sup>	1234,93	$a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1]^2 + c[W(T_{90})-1]^3 + d[W(T_{90})-W(933,473\text{ K})]^2$	9, 12-15
3.2.1	933,473	como para 3.2 com $d=0$	9,12-14
3.2.2	692,677	como para 3.2 com $c=d=0$	9,12,13
3.2.3	505,078	como para 3.2 com $c=d=0$	9,11,12
3.2.4	429,7485	como para 3.2 com $b=c=d=0$	9,11
3.2.5	302,9146	como para 3.2 com $b=c=d=0$	9,10
Intervalo desde 234,3156 K a 302,9146 K			
3.3		como para 3.2 com $c=d=0$	8-10

<sup>a</sup> Os pontos de calibração 9,12-4 são usados com  $d=0$  para  $T_{90} \leq 933,473\text{ K}$ ; os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  então obtidos mantêm-se para  $T_{90} > 933,473\text{ K}$  com  $d$  determinado por calibração no ponto 15.

da eq. (9a) e (9b), respectivamente:

$$(T_{90}/\text{K}) - 17,035 = [(p/k\text{ Pa}) - 33,3213]/13,32 \quad (9a)$$

$$(T_{90}/\text{K}) - 20,27 = [(p/k\text{ Pa}) - 101,292]/30 \quad (9b)$$

A função de desvio é<sup>5</sup>:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln W(T_{90})]^{i-n}, \quad (10)$$

com os valores para os coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$  obtidos a partir de medidas às temperaturas fixas definidas e com  $n=2$ . Para este intervalo, e para os três sub-intervalos 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3, os valores de  $W_r(T_{90})$  são obtidos a partir da equação (7b) ou a partir da Tabela 1.

**3.1.1** Para o sub-intervalo de 24,5561 K (ponto triplo do néon) a 273,16 K (ponto triplo da água) o

termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo do hidrogénio, e-H<sub>2</sub> (13,8033 K), néon (24,5561 K), oxigénio (54,3584 K), árgon (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K). A função de desvio é dada pela eq. (10) com os valores dos coeficientes  $a$ ,  $b$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  e  $c_3$  obtidos das medidas realizadas às temperaturas fixas definidas e com  $c_4=c_5=n=0$ .

**3.1.2** Para o sub-intervalo de 54,3584 K (ponto triplo do oxigénio) a 273,16 K (ponto triplo da água) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo do oxigénio (54,3584 K), argon (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K). A função de desvio é dada pela eq. (10) com os valores dos coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c_1$  obtidos das medidas realizadas às temperaturas fixas definidas e com  $c_2=c_3=c_4=c_5=0$  e com  $n=1$ .

**3.1.3** Para o sub-intervalo de 83,8058 K (ponto triplo do árgon) a 273,16 K (ponto triplo da água) o termó-

metro é calibrado à temperatura do ponto triplo do árgon (83,8058 K), mercúrio (234,3156 K) e água (273,16 K). A função de desvio é dada pela eq. (11):

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1] \ln W(T_{90}) \quad (11)$$

com os valores para os coeficientes  $a$  e  $b$  obtidos a partir de medidas às temperaturas fixas definidas.

### • Zona 3.2 - 273,15 K a 1234,93 K

Para o intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 1234,93 K (ponto de solidificação da prata) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação do estanho (505,078 K), zinco (692,677 K), alumínio (933,473 K) e prata (1234,93 K). A função de desvio é:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90})-1] + b[W(T_{90})-1]^2 + c[W(T_{90})-1]^3 + d[W(T_{90})-W(933,473\text{ K})]^2 \quad (12)$$

Para temperaturas abaixo da temperatura de solidificação do alumínio  $d=0$ , com os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  determinados pelas medidas da função desvio  $W(T_{90})-W_r(T_{90})$  às temperaturas de solidificação do estanho, zinco e alumínio. Desde a temperatura de solidificação do alumínio (933,473 K) à temperatura de solidificação da prata (1234,93 K) os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  são mantidos e o valor de  $d$  é determinado pela função desvio  $W(T_{90})-W_r(T_{90})$  à temperatura de solidificação da prata. Para este intervalo, e para os cinco sub-intervalos 3.2.1, 3.2.2, 3.2.3, 3.2.4 e 3.2.5 os valores de  $W_r(T_{90})$  são obtidos a partir da equação (8b) ou a partir da Tabela 1.

**3.2.1** Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 933,473 K (ponto de solidificação normal do alumínio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação normal do estanho (505,078 K), do zinco (692,677 K) e do alumínio (933,473 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes  $a$ ,  $b$  e  $c$  obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com  $d=0$ .

**3.2.2** Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 692,677 K (ponto de solidificação nor-

mal do zinco) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação normal do estanho (505,078 K) e do zinco (692,677 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes  $a$  e  $b$  obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com  $c = d = 0$ .

**3.2.3** Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 505,078 K (ponto de solidificação normal do estanho) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e às temperaturas de solidificação normal do índio (429,7485 K) e do estanho (505,078 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes  $a$  e  $b$  obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com  $c = d = 0$ .

**3.2.4** Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 429,7485 K (ponto de solidificação do índio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e à temperatura de solidificação normal do índio (429,7485 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com o valor do coeficiente  $a$  obtido a partir das

medidas às temperaturas fixas definidas e com  $b = c = d = 0$ .

**3.2.5** Para o sub-intervalo de 273,15 K (ponto triplo da água) a 302,9146 K (ponto de fusão do gálio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo da água (273,16 K) e à temperatura de fusão normal do gálio (302,9146 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com o valor do coeficiente  $a$  obtido a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com  $b = c = d = 0$ .

### • Zona 3.3 - 234,3156 K a 302,9146 K

Para o intervalo de 234,3156 K (ponto triplo da água) a 302,9146 K (ponto de fusão do gálio) o termómetro é calibrado à temperatura do ponto triplo do mercúrio (234,3156 K) e da água (273,16 K) e à temperatura de fusão do gálio (302,9146 K). A função de desvio é dada pela equação (12), com os valores dos coeficientes  $a$  e  $b$  obtidos a partir das medidas às temperaturas fixas definidas e com  $c = d = 0$ . Os valores de  $W_r(T_{90})$  são obtidos a partir das equações (7b) e (8b) para

medidas abaixo e acima de 273,16 K respectivamente ou a partir da Tabela 1.

### • Zona 4 - $T_{90} > 1234,93$ K

Para temperaturas superiores à temperatura de solidificação normal da prata (1234,93 K) a temperatura  $T_{90}$  é definida pela equação da radiação de Planck:

$$\frac{L_\lambda(T_{90})}{L_\lambda(T_{90,x})} = \frac{\exp(c_2/\lambda T_{90,x}) - 1}{\exp(c_2/\lambda T_{90}) - 1} \quad (13)$$

onde  $T_{90,x}$  se refer a qualquer uma das temperaturas de solidificação da prata ( $T_{90,Ag} = 1234,93$  K), ouro ( $T_{90,Au} = 1337,33$  K), ou cobre ( $T_{90,Cu} = 1357,77$  K) e na qual  $L_\lambda(T_{90})$  e  $L_\lambda(T_{90,x})$  são as intensidades espectrais da radiação de um corpo negro de comprimento de onda (em vácuo)  $\lambda$  a  $T_{90}$  e  $T_{90,x}$ , respectivamente, e  $c_2 = 0,014388$  mK.

Na figura 2a e 2b apresenta-se um esquema prático de utilização da ITS-90.

ESQUEMA DE UTILIZAÇÃO DA ITS-90

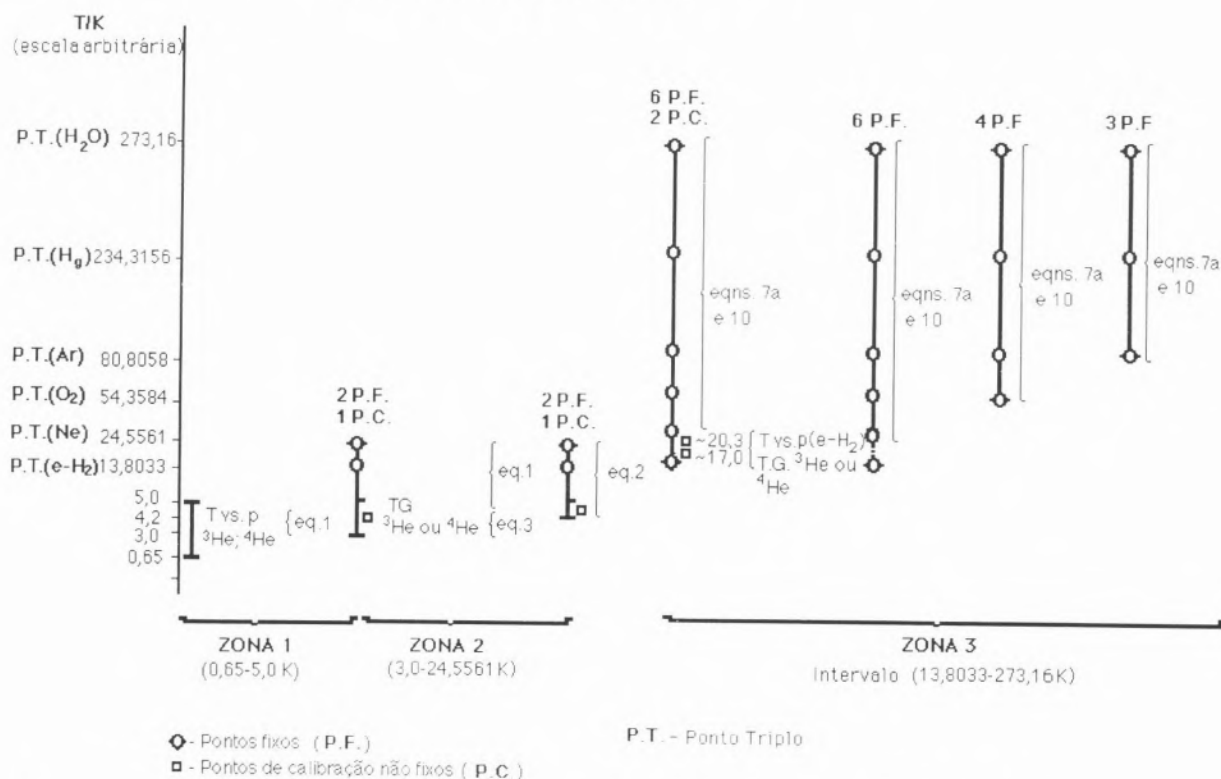


Figura 2a — Esquema prático de utilização da ITS - 90. Identificam-se as diferentes zonas referidas no texto para as zonas 1, 2 ou 3 (parcial)



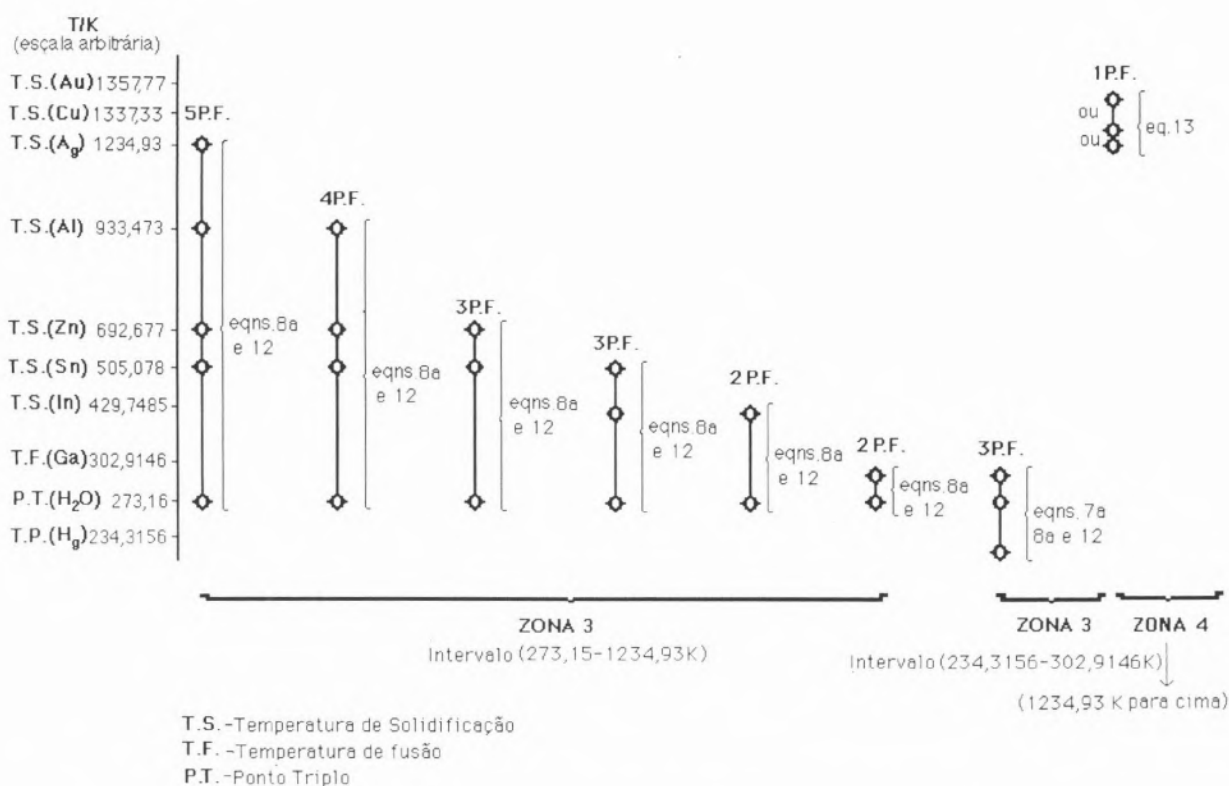


Figura 2b — Esquema prático de utilização da ITS-90. Identificam-se as diferentes zonas referidas no texto para as zonas 3 (parcial) e 4.

## 6. DIFERENÇAS ENTRE A IPTS-68 E A ITS-90

As diferenças numéricas entre as sucessivas escalas de temperatura, incluindo as funções matemáticas que traduzem as diferenças ( $T_{90} - T_{68}$ ) encontram-se numa publicação denominada "Supplemental Information for the ITS-90" [4].

Os valores numéricos de ( $T_{90} - T_{68}$ ) estão representados na fig.1 e reproduzidos na Tabela 6. O número de algarismos significativos dos dados da Tabela 6 permite fazer interpolações convenientes, no entanto a reprodutibilidade da IPTS-68, em muitas zonas, é substancialmente pior do que a traduzida por aqueles dados. Esta tabela serve para corrigir as temperaturas da IPTS-68 para a ITS-90 quando desejamos comparar dados sobre propriedades referidos a escalas diferentes.

No entanto, e como já foi referido, este não é o único efeito nas comparações das propriedades termodinâmicas, pois estas dependem da temperatura e, portanto, os seus valores serão afectados pela mudança de escala. Assim a entalpia  $H$ , a entropia  $S$  e a capacidade calorífica  $C_p$  têm que ser

corrigidas. Dado que as diferenças entre  $T_{68}$  e  $T_{90}$  são bastante pequenas podemos desenvolver  $H$ ,  $C_p$  e  $S$  em série de Taylor e aproveitar só o primeiro termo. As equações simplificadas são [5]:

$$\begin{aligned} \partial H &= -(T_{90} - T_{68}) C_p \\ \partial C_p &= -(T_{90} - T_{68}) \frac{dC_p}{dT} - C_p \frac{d(T_{90} - T_{68})}{dT} \\ \partial S &= - \int_0^T [(T_{90} - T_{68}) \frac{C_p}{T^2}] dT - (T_{90} - T_{68}) \frac{C_p}{T} \end{aligned} \quad (14)$$

Os erros nas propriedades termodinâmicas (p. ex.,  $C_p(90) - C_p(68)$ ) podem também provir de erros no cálculo dos vários termos, particularmente das derivadas. As equações (14) foram utilizadas por Goldberg e Weir [5] para diferentes materiais. Com a intenção de ilustrar as variações entre os valores das propriedades nas duas escalas mais recentes (excluindo a EPT-76), apresenta-se na Tabela 7 os respectivos valores para  $C_p$ ,  $H$  e  $S$  da alumina,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e para o molibdénio sólido. Torna-se evidente que estas correcções são pequenas e só são necessárias se o rigor das medidas experimentais é maior do que os valores apresentados.

Como comentário final gostaríamos de dizer que as propriedades calculadas a partir da termodinâmica estatística são calculadas implicitamente em termos da temperatura termodinâmica e não necessitam de correcções.

\* Departamento de Química e Instituto de Ciência Aplicada e Tecnologia  
Faculdade de Ciências  
da Universidade de Lisboa  
Campo Grande, 1700 Lisboa, Portugal

## REFERÊNCIAS

1. H. Preston-Thomas "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia* **27** (1990) 10.
2. Procès-verbeaux du Comité International des Poids et Mesures, Pavillon de Breteuil, F-92312 Sèvres, France (1990).
3. M. L. McGlashan, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *J. Chem. Thermodynamics* **22** (1990) 653.
4. H. Preston-Thomas, P. Bloembergen, T. J. Quinn, "Supplementary Information for the ITS-90". Bureau International des Poids et



Tabela 6. Diferenças entre ITS-90 e a EPT-76, e entre a ITS-90 para valores específicos de  $T_{90}$  e  $t_{90}$ .

$(T_{90}-T_{76})/mK$										
$T_{90}/K$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0										
10	-0,6	-0,7	-0,8	-1,0	-1,1	-1,3	-1,4	-1,6	-1,8	-2,0
20	-2,2	-2,5	-2,7	-3,0	-3,2	-3,5	-3,8	-4,1		

$(T_{90}-T_{68})/K$										
$T_{90}/K$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10										
20	-0,009	-0,008	-0,007	-0,007	-0,006	-0,005	-0,004	-0,004	-0,005	-0,006
30	-0,006	-0,007	-0,008	-0,008	-0,008	-0,007	-0,007	-0,007	-0,006	-0,006
40	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006	-0,006	-0,007	-0,007	-0,007	-0,006	-0,006
50	-0,006	-0,005	-0,005	-0,004	-0,003	-0,002	-0,001	0,000	0,001	0,002
60	0,003	0,003	0,004	0,004	0,005	0,005	0,006	0,006	0,007	0,007
70	0,007	0,007	0,007	0,007	0,007	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
80	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008
90	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,008	0,009	0,009	0,009
$T_{90}/K$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
100	0,009	0,011	0,013	0,014	0,014	0,014	0,014	0,013	0,012	0,012
200	0,011	0,010	0,009	0,008	0,007	0,005	0,003	0,001		

$(t_{90}-t_{68})/^{\circ}C$										
$t_{90}/^{\circ}C$	0	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90
-100	0,013	0,013	0,014	0,014	0,014	0,013	0,012	0,010	0,008	0,008
0	0,000	0,002	0,004	0,006	0,008	0,009	0,010	0,011	0,012	0,012
$t_{90}/^{\circ}C$	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
0	0,000	-0,002	-0,005	-0,007	-0,010	-0,013	-0,016	-0,018	-0,021	-0,024
100	-0,026	-0,028	-0,030	-0,032	-0,034	-0,036	-0,037	-0,038	-0,039	-0,039
200	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,039	-0,039	-0,039
300	-0,039	-0,039	-0,039	-0,040	-0,040	-0,041	-0,042	-0,043	-0,045	-0,046
400	-0,048	-0,051	-0,053	-0,056	-0,059	-0,062	-0,065	-0,068	-0,072	-0,075
500	-0,079	-0,083	-0,087	-0,090	-0,094	-0,098	-0,101	-0,105	-0,108	-0,112
600	-0,115	-0,118	-0,122	-0,125 <sup>a</sup>	-0,128	-0,131	-0,134	-0,137	-0,140	-0,143
700	0,20	0,24	0,28	0,31	0,33	0,35	0,36	0,36	0,36	0,35
800	0,34	0,32	0,29	0,25	0,22	0,18	0,14	0,10	0,06	0,03
900	-0,01	-0,03	-0,06	-0,08	-0,10	-0,12	-0,14	-0,16	-0,17	-0,18
1000	-0,19	-0,20	-0,21	-0,22	-0,23	-0,24	-0,25	-0,25	-0,26	-0,26
$t_{90}/^{\circ}C$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900
1000		0,26	-0,30	-0,35	-0,39	-0,44	-0,49	-0,54	-0,60	-0,66
2000	-0,72	-0,79	-0,85	-0,93	-1,00	-1,07	-1,15	-1,24	-1,32	-1,41
3000	-1,50	-1,59	-1,69	-1,78	-1,89	-1,99	-2,10	-2,21	-2,32	-2,43

<sup>a</sup> A descontinuidade na 1ª derivada de  $(t_{90}-t_{68})$  ocorre à temperatura de  $t_{90} = 630,6^{\circ}C$  à qual  $(t_{90}-t_{68}) = -0,125^{\circ}C$ .

Tabela 7. Valores aproximados dos efeitos nas propriedades termodinâmicas (capacidade calorífica, entalpia e entropia) para duas substâncias, devido à mudança da escala de temperaturas da IPTS-68 para a ITS-90.

T/K	$10^2 [C_p(90) - C_p(68)]/C_p(90)$		$10^2 [H(90) - H(68)]/H(90)$		$10^2 [S(90) - S(68)]/S(90)$	
	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Mo(s)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Mo(s)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Mo(s)
16	0,23	0,23	0,10	0,08	0,09	0,05
40	0,05	0,05	0,07	0,06	0,05	0,05
100	-0,02	-0,01	-0,04	-0,03	-0,02	0,00
200	0,00	0,01	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01
300	0,03	0,02	0,01	0,00	0,00	0,00
400	0,02	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01
500	0,00	0,00	0,02	0,01	0,01	0,01
650	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
800	0,04	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01
850	0,04	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01
900	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	0,01
920	-0,44	-0,44	0,01	0,01	0,01	0,01
950	-0,44	-0,47	-0,02	-0,01	0,00	0,00
980	-0,40	-0,40	-0,03	-0,03	-0,01	-0,01
1000	-0,25	-0,25	-0,04	-0,04	-0,02	-0,01
1020	-0,21	-0,21	-0,05	-0,04	-0,02	-0,01
1050	-0,01	-0,01	-0,05	-0,04	-0,02	-0,01
1080	0,15	0,14	-0,04	-0,04	-0,02	-0,01
1100	0,34	0,34	-0,03	-0,03	-0,01	-0,01
1150	0,34	0,34	-0,01	-0,01	0,00	0,00
1200	0,20	0,20	0,01	0,01	0,01	0,01
1300	0,10	0,11	0,02	0,02	0,01	0,01
1600	0,05	0,05	0,03	0,03	0,02	0,01
2000	0,06	0,08	0,04	0,04	0,02	0,02
2150	0,06	0,08	0,04	0,04	0,02	0,02

Mésures, Pavillon de Breteuil. F-92312 Sèvres, France, (1990).

5. R. N. Goldberg, R. D. Weir, *Pure & Appl. Chem.* **64** (1992) 1545.

<sup>a</sup> Publicação Nº 1 do Laboratório de Metrologia e Ensaios do ICAT.

## NOTAS

<sup>1</sup> Note-se que embora os valores da temperatura expressos em várias escalas sejam diferentes, a mudança é apenas no valor que a exprime e não na temperatura propriamente dita.

<sup>2</sup> Encontra-se em muitos livros a designação  $\theta$ .

<sup>3</sup> Torna-se particularmente importante tomar em linha de conta o efeito da pressão na temperatura determinada em pontos fixos não invariantes, como por exemplo nas temperaturas de solidificação em que a pressão de referência considerada é de 101325 Pa.

<sup>4</sup> Hidrogénio na proporção de equilíbrio das suas formas *orto* ( $o\text{-H}_2$ ) e *para* ( $p\text{-H}_2$ ).

<sup>5</sup> Esta função de desvio e as correspondentes às equações (11) e (12) podem ser expressas em termos de  $W_i$  em vez de  $W$  (ver ref. 1).

<sup>6</sup> Todas as substâncias à excepção do <sup>3</sup>He se referem a substâncias com composição isotópica natural;  $e\text{-H}_2$  é o hidrogénio na proporção de equilíbrio das suas formas *orto* ( $o\text{-H}_2$ ) e *para* ( $p\text{-H}_2$ ).

<sup>7</sup> Os símbolos têm o seguinte significado:

V: ponto de pressão de vapor;

T: temperatura do ponto triplo (temperatura à qual coexistem, em equilíbrio as três fases de uma substância pura - sólida, líquida e vapor);

G: ponto de termometria gasosa;

F, S: temperatura de fusão, temperatura de solidificação (temperatura à pressão de 101325 Pa e à qual as fases sólida e líquida estão em equilíbrio).

<sup>8</sup> Os pontos de calibração 9,12-14 são usados com  $d=0$  para  $T_{90}$  933,473 K; os valores de  $a$ ,  $b$  e  $c$  então obtidos mantêm-se para  $T_{90} > 933,473$  K com  $d$  determinado por calibração no ponto 15.

<sup>9</sup> A descontinuidade na 1ª derivada de  $(t_{90}-t_{68})$  ocorre à temperatura de  $t_{90} = 630,6^{\circ}C$  à qual  $(t_{90}-t_{68}) = -0,125^{\circ}C$ .