

443

EL PUNTO TRIPLE DEL
TRICLOROFLUOROMETANO
COMO REFERENCIA
TERMOMETRICA

TESIS QUE PRESENTA EL
FIS. EDGAR MENDEZ LANGO

PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN FISICA

ASESOR: FRANCISCO GUZMAN L.F.

OCTUBRE DE 1991

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

AGRADECIMIENTOS

*"Al que hizo los cielos con entendimiento,
porque para siempre es su misericordia"*

Sirvan estas líneas para agradecer a todos aquellos que han intervenido en una forma u otra en la realización de este trabajo, en especial a tí Rubí y a tus preciosos pimpollos: Eldad y Jessé; a usted Don Francisco por su asesoría; a ustedes Don Emmanuel y Don Rigoberto por tolerarme; a usted Don Martín por enseñarme cosas que sólo en el trabajo se aprenden; a ustedes Don Bulmaro y Doña Ana junto con Bulmarito, Ruy y Fer. por su apoyo moral y computacional; a ustedes mis cercanos: Doña Emilia y Don Abraham, Doña Armida y Doña Lilián y, por supuesto a usted Don Héctor (¿o Matatías?), Don Eleazar (¿o Porry?), Doña Sara y a sus chiquitos, Don Moisés y Don Santiago y toda su "Manada"; a Don Fernando, a Don Alejandro, a Don Andrés, a Don Leonel, a Don Marco, Don Pablo (uno y el otro), a Doña Dolores, a Don Luis, a Don Jorge, a Don Enrique (el de aquí y el de allá arriba), a Mr. Mike (¿o Nike?), a Mr. Joe, a Doña Ileana, a Don Alberto, a Doña Yolanda, a Don Eulalio, a Don Mario y demás compañeros de los talleres, a Don Justino y a todos aquellos que de momento no se encuentran en mi bit y medio de ram:

¡MUCHAS GRACIAS!

INDICE

INTRODUCCION	1
I. TEMPERATURA Y PUNTOS DE REFERENCIA	5
A. CONCEPTO DE TEMPERATURA	5
1. LA LEY CERO Y LOS TERMOMETROS	5
2. LA ESCALA TERMODINAMICA	7
B. PUNTOS DE REFERENCIA TERMOMETRICA	11
1. REGLA DE FASES	11
2. PUNTOS DE REFERENCIA	11
II. TERMOMETRIA Y ESCALAS TERMOMETRICAS	21
A. TERMOMETRIA	21
1. TERMOMETRIA PRIMARIA	22
2. TERMOMETRIA SECUNDARIA.	29
B. LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA	35
1. HISTORIA DE LA TERMOMETRIA Y ESCALAS	35
2. LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA (ITS-90)	37
III. TECNICAS DE REALIZACION DE PUNTOS FIJOS	45
A. TECNICAS DE REALIZACION	45
1. TECNICA DE FUSION	46
2. TECNICA DE SOLIDIFICACION	49
B. CONTROL DE LA TEMPERATURA	52
1. MISMO MATERIAL EN FUSION O SOLIDIFICACION	52
2. BAÑOS TERMOSTATICOS	53
3. AISLAMIENTO	53
IV. EL PUNTO TRIPLE DE CCl_3F COMO REFERENCIA TERMOMETRICA	54
A. TERMOMETRIA DESARROLLADA EN LA UAM-I	54
1. REALIZACION DE LA ITS-90: H_2O e In	55
2. JUSTIFICACION DE OTRO PUNTO FIJO REFERENCIA	56
B. EL PUNTO TRIPLE DEL TRICLOROFUOROMETANO CCl_3F	59
1. TRABAJO EN 1980	59
2. REALIZACION EN 1990-91	65
V. DISCUSION Y CONCLUSIONES	74
A. DISCUSION	74
1. INCERTIDUMBRE	74
2. CRITERIOS DE CALIDAD	77
3. UTILIDAD	81
4. PERSPECTIVA DEL PROYECTO	82
B. CONCLUSIONES	83
REFERENCIAS	85
APENDICE. THE INTERNATIONAL TEMPERATURE SCALE OF 1990	90

INTRODUCCION

En muchos procesos científicos e industriales la temperatura es una magnitud que es importante conocer o controlar. De hecho en el Sistema Internacional de Unidades es una de las siete magnitudes básicas, la cual tiene al kelvin como unidad.

La asignación de valores a la temperatura se ha hecho a través de la definición de escalas; una escala de temperatura es, en pocas palabras, (a) un conjunto de puntos fijos de referencia: por lo general se usa la temperatura de transición de fase de alguna sustancia pura; (b) termómetros y (c) fórmulas de interpolación. Las escalas más importantes actualmente son la Escala Termodinámica (ET) y la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90).

Las dificultades en la realización de la ET ha generado el desarrollo de formas prácticas de medir la temperatura, como la ITS-90, con la idea de que el error experimental de la escala práctica sea menor o igual que el de la ET.

Actualmente se usa la ITS-90 como la referencia para la calibración de termómetros [Preston-Thomas, 1990]. La calibración es la forma de garantizar la exactitud de las medidas realizadas en un laboratorio.

La ITS-90 es la sucesora de otras desarrolladas durante este siglo, sin embargo aún presenta algunas deficiencias, en particular a bajas temperaturas, deficiencias que son imperceptibles para la mayoría de los casos prácticos, pero si son importantes en trabajo de gran exactitud.

La cercanía entre los puntos fijos de definición de una escala ayuda a mejorar la exactitud de las medidas de la temperatura que se mida entre ellos. En la ITS-90 se observa un intervalo muy grande, sin punto de definición, entre los puntos triples de mercurio (83.8 K) y de argón (234.3 K). Intervalo que puede dar lugar a discrepancias en las lecturas de distintos termómetros, en temperaturas intermedias, hasta cinco milikelvin [Rusby, 1991].

Una forma de mejorar la exactitud de la ITS-90, en el intervalo señalado, es añadir uno o más puntos de definición. Para eso es necesario investigar cuál es aquel sistema que se puede usar como referencia. Ultimamente se ha preferido el uso de puntos triples de sustancias puras, porque su temperatura está determinada sólo por la sustancia que se emplea [Staveley, 1981].

El Laboratorio de Termodinámica de la UAM-I está interesado en garantizar sus medidas de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $+100\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que se han construido y caracterizado varios puntos fijos de referencia local, aunque algunos no pertenezcan a la ITS-90. Por otro lado para temperaturas menores a cero grados celsius no se tienen facilidades de calibración en nuestro país.

De acuerdo a la ITS-90 para temperaturas menores a $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ uno de los puntos de calibración es el punto triple del argón ($-189\text{ }^{\circ}\text{C}$), para este laboratorio tal situación tiene dos inconvenientes: ese punto cubre un intervalo mayor al de nuestro interés y su realización no se puede llevar a cabo aquí por falta de infraestructura, situación que motivó la búsqueda de un punto de referencia alrededor de los 160 K.

Como anteriormente se había trabajado con triclorofluorometano (CCl_3F) o refrigerante 11 (R11), en mediciones de datos PVT [Fernández-Fassnacht, 1985], sustancia que tiene su punto triple en 162.7 K [Osborne, 1941], se decidió construir celdas, para realizar el punto triple del R11, y caracterizarlas para su uso como referencia local.

En esta tesis se describen los trabajos hechos para determinar la temperatura del punto triple del triclorofluorometano. Este punto presenta ventajas tales como ser de relativamente fácil realización, tiene buena reproducibilidad, permite la calibración directa de termómetros de resistencia de platino de varilla larga y tiene relativamente bajo costo; se propone su uso como referencia local y se discute su posible aceptación como punto de definición de la escala internacional.

También se han revisado los principales métodos empleados en termometría de gran exactitud, con la idea de que este trabajo sirva como una referencia completa del tema. Se inicia con el concepto de temperatura, se continúa con las escalas termométricas, se revisan algunas técnicas de realización de puntos fijos y se termina con el estudio del punto triple del R11.

El concepto fenomenológico y formal de la temperatura se establece a partir de las leyes de la termodinámica, por eso, en la primera parte del capítulo uno, se describe el desarrollo del concepto, desde la ley cero hasta la postulación de la escala termodinámica, dada por Thompson a partir de la segunda ley. En la segunda parte de este capítulo se describen las características principales de los puntos de referencia y el efecto que tienen los cambios de presión y el contenido de impurezas sobre su temperatura característica.

En la práctica se tienen dos tipos de termómetros. Los termómetros primarios: aquellos que su propiedad termométrica se puede escribir con una ecuación de estado, con constantes que no son

función de la temperatura. Los segundos son los termómetros secundarios: aquellos que la ecuación de comportamiento, de la propiedad termométrica, contiene parámetros que dependen de la temperatura y sus valores se determinan experimentalmente.

En la primera parte del capítulo dos se describen los métodos más usados en termometría primaria y secundaria; en termometría secundaria se hizo énfasis en la termometría de resistencia de platino. En la segunda parte del capítulo dos se menciona brevemente la historia de las escalas prácticas de temperatura y se presenta la Escala Internacional de Temperaturas de 1990 (ITS-90).

En el capítulo tres se describen las principales técnicas para la realización de los puntos fijos, de fusión y triples, y se describen las técnicas básicas para el control de la temperatura, empleadas en su realización.

En el capítulo cuatro se describen los trabajos efectuados para la realización del punto triple del triclorofluorometano, se presentan los resultados obtenidos por M. Chávez en 1982 [Chávez, 1982]. Se indican los cambios hechos en 1991, en la técnica de su realización, y se presentan los resultados obtenidos.

Finalmente en el capítulo cinco se discuten los resultados obtenidos, la importancia de este punto triple como referencia local, la perspectiva de más trabajo para mejorar los resultados y su incorporación como punto de definición en la escala internacional.

I. TEMPERATURA Y PUNTOS DE REFERENCIA

A. CONCEPTO DE TEMPERATURA

1. LA LEY CERO Y LOS TERMOMETROS

Dos sistemas macroscópicos pueden interactuar en varias formas distintas, una de éstas puede ocurrir cuando los sistemas están separados por una pared rígida, fija que no permita el paso de material de uno a otro de los sistemas, por ejemplo una placa metálica. Si se espera el suficiente tiempo se observa que llegan a un estado de equilibrio, la propiedad macroscópica que lo caracteriza, que toma el mismo valor en ambos sistemas, se llama temperatura, al tipo de interacción se le llama térmica, al tipo de pared se le llama diatérmica y a la energía de intercambio se le llama calor.

La Ley Cero señala algunas propiedades de los cuerpos que están en equilibrio térmico:

- a) Dos sistemas que están en equilibrio térmico están a la misma temperatura.
 - b) El equilibrio térmico es transitivo: si el sistema S está en equilibrio térmico con S' y S'' , separadamente, entonces S' y S'' están en equilibrio térmico.
-

- c) La temperatura es una propiedad intensiva.
- d) Dos sistemas en contacto térmico y con diferentes temperaturas interactuarán hasta alcanzar el equilibrio térmico.

El termómetro es el instrumento que se usa para medir la temperatura, el cual puede ser considerado como un conjunto de cuerpos o sistemas, cada uno a una temperatura fija, colocados de "frío" a "caliente". El valor de la temperatura de cualquier otro cuerpo es la misma que la de aquel sistema, parte del termómetro, que al ponerse ambos en contacto térmico se observa que están en equilibrio térmico.

Se puede afirmar que el equilibrio térmico de un sistema queda definido si se especifica el valor de unos cuantos parámetros. Si se considera un gas ideal su estado queda determinado por los valores del volumen y la presión y, entonces se puede escribir,

$$f(p, V) = t, \quad (I.1)$$

donde t es la temperatura empírica.

Se puede construir una escala a partir de t , basta con escoger una serie de fenómenos físicos, que sean reproducibles en t , y asignarles arbitrariamente un valor. Para la construcción de la escala termodinámica es necesario primero revisar la primera y segunda ley de la termodinámica.

La expresión de la primera ley en un proceso infinitesimal se puede escribir

$$dU = d'W + d'Q, \quad (I.2)$$

donde dU es el cambio en la energía interna, $d'W$ (d' denota diferencial inexacta) indica la cantidad de trabajo realizado y $d'Q$ la cantidad de calor dado al sistema.

El enunciado de Clausius de la segunda ley de la Termodinámica dice "es imposible construir una máquina, que trabaje en un ciclo, que no produzca algún otro efecto que transferir calor de un cuerpo a otro de mayor temperatura" [Quinn, 1983].

El enunciado de Kelvin afirma que "es imposible diseñar una máquina, que trabajando en un ciclo, no produzca algún otro efecto tal que extraiga calor de una fuente y realice una cantidad igual de trabajo mecánico".

La formulación de Carathéodory de la segunda ley es "en la vecindad de cualquier estado de equilibrio de un sistema existen estados que son inaccesibles por un proceso adiabático" [Sheng-Hsie, 1975].

2. LA ESCALA TERMODINAMICA

CICLO DE CARNOT

A partir de la segunda ley de la termodinámica se puede demostrar que si la cantidad de calor que entra y sale de una máquina térmica, que opera en un ciclo de Carnot entre dos fuentes a temperaturas t_1 y t_2 , son q_1 y q_2 respectivamente, entonces

$$\frac{q_1}{q_2} = - \frac{f(t_1)}{f(t_2)}, \quad (I.3)$$

en la que $f(t_1)$ es función únicamente de t_1 y $f(t_2)$ es función únicamente de t_2 . Los valores de la temperatura dependen de la forma funcional de $f(t)$. Si se escoge $f(t)=T$, que es la forma funcional más sencilla, entonces la relación anterior queda

$$\frac{q_1}{q_2} = - \frac{T_1}{T_2} , \quad (\text{I.4})$$

ésta es la definición de escala termodinámica de temperatura.

La temperatura termodinámica tiene la propiedad de que el cociente de las T está definido en términos de las propiedades de las máquinas térmicas reversibles, independientemente de las sustancias con las que operen.

Para que la definición de la escala termodinámica esté completa es necesario asignar un valor numérico a un punto fijo determinado. Se ha escogido la temperatura del punto triple del agua y se le ha asignado el valor 273.16 y la unidad es el kelvin (K).

Si se realiza un ciclo de Carnot donde las adiabáticas están muy cerca una de otra, las cantidades de calor se hacen muy pequeñas y se puede escribir

$$\frac{d Q_1}{T_1} = \frac{d Q_2}{T_2} , \quad (\text{I.5})$$

que muestra que la cantidad $d Q/T$ a lo largo de varias isothermas

que unen a dos adiabáticas contiguas es independiente de la temperatura: es característica de las dos adiabáticas que se tratan.

En un proceso reversible la entropía S , se define por

$$\frac{dQ}{T} = dS \quad , \quad (\text{I.6})$$

esto es, el incremento dS en la entropía se debe a una cantidad de calor dQ añadida al sistema, dividida por T .

La ecuación (I.6) se puede combinar junto con la (I.2) para obtener

$$dU = TdS - pdV \quad . \quad (\text{I.7})$$

EL GAS IDEAL

Para un gas real, en el límite de baja presión, el producto pV y la energía interna son independientes de la presión a temperatura constante así que, a partir de (I.7), se puede escribir

$$\left. \frac{\delta U}{\delta V} \right|_T = T \left. \frac{\delta S}{\delta V} \right|_T - p \quad , \quad (\text{I.8})$$

que con una de las relaciones de Maxwell se puede escribir

$$\left. \frac{\delta U}{\delta V} \right|_T = T \left. \frac{\delta p}{\delta T} \right|_V - p . \quad (\text{I.9})$$

Dado que para un gas ideal $(\delta U/\delta V)_T = 0$, se tiene que

$$\left. \frac{\delta p}{\delta T} \right|_V = \frac{p}{T} ,$$

$$o \quad p = T g(V) , \quad (\text{I.10})$$

donde $g(V)$ es una función desconocida de V . De acuerdo a la ley de Boyle, para una temperatura dada, $p \propto V^{-1}$ lo que lleva a

$$pV \propto T , \quad (\text{I.11})$$

pero, de acuerdo a la ecuación (I.1), $f(pV) \propto t$, donde t es la temperatura empírica y, por lo tanto se puede escoger f tal que se cumpla $T \propto t$. De hecho se puede escoger un punto fijo al cual se le asigne el mismo valor a t y a T . De esta manera se pueden hacer medidas de la temperatura termodinámica via un termómetro de gas en el límite de baja presión.

DEFINICION TERMODINAMICA DE TEMPERATURA

La diferencial total de U en términos de S y V es

$$dU = \left. \frac{\delta U}{\delta S} \right|_V dS + \left. \frac{\delta U}{\delta V} \right|_S dV , \quad (\text{I.12})$$

que comparada con la ecuación (I.7) se tiene que

$$\left. \frac{\delta U}{\delta S} \right|_V = T \quad , \quad (\text{I.13})$$

la que es una expresión formal de temperatura.

B. PUNTOS DE REFERENCIA TERMOMETRICA

1. REGLA DE FASES

El número de grados de libertad de un sistema en equilibrio es el número de observables tales como temperatura, presión y composición, que pueden ser fijados para que un sistema, en equilibrio, esté completamente determinado [Vaughan, I, 1985]. Para calcular este número es de utilidad la regla de fases de Gibbs: si c es el número de componentes químicos de un sistema y f es el número de fases en el mismo, (una fase por cada región uniforme v.gr. líquido, gas), entonces el número n de variables independientes está dado por

$$n = c - f + 2 \quad . \quad (\text{I.14})$$

2. PUNTOS DE REFERENCIA

Las transiciones de fase de las sustancias puras, realizadas bajo condiciones controladas, ocurren a temperaturas estables por lo que son buenas referencias termométricas. En la tabla I se muestran los puntos de definición de la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90) [Preston-Thomas, 1990]. Catorce de los diecisiete puntos fijos de la ITS-90 son de equilibrio entre fases, éstos cubren el intervalo desde 13.8 K hasta 1357.8 K, de los cuales, seis son puntos triples, el de mayor temperatura es el del agua (273.16 K), existe uno de fusión, y los otros siete son de solidificación.

TABLA I. Puntos fijos de definición de la escala internacional de temperatura de 1990 (ITS-90).

	MATERIAL	TIPO	T ₉₀ /K	t ₉₀ /°C
1	HELIO	V	3 a 5	-270.15 a -268.15
2	HIDROGENO	PT	13.8033	-259.3467
3	HIDROGENO	V		
	O HELIO	G	17	-256.15
4	HIDROGENO	V		
	O HELIO	G	20.3	-252.85
5	NEON	PT	24.5561	-248.5939
6	OXIGENO	PT	54.3584	-218.7916
7	ARGON	PT	83.8058	-189.3442
8	MERCURIO	PT	234.3156	-38.8344
9	AGUA	PT	273.16	0.01
10	GALIO	F	302.9146	29.7646
11	INDIO	S	429.7485	156.5985
12	ESTAÑO	S	505.078	231.928
13	ZINC	S	692.677	419.527
14	ALUMINIO	S	933.473	660.323
15	PLATA	S	1234.93	961.78
16	ORO	S	1337.33	1064.18
17	COBRE	S	1357.77	1084.62

donde V significa punto de presión de vapor; PT punto triple; G termometría de gas; F punto de fusión y S punto de solidificación.

Todas las sustancias excepto el ³He están en su composición isotópica natural; el hidrógeno a la concentración de equilibrio de las formas moleculares orto- y para-.

PUNTOS DE EBULLICION

Si se tiene una sustancia pura líquida en equilibrio con su vapor, entonces tiene un grado de libertad, de acuerdo con la re-

gla de fases, lo que significa que para una serie de valores de presión y temperatura el sistema puede estar en equilibrio, por lo que se necesario, cuando se trata de un punto de referencia termométrico, especificar el valor de la presión, por lo general ésta es la presión atmosférica (101 325 Pa) [Vaughan, I,1985].

Ya que la temperatura en los puntos de ebullición depende fuertemente de la presión, si se quiere realizar uno, tal que sea reproducible a un mK o mejor, es necesario controlar bien la presión en el sistema, lo que representa dificultades en su realización.

Si bien el punto de ebullición del agua es uno de los más importantes en la historia de la termometría, éste y los otros puntos de ebullición, no forman parte de la ITS-90. La tendencia actual es desarrollar puntos de solidificación, o triples, por lo que se puede preveer que difícilmente algún punto de ebullición llegue en el futuro a formar parte de una escala internacional.

PUNTOS DE SOLIDIFICACION Y FUSION

Los puntos de solidificación y fusión corresponden al equilibrio sólido líquido, el nombre indica la forma en que se desarrolla el cambio de fase, esto es si la transición es del líquido al sólido o viceversa, desde el punto de vista de la regla de fases de Gibbs no hay diferencia.

En este caso sólo dos fases están en equilibrio, la sólida y la líquida, al aplicar la regla de fases se tiene que el sistema tiene un grado de libertad, lo que significa que las fases pueden coexistir en un intervalo de presión y temperatura, es costumbre en estos puntos fijar la presión a una atmósfera (101 325 Pa).

Si se considera que para la mayoría de las sustancias el equilibrio sólido-líquido es prácticamente insensible a cambios en la presión, unos cuantos milikelvin por atmósfera en los metales y

dos o tres centésimos en los compuestos orgánicos, se puede entender el porqué se les ha preferido en lugar de los puntos de ebullición. En la ITS-90 hay siete puntos de solidificación y uno de fusión, todos son metales y el de menor temperatura es el del galio (302 K).

PUNTOS TRIPLES

En los puntos triples se tienen en equilibrio las tres fases de una sustancia pura, en este caso no hay grados de libertad, de acuerdo a la regla de fases de Gibbs y, por lo tanto, la presión y la temperatura son únicas.

La temperatura del punto triple queda determinada por la sustancia que se emplea, ésta es la razón principal por la que estos puntos son candidatos excelentes para el desarrollo de la termometría de gran exactitud.

Aunque la diferencia de temperatura entre el punto triple y el de fusión de una sustancia es generalmente muy pequeña, en muchos casos la presión del punto triple es muy alta y, por lo tanto, resulta un límite práctico para la construcción de éste. Por ejemplo el punto triple del CO_2 se tiene que realizar en recipientes metálicos para que puedan soportar la presión de vapor a temperatura ambiente, del orden de 6.5 MPa [Blanes-Rex,1982].

EFEECTO DE LA PRESION

Si se supone que se forma un punto triple dentro de un recipiente cerrado, entonces el equilibrio entre las fases se tiene en la superficie donde el líquido y el sólido están en contacto con el vapor. Las porciones que están por debajo de la superficie tienen una presión mayor, debido a la "cabeza" hidrostática, este cambio en la presión genera un gradiente vertical en la temperatura; el gradiente en la mayoría de los casos es positivo pero en

otros, como en el agua y el galio, es negativo.

TABLA II. Efecto de la presión en la temperatura de equilibrio sólido-líquido de los puntos fijos de la ITS-90. La presión de referencia en los puntos de fusión y solidificación es 101.325 kPa; en los puntos triples es la presión de vapor correspondiente al equilibrio de las tres fases.

PUNTO FIJO	TIPO	TEMPERATURA/K	EFFECTO DE LA PRESION/ (mK/m) .
H ₂	TRIPLE	13.8033	0.25
Ne	TRIPLE	24.5561	1.9
O ₂	TRIPLE	54.3584	1.5
Ar	TRIPLE	83.8058	3.3
Hg	TRIPLE	234.3156	7.1
H ₂ O	TRIPLE	273.16	-0.73
Ga	FUSION	302.9146	-1.2
In	SOLIDIFICACION	429.7485	3.3
Sn	SOLIDIFICACION	505.078	2.2
Zn	SOLIDIFICACION	692.677	2.7
Al	SOLIDIFICACION	933.473	1.6
Ag	SOLIDIFICACION	1234.93	5.4
Au	SOLIDIFICACION	1337.33	10
Cu	SOLIDIFICACION	1357.77	2.6

Para tratar de obtener mejor reproducibilidad, en la realización de los puntos fijos, se procura que la inmersión del termómetro sea la misma que la que se tuvo cuando se caracterizó el punto, en caso contrario se debe hacer la corrección adecuada. En la tabla II se muestran los datos del cambio de la temperatura δT debidos a los cambios de presión δp para los puntos fijos de la ITS-90 [Mangum, 1990] .

EFEECTO DE LAS IMPUREZAS

En la práctica es imposible alcanzar cien por ciento de pureza de una sustancia, de tal forma que se trabaja con mezclas, consideradas pseudobinarias, en las que el principal componente es la "sustancia pura" y el otro es el conjunto de las impurezas.

Si se tuviera un cambio de fase de una sustancia pura, el valor de la temperatura permanecería constante a medida que creciera una de las fases; la gráfica de la temperatura contra la parte proporcional de la fase que se crece sería una "meseta".

DEPRESION DEL PUNTO DE SOLIDIFICACION

Cuando en un material hay una porción pequeña de impurezas su temperatura de solidificación, o fusión, es en muchos casos menor al de la sustancia pura, sin embargo existe muy poca información experimental del efecto de las impurezas cuando se tienen sustancias muy puras, generalmente se extrapolan los resultados de soluciones diluidas al caso de sustancias de muy alta pureza [Furukawa, 1990].

La mayoría de los punto triples descritos en la literatura se realizan con sustancias muy puras; una sustancia que tenga mas de 10^{-3} de fracción molar de impurezas, la diferencia de temperatura de solidificación con respecto a una sustancia pura ($T-T_0$) se puede aproximar por [Cox, 1982]

$$T-T_0 = c x \quad , \quad (I.15)$$

donde x es la fracción molar de impurezas y c es una constante.

En caso que la fracción molar de impurezas sea menor a 10^{-3} entonces se puede escribir

$$T - T_0 = \frac{x}{(H / R T^2)}, \quad (\text{I.16})$$

donde T_0 es la temperatura de equilibrio cuando una fracción muy pequeña de sólido se ha formado; T es la temperatura de solidificación de la sustancia pura; x es la fracción molar total de todas las impurezas en el líquido; H es el calor latente molar de fusión y R es la constante de los gases.

LA PRIMERA CONSTANTE CRIOSCOPICA

Debido a que el producto de $H / (R T^2)$ es una constante para cada sustancia se le ha dado el nombre de primera constante crioscópica y se denota por A ; corresponde a c^{-1} de la ecuación I.15.

Si se observa buena reproducibilidad de la temperatura observada, entonces puede que T_0 esté muy cercana a la temperatura de solidificación de la sustancia pura [Cox, 1982].

Si se considera que la mayor parte de las impurezas emigran al líquido cuando se solidifica el material, entonces un modelo que describe el cambio de temperatura con la fracción F que permanece líquida está dada por

$$T - T_0 = \frac{x}{F A}, \quad (\text{I.17})$$

en este caso T_0 es la temperatura de equilibrio observada cuando

se tiene la fracción líquida F .

Un criterio para evaluar la calidad de un punto triple es observar los cambios en la temperatura de equilibrio para distintos valores de F . El intervalo práctico sugerido para F es de 0.25 a 0.75 [Cox, 1982]. De acuerdo a ésto si se quiere tener derivas, en T_0 , menores a un milikelvin entonces x está dado por

$$x = 3.75 \times 10^{-4} A \quad . \quad (I.18)$$

Otro modelo que considera una distribución de las impurezas entre las fases sólida y líquida está dado por

$$T - T_0 = \frac{x}{A(F - (1/(1-k)))} \quad , \quad (I.19)$$

de donde se puede observar que si $k \rightarrow \infty$ las impurezas son insolubles en el sólido. Si $k \rightarrow 1$ entonces las impurezas tienen muy poco efecto sobre la temperatura de equilibrio y, si $k < 1$ entonces el sólido se enriquece de las impurezas a medida que crece. Los valores que se han encontrado en la práctica para k están entre 2 y 100. Para un valor de $k = 5$ [Cox, 1982], para observar derivas en la temperatura menores a un milikelvin se requiere que la fracción de impurezas sea

$$x = 1 \times 10^{-3} A. \quad (I.20)$$

PUREZA NECESARIA PARA PUNTOS DE REFERENCIA

La primera constante crioscópica de los metales es relativa-

Cuando la porción de impurezas es grande es necesario especificar hasta que porción del sólido, 1-F, es válida la temperatura que se certifica.

II. TERMOMETRIA Y ESCALAS TERMOMETRICAS

A. TERMOMETRIA

En la medida de la temperatura, al igual que en otras magnitudes físicas, se pueden distinguir dos tipos de medidores: los termómetros primarios y los secundarios. La principal diferencia entre ellos es la forma en que se caracteriza su propiedad termométrica. El problema básico en ambos casos surge de la incapacidad de escribir una expresión exacta que relacione la propiedad termométrica, de un sistema real, con la temperatura.

La termometría primaria es aquella que se realiza con un termómetro para el cual la ecuación de estado puede escribirse explícitamente, sin introducir otros parámetros que dependan de la temperatura. Los termómetros primarios de uso actual son: termómetro de gas, termómetro acústico, termómetro de ruido de Johnson y termómetro de radiación total [Quinn, 1983].

Los termómetros secundarios son aquellos en los que no es posible escribir una ecuación que relacione su propiedad termométrica con la temperatura, sin que sea necesario la determinación experimental de los valores de uno o más parámetros que aparezcan en tal ecuación: no pueden ser obtenidas de primeros principios.

generalmente se usa el desarrollo del virial,

$$pV = nRT [1 + B(T) (n/V) + C(T) (n/V)^2 + \dots] \quad , (II.2)$$

donde B y C son el segundo y tercer coeficientes viriales. El motivo de representar la discrepancia del comportamiento de esta manera es para tomar en cuenta la interacción molecular: se relaciona el segundo coeficiente con la interacción por pares, el tercero con la interacción entre tres partículas y así sucesivamente. Las correcciones hechas al usar el tercer coeficiente virial y mayores es despreciable, en la mayoría de los casos [Guildner, 1982].

Sin embargo se debe tener mucho cuidado al proponer los modelos para el cálculo de los coeficientes viriales, ya que en algunos casos las interacciones de largo alcance son las que dominan, en otros los efectos cuánticos, etcétera.

TECNICAS EN TERMOMETRIA DE GAS

Existen básicamente dos técnicas en la termometría de gas: las de las isoterms pV y la de volumen constante. En la primera un volumen V conocido de gas, pero a temperatura desconocida T , se llena con cantidades nR cada vez mayores de gas para obtener una serie de presiones p . La dependencia de pV/nR como función de n/V está dada por

$$pV/nR = T [1 + B(T) (n/V) + C(T) (n/V)^2 + \dots] \quad . \quad (II.3)$$

Se grafica pV/nR contra n/V y la ordenada al origen, que se ob-

las mismas, por ejemplo degasar las paredes del bulbo, sin embargo con este procedimiento una corrida puede durar meses.

TERMOMETRIA ACUSTICA DE GAS

La termometría acústica se basa en medir la rapidez del sonido en gases, sus principales ventajas, sobre la termometría de gas convencional, es que eliminan la necesidad de estimar los volúmenes muertos y los efectos de la adsorción del gas termométrico en las paredes del bulbo [Quinn, 1980].

Las complicaciones surgen de que la rapidez del sonido depende del tamaño y forma de la cavidad y de la forma en que son generadas las ondas.

En un medio no confinado el sonido se propaga con rapidez

$$c^2 = \frac{1}{\beta S d} \quad , \quad (\text{II.6})$$

[Estrada-Alexanders, 1991] donde d es la densidad y βS es el módulo de compresibilidad isentrópico del bulbo dada por

$$\beta S = - V \left(\frac{\delta p}{\delta V} \right)_S \quad . \quad (\text{II.7})$$

Para un gas ideal la rapidez c_0 se puede escribir

$$c_0 = \frac{\tau RT}{m} \quad , \quad (\text{II.8})$$

donde τ es c_p/c_v .

Para un gas real a baja presión su ecuación de estado se puede escribir

$$pV = RT (1 + B d) \quad , \quad (\text{II.9})$$

donde B es el primer coeficiente virial.

La rapidez del sonido es

$$c^2 = c_0^2 (1 + A_1(T) p + \dots) \quad , \quad (\text{II.10})$$

donde

$$A_1(T) = \frac{\tau}{m} \left[2BT + \frac{4}{3} T \frac{dB(T)}{dT} + \frac{4}{15} T^2 \frac{d^2B}{dT^2} \right] . \quad (\text{II.11})$$

La termometría acústica puede usarse para realizar la escala termodinámica al medir isotermas si se conoce bien el valor de R. En el NIST y el NPL se ha usado en bajas temperaturas, menores a 34 K [Guildner, 1982].

Inicialmente se usó un diseño cilíndrico en el resonador pero se ha mejorado su diseño al usar un resonador esférico [Moldover, 1988], con el que se reducen los efectos de borde y se pueden me-

dir frecuencias de resonancia de modos radiales.

TERMOMETRIA DE RUIDO JOHNSON

Las medidas de la temperatura termodinámica por medio de ruido depende de las fluctuaciones térmicas de los electrones de un conductor. El valor rms de la agitación térmica de los electrones, o ruido Johnson, de una resistencia r a la temperatura termodinámica T está dada por la ecuación de Nyquist,

$$\langle V^2 \rangle = 4 r h f dv [\exp (h f / k T) - 1]^{-1} , \quad (\text{II.12})$$

donde h es la constante de Planck y k es la constante de Boltzmann. El término entre corchetes es para considerar los efectos cuánticos.

La incertidumbre de este termómetro está dada por

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{1}{\sqrt{t} \delta f} , \quad (\text{II.13})$$

donde t es el tiempo de promedio y δf es el ancho de banda de la frecuencia [Guildner, 1982].

Los problemas prácticos en la termometría de ruido surgen de que las fluctuaciones de la diferencia de potencial son muy pequeñas, por lo que se requieren amplificar sobre un ancho de banda de frecuencia de tal forma que se suman otras fuentes de ruido térmico, las que deben cancelarse en los cálculos.

Esta técnica se ha empleado para medir la temperatura termodinámica de punto de fusión como el del oro [Crovini, 1978], así como puntos criogénicos [Klein, 1979].

TERMOMETRIA DE RADIACION

La termometría de radiación a través del pirómetro de radiación espectral (R) se basa en la ley de Planck

$$R = \frac{\epsilon [\exp (c_2 / L T_r) - 1]}{\epsilon_r [\exp (c_2 / L T) - 1]} , \quad (\text{II.14})$$

donde el subíndice r se refiere a un estado de referencia, ϵ es la emisividad, c_2 la segunda constante de radiación y L es la longitud de onda media.

Arriba de la más alta temperatura medida con termómetro de gas (930 K), esta es la técnica más reproducible en altas temperaturas, [Astrov, 1989; Furukawa, 1990].

Otra técnica en termometría de radiación es la de radiación total, basada en la ley de Stefan-Boltzmann, con el que se han medido temperaturas desde 50 hasta 400 K, y en trabajo de gran exactitud de 140 a 330 K [Martin, 1988].

El objetivo principal de ésta técnica, es proponer una alternativa a la termometría de gas, aunque los resultados son buenos, las dificultades experimentales son particularmente grandes [Guildner, 1982].

2. TERMOMETRIA SECUNDARIA.

Lo deseable es que las medidas de temperatura, de gran exactitud se hicieran con termometría primaria, pero su poca reproducibilidad y las dificultades experimentales, hacen que se prefiera utilizar una escala práctica, con termometría secundaria.

Se le llama "escala práctica" a los procedimientos a través de los cuales se define la Temperatura Kelvin Práctica Internacional. Su propósito es proveer una base común para las medidas de temperatura científicas e industriales, y asegurar que se tenga ventaja de gran reproducibilidad con algunos termómetros secundarios, considerablemente mayor a la obtenida con los primarios usados en la Escala Termodinámica [Preston-Thomas, 1985].

Por lo general los principios de operación de una escala práctica no están basados en la segunda ley de la termodinámica, pero en general la incertidumbre, de los valores obtenidos con ésta, es menor que la incertidumbre de la escala termodinámica [Rusby, 1990].

TERMOMETRIA DE RESISTENCIA DE PLATINO

El desarrollo de la termometría de resistencia de platino condujo a su aceptación internacional para la realización de la mayor parte de las escalas prácticas, debido a la reproducibilidad de sus valores, de hecho en la ITS-90 es el instrumento que se usa entre 20 y 1234 K.

El inicio de esta técnica se debe a los trabajos de H.L. Callendar de 1887, en los que informó que estos termómetros exhiben gran estabilidad y reproducibilidad si se observa el cuidado

adecuado en su construcción [Riddle, 1973].

En la ITS-27 el Comité Internacional de Pesas y Medidas propuso este termómetro como uno de los dos instrumentos para la realización de la primer escala práctica. Desde entonces se han mejorado las técnicas de construcción y las fórmulas de interpolación, para ajustar sus lecturas a la escala termodinámica.

Actualmente, es uno de los instrumentos más usados en los laboratorios de investigación básica, aplicada e industrial que requieren de gran exactitud en la medida y control de la temperatura.

PUENTES

En termometría de exactitud se usan, por lo general, termómetros de resistencias de platino con valor de 25.5 ohm a la temperatura del punto triple del agua. La temperatura se determina con fórmulas de interpolación que relacionan la resistencia $R(T)$ con la temperatura T .

La medida de la resistencia se realiza principalmente con potenciómetros o puentes, los primeros cada vez menos usados y los segundos se han mejorado; a continuación se hace una breve descripción de los principales diseños.

(a) PUENTE DE MUELLER

El puente de Mueller ha sido empleado ampliamente en termometría de exactitud en laboratorios como el NIST [Riddle, 1973], éstos operan con corriente directa y consisten en un puente de Wheatstone, de brazos iguales, en los que se pueden conmutar, por

pares las cuatro líneas de conexión de la resistencia sensora.

El propósito de medir resistencia con técnica de cuatro líneas es el de cancelar la resistencia de las mismas. Para tener medidas reproducibles con esta técnica basta que la resistencia de las líneas se mantenga constante durante cada medida: es necesario que tengan la misma longitud, sección transversal y estén expuestas a gradientes térmicos (de variación lenta) similares.

Con este tipo de equipo se pueden tener resolución de 0.01 mK a 90 K, con resistencias de 25.5 ohm a 0 °C.

(b) COMPARADOR DE CORRIENTE DIRECTA

El comparador de corriente directa es muy similar al puente de Mueller, mide cocientes de resistencias por lo que se requiere una resistencia (estable) de referencia; cuando está balanceado las diferencias de potencial a través de la resistencia de referencia y la sensora son iguales, la razón de sus corrientes se obtiene por un sistema toroidal de balance conocido por "ampere-vuelta". Su resolución es de 0.01 mK. [Furukawa, 1990].

(c) CUTKOSKY DE 400 Hz

Es un puente manual de corriente alterna de 400 Hz, diseñado en el NIST. Tiene ocho décadas divisoras de inductancia, con alta impedancia de entrada, mide razones de resistencias por lo que requiere una resistencia muy estable de corriente alterna de referencia. En el intervalo de 0 a 100 ohm su error es del orden de tres microhm. [Riddle, 1973].

(d) CUTKOSKY AUTOMATICO

Es un puente automático que funciona con onda cuadrada de 15 o 30 Hz. Tiene capacidad de medir hasta cuatro resistencias a la vez, y puede ser controlado via microcomputadora, su resolución es del orden de 0.02 mK [Furukawa, 1990].

(e) AUTOMATICO ASL

Este puente mide razones de resistencia entre 0 y 1.299 999. Usa una resistencia de referencia interna de 100 ohm, que puede ser sustituida por una externa de cualquier otro valor. El balance automático lo hace via un microprocesador y tiene capacidad de ser conectado a microcomputadora. Su resolución es de 0.1 mK para el modelo F16 [Wolfendale, 1982].

TERMOMETROS DE TRABAJO

Es obvio que muchas de las medidas de temperatura que se realizan no requieren de gran exactitud, por lo que toda una colección de termómetros se ha desarrollado para suplir las necesidades de laboratorios de investigación básica, farmaceuticos, clínicos, médicos e industriales.

En todos los casos se establece la relación entre la propiedad termométrica y la temperatura a través de la calibración.

Los termómetros secundarios más usados son:

de líquido en vidrio,
termopares,

bimetálicos,
de resistencia,
 de platino,
 de carbón,
 de carbón en vidrio,
 de germanio,
 de silicón,
 termistores,
diodos,
pirómetro óptico,
pirómetro de filamento, etc.

CALIBRACION

La calibración de un termómetro consiste en relacionar la propiedad termométrica con la temperatura. Existen dos clases de calibración, la primaria y la secundaria.

CALIBRACION PRIMARIA

La calibración primaria se realiza a termómetros patrón de acuerdo a la escala internacional y por lo general en laboratorios de metrología, depositarios de los patrones nacionales de un país, o localmente en aquellos laboratorios donde es necesario garantizar la exactitud de sus medidas y que puedan reproducir la escala; se utilizan los puntos fijos y las reglas de interpolación de la escala internacional.

La calibración en los termómetros de trabajo es necesaria para garantizar la confianza en sus medidas, ésta se debe hacer antes de su uso y también periódicamente.

Si se trata de termómetros de gran exactitud de resistencia de platino, que cumplan con la norma de calidad establecida en la

ITS-90, entonces su calibración debe hacerse en los puntos fijos de definición de la escala, en el intervalo de interés y los parámetros de las fórmulas de interpolación se calculan de acuerdo a la misma. Este procedimiento es el que se sigue en una calibración primaria.

En la tabla IV se muestran los valores típicos de reproducibilidad e inexactitud en la calibración de las resistencias de platino en el NIST.

CALIBRACION SECUNDARIA

La calibración secundaria, en la mayor parte de los casos, se hace por comparación con un termómetro calibrado primariamente, o con otro termómetro que tenga exactitud y repetibilidad mejores que el que se va a calibrar, en este procedimiento es necesario el uso de baños termostáticos y de bloques igualadores. La eficacia de este método depende de la uniformidad de la temperatura en el bloque igualador, los gradientes de temperatura en el baño y de la exactitud del termómetro de referencia [Croarkin, 1989].

La exactitud del termómetro de referencia sólo se puede garantizar si se recalibra regularmente. Los periodos de recalibración dependen de los termómetros mismos, del uso que se le da y de la importancia de conocer "bien" el valor de temperatura.

Es una práctica común usar como instrumento de referencia aquel que tenga exactitud un orden de magnitud mayor que el que se calibra, sin embargo basta que la resolución sea solo cuatro veces mejor [Guzmán, 1991].

TABLA IV. Reproducibilidad e inexactitud estimada en la calibración de las resistencias de platino en el NIST.

PUNTO	TEMPERATURA K	REPRODUCIBILIDAD ± mK	INEXACTITUD ± mK
e-H ₂	13.8033	0.1	0.2
e-H ₂	17.035	0.1	0.2
e-H ₂	20.27	0.1	0.2
Ne	24.5561	0.1	0.2
O ₂	54.3584	0.1	0.1
Ar	83.8058	0.1	0.1
Hg	234.3156	0.1	0.1
H ₂ O	273.16	0.05	0.05
Ga	302.9146	0.1	0.1
In	429.7485	0.1	0.7
Sn	505.078	0.1	1.0
Zn	692.677	0.2	1.0
Al	933.473	0.3	1.0
Ag	1234.93	0.5	2.0

B. LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA

1. HISTORIA DE LA TERMOMETRIA Y ESCALAS

Al parecer el primer termómetro se construyó a finales del siglo XVI por Galileo. En el siglo XVII fueron importantes, para el desarrollo de la termometría, los trabajos de Boyle, Hooke y Huygens; los cuales consideraron un solo punto de calibración. En 1669 Fabri propuso el uso de dos puntos de calibración, este trabajo fue mejorado por Dalence y, en 1694 Renaldini propuso por primera vez el uso de los puntos de congelación y ebullición del agua como referencias termométricas.

En el siglo XVIII surgieron la escala Fahrenheit, propuesta por Roemer y Fahrenheit, la centígrada o Celsius, propuesta por Elvius, Linnaeus y Celsius y las escalas Reaumur y Rankine. En el siglo XIX se desarrolló el concepto "temperatura" y su relación con otras magnitudes físicas con los trabajos de Maxwell, Boltzman y Gibbs. A mediados de ese siglo William Thomson (Lord Kelvin) propuso la escala termodinámica basada en la eficiencia de una máquina térmica que opera en un ciclo de Carnot.

PRIMERAS ESCALAS Y PUNTOS DE DEFINICION

En los primeros años del siglo XX Day y Sosman propusieron algunos puntos como referencias termométricas. En 1911 Alemania, Gran Bretaña y los Estados Unidos unificaron sus escalas. En 1927 surgió la primera escala internacional, la *International Temperature Scale of 1927* (ITS-27), que estableció al termómetro de resistencia de platino y al termopar platino /platino-rodio como los instrumentos patrón, 6 puntos fijos y fórmulas para interpolación, el intervalo de definición fue de 90 K a 1336 K.

En 1948 se mejoró la ITS-27, se exigió mejor calidad de los termómetros, se ajustaron algunos parámetros de las fórmulas de interpolación y, por primera vez, se propuso el punto triple del agua como referencia termométrica el cual a partir de 1960 entró en la ITS-48 [Barber, 1954]. En este año se le cambió el nombre a *International Practical Temperature Scale of 1948* (IPTS-48).

En 1968 se revisó la IPTS-48, se extendió la escala entre 10 y 90 K, se corrigieron algunas discrepancias entre la temperatura termodinámica y las medidas de la IPTS-48, se propuso mejorar la calidad de los termómetros y se propusieron 11 puntos primarios y 29 secundarios; la nueva escala se conoció como la *International Practical Temperature Scale of 1968* (IPTS-68). En 1975 se enmendó la IPTS-68 y quedó con 13 puntos primarios y 33 secundarios.

En 1976 surgió una escala provisional (EPT-76) en el intervalo de 0.5 a 30 K con 7 puntos fijos nuevos. A finales de 1989 se revisaron la IPTS-68 Y la EPT-76 lo que dio origen a la *International Temperature Scale of 1990* (ITS-90), que comprende 17 puntos fijos y está definida desde 0.65 K en adelante

2. LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA (ITS-90)

La Escala Internacional de Temperatura de 1990 (ITS-90) fue adoptada por el comite internacional de pesas y medidas en su reunión de 1989. Esta escala sustituyó, a partir de 1° de enero de 1990, a la Escala Practica Internacional de Temperatura de 1968, la edición corregida de 1975, y la escala provisional de 1976 (EPT-76), en el intervalo de 0.5 a 30 K [Preston-Thomas, 1990].

El texto oficial en francés de la ITS-90 la publicó el Buró Internacional de Pesas y Medidas (BIPM), como parte de *Procès-verbaux* del Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM). La versión completa en inglés, aprobada por el *Comité Consultatif de Thermométrie*, se reproduce en el apéndice.

UNIDADES DE TEMPERATURA

La unidad de la magnitud física básica, llamada temperatura termodinámica, símbolo T, es el kelvin, símbolo K, definida como la fracción 1/273.16 de la temperatura termodinámica del punto triple del agua.

La relación entre la escala termodinámica (T) y la celsius (t) está definida por

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \quad . \quad (\text{II.15})$$

La unidad de la escala celsius es el grado celsius, símbolo °C, que por definición tiene la misma magnitud que el kelvin.

La ITS-90 define para la escala kelvin, símbolo T_{90} , y la escala celsius, símbolo t_{90} , la misma relación

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273.15 \quad . \quad (\text{II.16})$$

La unidad de la magnitud física T_{90} , es el kelvin (K), y la unidad de la magnitud física t_{90} es el grado Celsius, (°C).

PRINCIPIOS DE LA ITS-90

La ITS-90 se extiende desde 0.65 K hasta la temperatura más alta prácticamente medible en términos de la ley de radiación de Planck, de radiación monocromática. Está compuesta por una serie de intervalos y subintervalos a través de los cuales T_{90} está definida. Alguno de los intervalos o subintervalos se traslapan, donde esto ocurre existen diferentes definiciones de T_{90} , cada definición tiene la misma jerarquía.

En medidas de gran exactitud se pueden apreciar discrepancias numéricas entre las diferentes medidas, hechas a la misma temperatura, pero de acuerdo a diferentes definiciones. Similarmente, a partir de una misma definición, en una temperatura intermedia entre dos puntos fijos de definición, dos instrumentos aceptables de interpolación (v.gr. termómetros de resistencia de platino) pueden proporcionar diferencias detectables en el valor de T_{90} . En casi todos los casos estas diferencias son de poca importancia práctica.

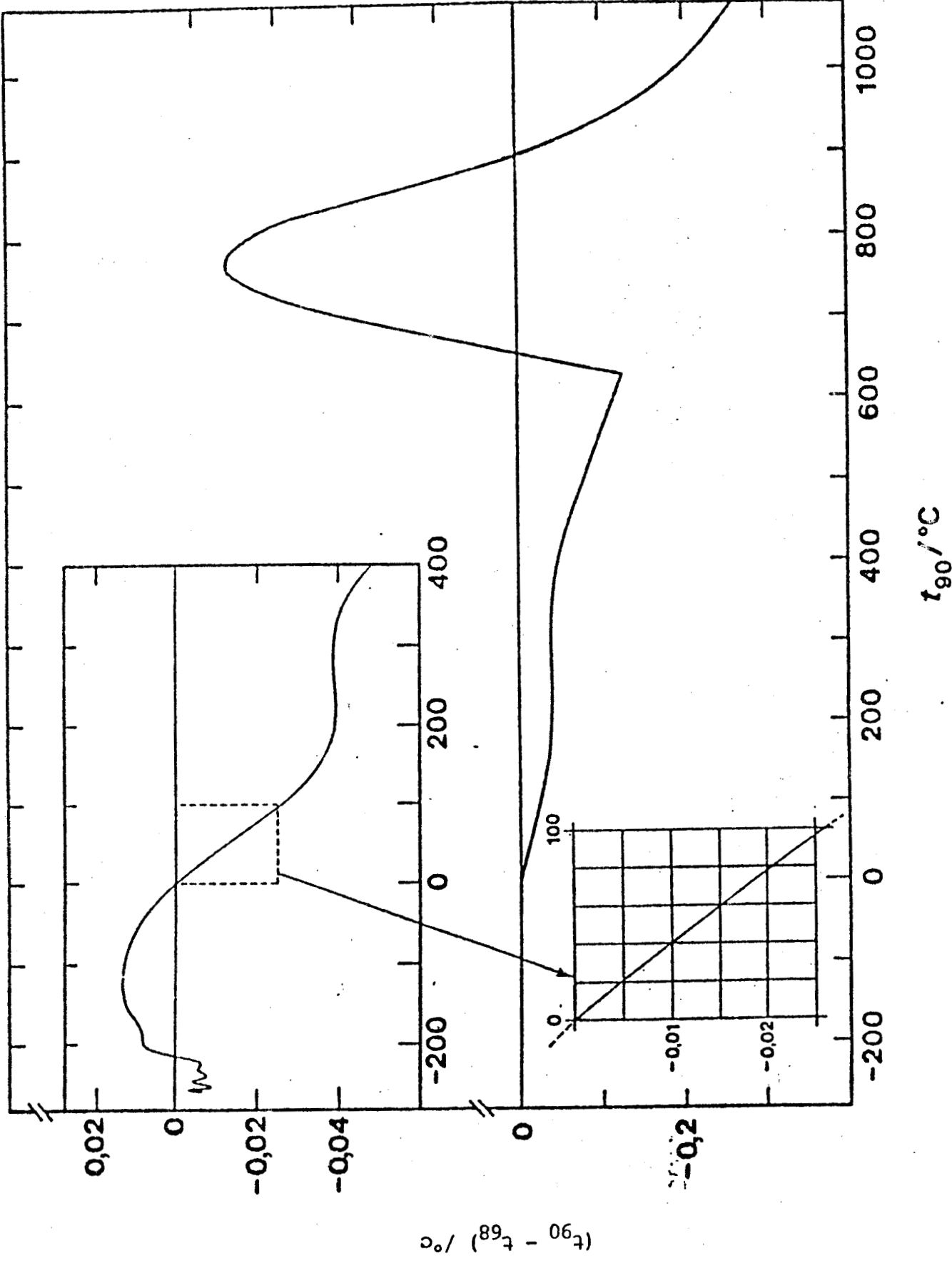


Figura 1. Las diferencias $t_{90} - t_{68}$ como función de la temperatura en Celsius.

La ITS-90 ha sido construida de tal forma que el valor numérico de T_{90} es muy cercano al de T , de acuerdo a las mejores estimaciones que se tuvieron cuando la escala fue adoptada [Rusby, 1991]. En comparación con las medidas directas de la temperatura termodinámica (T), las medidas de T_{90} son más fáciles de realizar y más reproducibles.

Existen diferencias numéricas significativas entre los valores de T_{90} y los correspondientes valores de T_{68} , en la figura 1 se muestran estas diferencias.

DEFINICION DE LA ITS-90

Entre 0.65 K y 5.0 K T_{90} está definida en términos de las relaciones de las temperaturas de presión de vapor de ^3He y ^4He .

Entre 3.0 K y el punto triple del neón (24.5561 K) T_{90} está definida por medio de termometría de gas helio calibrado en tres temperaturas experimentalmente realizables, puntos fijos de definición, con valores numéricos asignados y, con procedimientos específicos de interpolación.

Entre el punto triple de hidrógeno en equilibrio (13.8033 K) y el punto de solidificación de la plata (961.78 °C) T_{90} está definida por medio de termómetros de resistencia de platino calibrados en un conjunto específico de puntos fijos de definición y con el uso de procedimientos definidos de interpolación.

Dado que un solo termómetro de resistencia de platino no puede tener gran exactitud y a la vez ser usado en todo el intervalo de operación, de 13.8033 a 961.78 °C, la elección del intervalo de operación está limitada por las características de construcción del mismo.

La temperatura se determina en términos de la razón $W(T_{90})$ de las resistencias $R(T_{90})$, a la temperatura T_{90} , y la resistencia $R(273.16)$, a la temperatura del punto triple del agua:

$$W(T_{90}) = \frac{R(T_{90})}{R(273.16)} . \quad (\text{II.17})$$

Un termómetro de resistencia de platino aceptable debe estar fabricado de platino de alta pureza, libre de esfuerzos, y debe satisfacer cuando menos una de las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} W(29.7646 \text{ } ^\circ\text{C}) &\geq 1.11807 && \text{o,} \\ W(-38.8344 \text{ } ^\circ\text{C}) &\leq 0.844235 && . \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Un termómetro que vaya a ser usado hasta el punto de solidificación de la plata, debe satisfacer además:

$$W(961.78 \text{ } ^\circ\text{C}) \geq 4.2844 . \quad (\text{II.19})$$

En cada intervalo de definición T_{90} se obtiene a partir de la función de referencia $W_R(T_{90})$ y la desviación $W(T_{90}) - W_R(T_{90})$. En los puntos fijos de definición la desviación se obtiene de la calibración del termómetro, en temperaturas intermedias se obtiene por medio de una función de desviación.

En el intervalo 13.8033 a 273.16 la función de referencia es

$$\ln[W_R(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \{ [\ln(T_{90}/273.16\text{K}) + 1.5] / 1.5 \}^i . \quad (\text{II.20})$$

La función inversa, dentro de 0.1 mK es

$$T_{90}/273.16 \text{ K} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \{ [W_r(T_{90})^{1/6} - 0.65] / 0.35 \}^i \quad (\text{II.21})$$

Los valores de las constantes A_0, A_i, B_0 y B_i están dados en la tabla 4 del apéndice.

Un termómetro puede ser calibrado para su uso en todo el intervalo o subintervalos, todos con 273.16 como límite superior, con el uso de menos puntos fijos.

El intervalo entre el punto triple del argón y el punto triple del agua, el termómetro se calibra en los puntos triples del argón (83.8058 K), del mercurio (234.3156 K) y del agua (273.16K).

La función de desviación es

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a [W(T_{90}) - 1] + b [W(T_{90}) - 1] \ln W(T_{90}) \quad , \quad (\text{II.22})$$

donde a y b se obtienen de la medida de los puntos fijos.

Arriba del punto de solidificación de la plata (961.78 K), T_{90} está definida en terminos de puntos fijos de definición y la ley de radiación de Planck.

Los puntos fijos de definición de la ITS-90 se muestran en la tabla I (p. 12). Los efectos de la presión sobre la temperatura, que surgen por diferencias de profundidad de inmersión del sensor se muestran en la tabla V.

TABLA V. Efecto de la presión en la temperatura de los puntos fijos de definición de la ITS-90. La presión de referencia en los puntos de fusión y solidificación es 101.325 kPa; en los puntos triples (T) es la presión de vapor correspondiente al equilibrio de las tres fases.

SUSTANCIA	TEMPERATURA/K	$(dT/dp) / (10^{-8} \text{ K Pa}^{-1})^a$	$(dT/dl) / (10^{-3} \text{ K m}^{-1})^b$
H ₂ (T)	13.8033	34	0.25
Ne(T)	24.5561	16	1.9
O ₂ (T)	54.3584	12	1.5
Ar(T)	83.8058	25	3.3
Hg(T)	234.3156	5.4	7.1
H ₂ O(T)	273.16	-7.5	-0.73
Ga	302.9146	-2.0	-1.2
In	429.7485	4.9	3.3
Sn	505.078	3.3	2.2
Zn	692.677	4.3	2.7
Al	933.473	7.0	1.6
Ag	1234.93	6.0	5.4
Au	1337.33	6.1	10
Cu	1357.77	3.3	2.6

a. equivalente mK por atmósfera estándar
b. equivalente a mK por metro de líquido.

La definición de los subintervalos, puntos de calibración, fórmulas de interpolación y constantes se pueden consultar directamente en el texto en inglés de la ITS-90 (apéndice).

PRINCIPALES DIFERENCIAS CON LA IPTS-68.

- a) Puntos fijos. La IPTS-68 consideró 13 puntos primarios y 33 secundarios, la ITS-90 considera 17 puntos fijos y no hay puntos secundarios .

Se sustituyó el punto de ebullición del agua por el de fusión del galio, que es mas reproducible [Kemp, 1987].

- b) Alcance. La IPTS-68 consideró 13.81 K como la temperatura más baja, la ITS-90 extendió su intervalo hasta 0.65 K.
- c) Instrumentos. La IPTS-68 consideró tres tipos de termómetros, de 13.81 a 630.74 K el termómetro de resistencia de platino, de 630.74 a 1064.43 K el termómetro de termopar platino-platino diez por ciento rodio y, por arriba de 1064.43 K la medición se hace en términos de la ley de radiación de Planck.

La ITS-90 considera de 0.65 a 24.5561 K el termómetro de gas, de 13.8033 a 961.78 K el termómetro de resistencia de platino y por arriba de 961.78 K en términos de la ley de radiación de Planck.

En los termómetros de platino se usa la razón W definida por

$$W = R(T) / R(T_{\text{ref}}), \quad (\text{II.23})$$

donde $R(T)$ es el valor de la resistencia medida a la temperatura T y $R(T_{\text{ref}})$ es el valor medido a una temperatura de referencia. En la IPTS-68 la temperatura de referencia es el punto de fusión del agua, en la ITS-90 es la temperatura del punto triple del agua.

- d) Intervalos y subintervalos. Ambas escalas definen diferentes intervalos de operación, determinados principalmente por las limitaciones de los instrumentos. La ITS-90 considera además subintervalos en los que puede ser calibrado un termómetro patrón y da facilidad a los laboratorios de reproducir la escala sólo en el subintervalo de su interés.

III. TECNICAS DE REALIZACION DE PUNTOS FIJOS

A. TECNICAS DE REALIZACION

Los puntos fijos de fusión, solidificación y triples están básicamente relacionados con la temperatura de equilibrio de las fases sólida y líquida. La superficie donde están en contacto dos fases, o intercara, actúa como reguladora de la temperatura de transición: si de un lado de la intercara se tiene una temperatura más baja, entonces el líquido cercano se solidificará y cederá calor, localmente se elevará la temperatura hasta la de transición y, la posición de la intercara se desplazará. Sólo el caso en que que ambos lados estén a la misma temperatura el proceso permanecerá estable y la intercara en el mismo lugar.

Se desea que la temperatura que se informa de los puntos fijos, sea la de la intercara, para lograrlo es necesario sensar la temperatura constantemente en ésta, pero en la mayoría de los casos no es posible. Otra forma es intentar que los alrededores estén a una temperatura muy cercana, y estable, a la de equilibrio para que sea reducido el gradiente entre la intercara y el termómetro, con el propósito de que se alcance el equilibrio térmico y, así, medir la temperatura de transición. Esta idea es la que se tiene presente en el diseño de las celdas de los puntos fijos [Vaughan, I, 1985] y en las técnicas de realización.

Por lo general los puntos fijos se realizan dentro recipientes sellados (celdas); de forma cilíndrica, con un dedo reentrante en la parte central (termopozo), que permite el alojamiento de un termómetro; sus dimensiones están limitadas principalmente por el costo del material de referencia. El material empleado en su construcción puede ser metal, vidrio o algún material sintético, su elección depende de la presión de vapor de la sustancia a temperatura ambiente y a la de transición.

1. TECNICA DE FUSION

EXTERNA

Para lograr un punto de fusión es necesario que la celda que contiene la sustancia, inicialmente toda sólida, se coloque dentro de un baño de temperatura mayor a la de transición. En esa condición se establece un gradiente entre la parte externa de la celda y su interior donde la temperatura será menor. El primer lugar donde aparecerá la intercara líquido-sólido será en la pared de la celda, cuando esto suceda existen dos alternativas para la realización del punto: continuar en la fusión del material desde el exterior o generar otra intercara en el centro de la celda.

Si el material tiene alta conductividad térmica, entonces la temperatura en toda la celda será casi la misma: la temperatura de transición. En este caso un termómetro en el centro de la celda sensorá la temperatura de equilibrio hasta que todo el material se haya fundido.

Si el material tiene baja conductividad térmica, entonces la temperatura del centro de la celda se aproximará muy lentamente a la de transición y, al alcanzarla, durará comparativamente muy poco tiempo.

Dado que los metales tienen alta conductividad térmica es común usar la técnica de fusión si la sustancia empleada es de este tipo. La baja conductividad térmica de los compuestos orgánicos es uno de los inconvenientes que se tienen para su uso en puntos fijos [Mangum, 1977].

INTERNA

Otra manera de formar un punto de fusión es introducir, en el termopozo de la celda, una varilla a temperatura mayor que la de transición hasta que una porción de material se haya fundido, luego sustituir la varilla por un termómetro.

Una vez que la fuente caliente se ha retirado, el líquido cercano al termopozo estará a una temperatura mayor que el resto del material, pero a medida que se funde más material el gradiente se irá reduciendo y finalmente se estabilizará en la temperatura de fusión.

El tiempo que tarda en llegar a la temperatura de equilibrio depende de la conductividad térmica del material pero, es menor que con la técnica anterior y, por lo tanto, es una técnica adecuada para realizar puntos fijos de sustancias orgánicas [Vaughan I, 1985].

Uno de los inconvenientes de esta técnica es que, si se usan celdas de vidrio, éstas se pueden romper al fundirse el material, ya que la mayoría de los materiales aumentan su volumen al fundirse.

FUNDA (SHEAT)

Se puede observar que las sustancias puras, en fase líquida,

se pueden enfriar por debajo de su temperatura de solidificación, antes de que la transición se presente (líquidos sobreenfriados).

En estos casos, si se provoca que la solidificación inicie en el tubo reentrante de la celda, entonces el sólido crece únicamente del centro de la celda hacia afuera; se ha observado que la temperatura de transición, en el termopozo, se alcanza mucho más rápidamente que con las técnicas anteriores, aunque sean de baja conductividad térmica [Vaughan, I, 1985].

Por otro lado si se hace crecer el sólido desde el centro hasta que una porción relativamente grande de la celda esté en esta fase y, se coloca la celda en un baño a temperatura ligeramente mayor que la de transición, entonces la temperatura en el termopozo permanecerá constante hasta que desaparezca la intercara.

Dado que el primer sólido cubre al termopozo, como una funda, a esta técnica se le ha dado el nombre de la funda, cubierta o mantilla, en inglés *sheat*.

Una variante de este método, es formar una segunda intercara sólido-líquido al introducir una fuente caliente, en el termopozo, una vez que ya ha sido formado el sólido alrededor del mismo.

Esta técnica es la que se usa comúnmente en el punto triple del agua [Berry, 1959], "se suelta el hielo": el sólido no está fijo al termopozo sino que, si se gira ligeramente la celda, con respecto a su eje de simetría, se ve que el sólido está suelto.

Esta variante de la técnica es útil particularmente en sustancias como el agua en las que el sólido es de menor densidad que el líquido y así, una vez suelto, no se corre el riesgo de que se

sumerja, como en el caso de la mayoría de las sustancias que la densidad del sólido es mayor que la del líquido.

2. TECNICA DE SOLIDIFICACION

EXTERNA

Esta técnica consiste en colocar la celda, que contenga a la sustancia de referencia en la fase líquida, en un baño térmico cuya temperatura esté por debajo de la temperatura de solidificación. El material iniciará su cambio de fase en las paredes de la celda y, al igual que en la fusión, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico depende directamente de la conductividad térmica del material.

Este método es útil para aquellos materiales cuya conductividad es alta, como los metales, pero no para aquellos de baja conductividad como los compuestos orgánicos.

INTERNA

En este caso la intercara sólido-líquido se genera al introducir una fuente fría en el tubo reentrante de la celda, la que debe estar en un baño térmico a temperatura poco menor que la de solidificación. En este caso se forman dos intercaras, una en las paredes de la celda y otra alrededor del termopozo, de tal manera que la porción líquida queda entre las dos intercaras.

Una vez que la temperatura de equilibrio se alcanza, ésta permanece constante hasta que la intercara externa alcanza a la interna.

TECNICA DEL CHAMPURRADO (*MUSH*)

Si un líquido se sobreenfria, se observa que la temperatura mínima que puede alcanzar tiene un límite. Al estar el sistema en equilibrio inestable la solidificación puede generarse espontáneamente o por cualquier perturbación, incluso mecánica: al iniciar la solidificación aparecen en toda la celda pequeños sólidos inmersos en líquido, el aspecto del material dentro de la celda es similar a una papilla, nieve, atole o champurrado (en inglés *mush*), de ahí el nombre de la técnica.

Una vez que se inicia la solidificación cada uno de los sólidos formados ceden calor al sistema y se observa que éste evoluciona rápidamente hacia la temperatura de transición. Este fenómeno se conoce como "recalésencia" (trasliteración del término inglés *recalescence*) [Vaughan, I, 1985; Mangum, 1990].

A diferencia de las otras técnicas ésta no presenta una intercara definida en un sitio, sino que está compuesta por el conjunto de las superficies de los pequeños sólidos que se forman en toda la celda.

La cantidad de material que se solidifica y su distribución inicial en la celda depende principalmente de qué tanto se sobreenfría la celda, su calor de formación del sólido y de los gradientes térmicos; en general, se tienen mejores resultados si el enfriamiento se hace lentamente.

Cuando se caracteriza una celda a través de este procedimiento, es importante señalar el sobreenfriamiento y la rapidez con que se produce, a fin de que los resultados sean reproducibles, ya que la distribución de las impurezas puede afectarse por el método que se siga.

Dado que es práctica común, cuando se caracteriza o reproduce un punto fijo, es realizar una corrida tras otra, es importante asegurar, antes de iniciar una corrida, que no quedan sólidos en la celda, aunque sean muy pequeños, ya que su existencia impiden el sobreenfriamiento: actúan como núcleos donde se inicia la solidificación.

Al usarse esta técnica en celdas de agua se observó que una vez formados los sólido, éstos emigraron a la superficie y no se alcanzó el equilibrio térmico [Berry, 1959]. Otro problema que se puede presentar, en esta técnica, es la formación de "agujas", algunas alcanzan a unir al termopozo con la pared exterior de la celda y, actúan como puentes térmicos que generan gradientes en la celda.

Se estima que la porción de material que se solidifica es del orden del 25 por ciento [Vaughan, I, 1985], cantidad que varía de acuerdo al calor latente de solidificación de la sustancia, los gradientes térmicos en la celda y la temperatura de sobreenfriamiento.

Si se toma como base la estimación de Vaughan entonces conviene que el baño esté a menor temperatura que la de transición a fin de que el punto dure lo mas posible, en un proceso de solidificación.

En ocasiones se observa que la celda toma mucho tiempo para llegar a la temperatura del punto fijo, para reducirlo es conveniente introducir momentáneamente una fuente caliente en el termopozo, como en la técnica de la funda, así se alcanza el equilibrio rápidamente [Vaughan, I, 1985]; además se tiene la ventaja de fundir las agujas, que llegan a unir al termopozo con la pared de la celda.

B. CONTROL DE LA TEMPERATURA

Aunque lo deseable es que el intercambio térmico, de la celda con el exterior, a través del termopozo, el mismo termómetro y las conexiones, sea tan pequeño que no afecte a la duración del punto, en realidad, si la diferencia de temperatura con el exterior es muy grande entonces, ésta puede ser la causa principal de la falta de estabilidad, repetibilidad y corta duración del punto.

La duración de los puntos fijos también depende, de la temperatura del baño o contenedor en la que está la celda, por lo general se procura que la diferencia de temperaturas sea la menor posible; para lograrlo se conocen diferentes técnicas que a continuación se describen.

1. MISMO MATERIAL EN FUSION O SOLIDIFICACION

En la realización del punto triple del agua se usa un baño de hielo en fusión, ya que su temperatura difiere sólo en un centésimo de kelvin a la temperatura del punto triple.

Esta técnica está limitada principalmente por las facilidades que se tengan de obtener material suficiente para formar el baño; es obvio que en el caso del agua es muy sencillo realizar, ya que se tienen máquinas de hielo picado, aun comerciales, pero no es así, por ejemplo, con mercurio.

2. BAÑOS TERMOSTATICOS

El uso de baños recirculadores a temperatura constante es una de las técnicas más usadas en la realización de los puntos fijos, por lo general la temperatura del baño se fija a temperaturas cercanas al proceso que se reproduce.

Una desventaja de su uso es que al mantener la recirculación es que el intercambio térmico con la celda es grande, aunque sea pequeña la diferencia de temperaturas y, por lo tanto, la duración del punto se reduce. La situación es más grave si el ancho de banda, en el control de la temperatura, es mayor que medio kelvin.

La alternativa que se propone, para obtener larga duración de un punto fijo, es alternar la temperatura arriba y abajo de la temperatura del punto fijo a intervalos regulares [Vaughan, I, 1985].

3. AISLAMIENTO

Una forma de aislar una celda es que su construcción se haga con doble pared exterior, con vacío en la región anular, pero las dificultades prácticas son tantas, en la construcción y en la realización del punto, que no es atractiva la idea [Vaughan, I, 1985].

Otro método que se emplea es colocar la celda dentro de un dewar, llenando el espacio libre con algún material aislante, como lana de vidrio. El dewar debe tenerse a una temperatura cercana a la del punto fijo para reducir el intercambio térmico con la celda.

Esta técnica puede mejorar si el dewar se mantiene dentro de un baño termostático con temperatura un par de centésimos diferente a la del punto fijo [Vaughan, I, 1985].

IV. EL PUNTO TRIPLE DE CCl_3F COMO REFERENCIA TERMOMETRICA

A. TERMOMETRIA DESARROLLADA EN LA UAM-I

Al inicio del Laboratorio de Termodinámica en la UAM-I (1974) no existían posibilidades de calibración de termómetros de gran exactitud en nuestro país, por lo que se decidió abrir el proyecto de Mediciones Fundamentales a fin tener la capacidad de calibrar nuestros equipos y realizar medidas de temperatura y presión confiables para respaldar los resultados de otros experimentos realizados en el mismo. En si mismo este proyecto tiene su propia dinámica ya que, en el contexto nacional, es de los pocos proyectos que existen actualmente en Metrología.

En temperatura el intervalo de interés para este laboratorio, por el tipo de experimentos que se llevan a cabo, es de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $+150\text{ }^{\circ}\text{C}$, por lo que se ha intentado reproducir las escalas internacionales (IPTS-68 e ITS-90) en este intervalo, además de investigar otros puntos de referencia; se han construido celdas de punto triple de agua [Fernández, 1981], bióxido de carbono [Haro, 1980; Blanes-Rex, 1982] triclorofluorometano [Chávez, 1982] y ácido benzoico [Velasco, 1985].

1. REALIZACION DE LA ITS-90: H₂O e In

El punto triple del agua es quizá el más importante de la escala internacional, en base a éste se define la unidad internacional de temperatura (el kelvin) y su temperatura es la de referencia para el cálculo del principal parámetro a medir en termometría de platino (W). En este laboratorio se han construido varias celdas de punto triple de agua y recientemente se adquirió una celda comercial, con la que se pueden comparar las primeras y usarse en la calibración de los termómetros de resistencia de platino.

Uno de los puntos de definición de la ITS-90 que es necesario para la calibración de termómetros, a temperaturas mayores a 0 °C y dentro del intervalo de nuestro interés, es el de fusión del indio (156.6 °C), por lo que se adquirió una celda de este punto, construida y caracterizada en el *National Institute of Standards and Technology* (NIST). Con esta celda y la de agua se tiene capacidad de calibración local en el intervalo 0 °C a 156.6 °C.

De los puntos de definición de la ITS-90, para temperatura menor a 0 °C, y dentro de nuestro intervalo de interés, está el punto triple de mercurio, el cual extiende muy poco el intervalo de calibración (-38 °C) y la extrapolación de una calibración no se recomienda, porque genera grandes errores en la determinación de la temperatura [Mangum, 1990]. El siguiente punto de definición es el punto triple de argón, pero la temperatura de éste está más allá de nuestro interés (-190 °C) y no se cuenta con la infraestructura para su realización.

En este laboratorio se han construido y caracterizado cuatro celdas de punto triple de bióxido de carbono (-56.6 °C), punto de referencia local, pero no se tienen puntos de definición de la ITS90.

2. JUSTIFICACION DE OTRO PUNTO FIJO REFERENCIA

Existen estudios de los problemas que presentaba la IPTS-68, particularmente en discrepancias con la escala termodinámica [Preston-Thomas, 1985], cuya solución dio origen a la escala internacional de temperatura de 1990. A continuación se describen algunos de estos problemas que tienen relación con este trabajo.

En la IPTS-68 existía un intervalo grande, sin tener un punto fijo primario de definición, entre el punto de ebullición del oxígeno (90 K) y el punto de fusión del agua (273.15 K) [Hudson, 1982].

En 1977, en el *National Physical Laboratory* (NPL) de Inglaterra, se compararon treinta y siete termómetros de diez laboratorios nacionales en cincuenta temperaturas, en el intervalo de 4.2 a 373.15 K, después de recalibrados exhibieron una discrepancia máxima entre ellos de 2.5 mK alrededor de 160 K [Ward, 1979].

En 1981 se intentó corregir esas discrepancias al proponer el punto triple del criptón y modificar la fórmula de interpolación, aunque la discrepancia máxima fue del orden de un milikelvin [Kemp, 1981; Kemp, 1982], la propuesta no fue aceptada.

En 1985 se propuso el punto triple del xenón (161.39 K) como alternativa para mejorar la reproducibilidad de la IPTS-68. Se observó que la composición isotópica afecta a la reproducibilidad y estabilidad del punto; se intentó enriquecer al 99 por ciento con ^{136}Xe , pero su precio (40,000 dólares por litro) impidió su realización, se hizo una prueba con material enriquecido al 80 por ciento de ^{136}Xe , pero "los resultados fueron extremadamente pobres" (textual) [Kemp, 1985].

Para sustituir el punto de ebullición del agua se propuso el punto triple del galio (29.8 °C) y se vió que también afectaba la reproducibilidad de la IPTS-68: se duplicaron las discrepancias observadas alrededor de los 160 K [Kemp, 1987].

En la ITS-90 se corrigieron la mayor parte de las discrepancias con la escala termodinámica, sin embargo, en la nueva escala, entre el punto triple del argón (83.8 K) y el punto triple del mercurio (234.3 K) existe un intervalo muy grande sin punto de definición (figura 2), en éste la definición de la ITS-90 se ajustó a los datos de termometría primaria que se disponían, los que tenían la dispersión de cinco mK alrededor de los 160 K [Rusby, 1991] (figura 3).

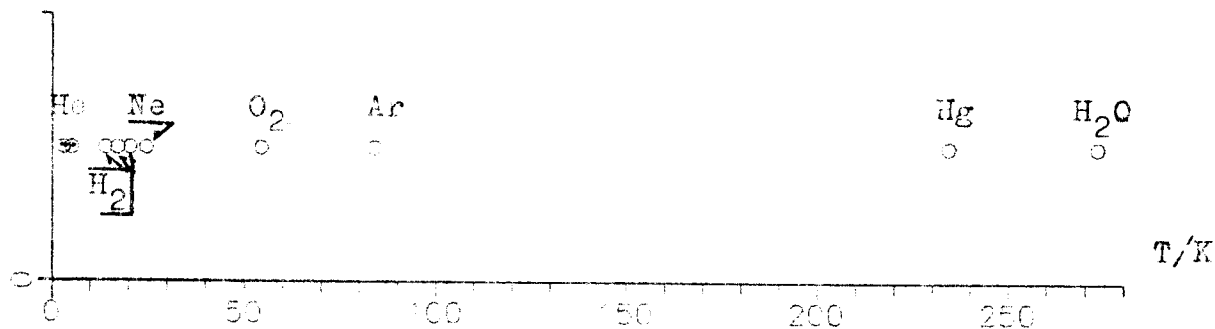


Figura 2. Distribución de los puntos de definición de la ITS-90.

Así se puede afirmar que en la ITS-90 distintos termómetros patrón pueden discrepar en cinco milikelvin alrededor de los 160 K. Una forma de reducir estas discrepancias es tener un punto fijo de definición cerca de esa temperatura y además tal punto serviría para mejorar el procedimiento de interpolación.

Una alternativa, en el desarrollo de puntos fijos, es usar compuestos orgánicos. El Laboratorio de Termodinámica ha investigado, desde 1980, el punto triple del triclorofluorometano CCl_3F (162.7 K), para utilizarlo como punto de referencia local y proponerlo como punto de definición de la escala internacional. Se describen a continuación los trabajos realizados.

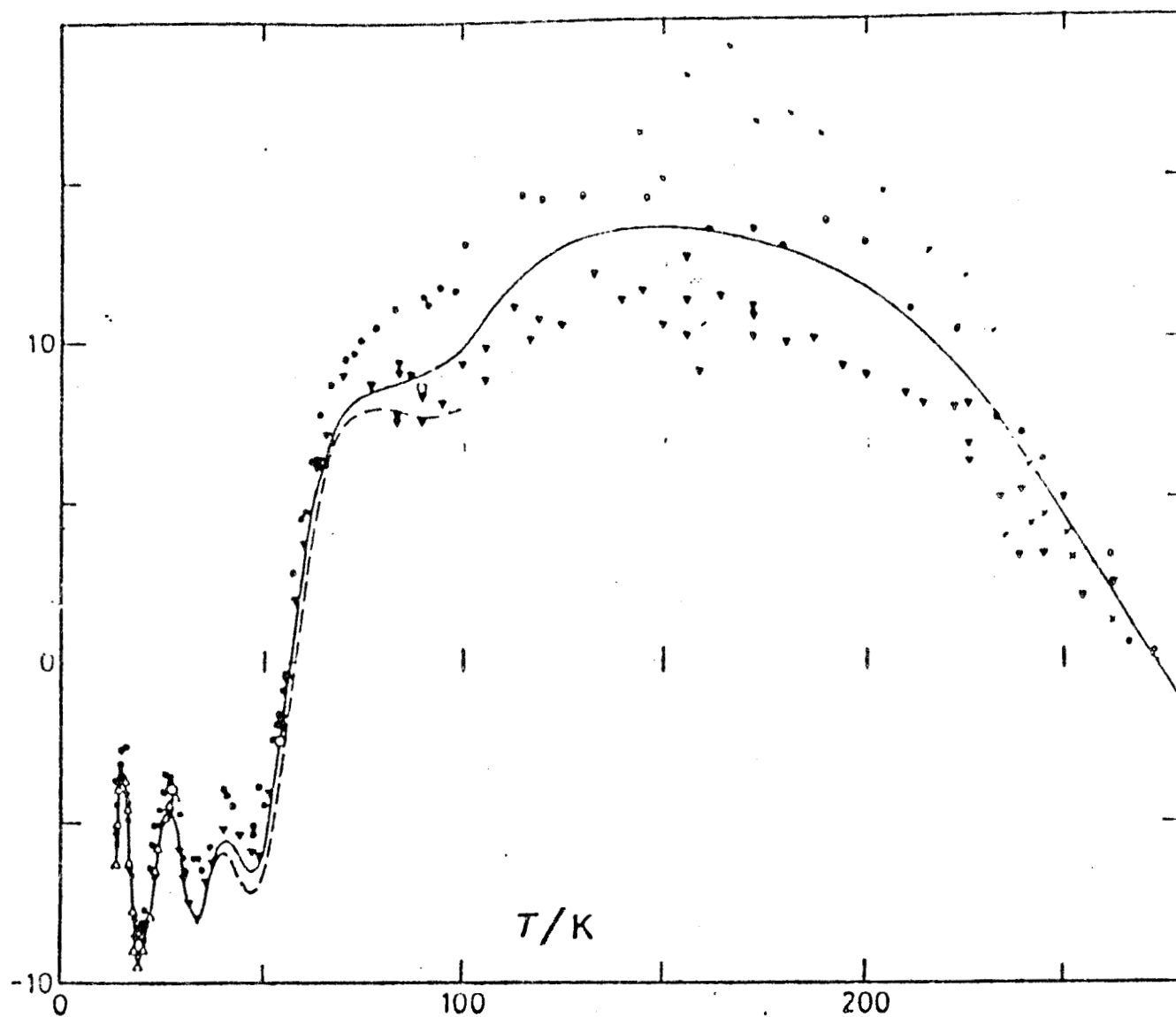


Figura 3. Diferencias $(T - T_{90})$ entre los medidos de la temperatura termodinámica y la IPTS-68, para temperaturas menores a las del punto triple del agua. Los datos graficados fueron realizados por distintos laboratorios y con distintos técnicas (Rusby, 1991).

B. EL PUNTO TRIPLE DEL TRICLOROFLUOROMETANO CCl_3F

1. TRABAJO EN 1980

A partir de CCl_3F de calidad industrial, Genetrón Cydsa 11 (Refrigerante 11, R11), con el 80 por ciento de pureza, se purificó de acuerdo al siguiente método:

- El dispositivo usado para la purificación es como el que se muestra en la figura 4, en el que las juntas fueron selladas con grasa de vacío.
- Se mantuvo un contenedor con R11 a 32 °C y se dejó evaporar hacia otro contenedor, inicialmente a vacío, que estaba a temperatura de nitrógeno líquido, la primera cuarta parte se desechó, la segunda y tercera cuartas partes se conservaron y la última cuarta parte se desechó.
- El proceso es similar al anterior pero, en este caso se desecharon la primera cuarta parte y la última octava parte.
- Se repitió el punto anterior; de esta manera se obtuvo de material purificado aproximadamente una quinta parte del original, mismo que se utilizó para el llenado de las celdas.

Se tomaron muestras material purificado una antes y otra durante el llenado, y una más del material sin purificar, las que fueron analizadas en la Facultad de Química de la UNAM y en el Instituto Mexicano del Petróleo. Los resultados, de muestras tomadas de un mismo lote, indicaron que se tenía entre el 99.3 y el 100 por ciento de pureza en el material purificado y 79 por ciento de pureza en el material sin purificar; a partir de esos datos se estimó que se tenía al menos 99.85 por ciento de pureza

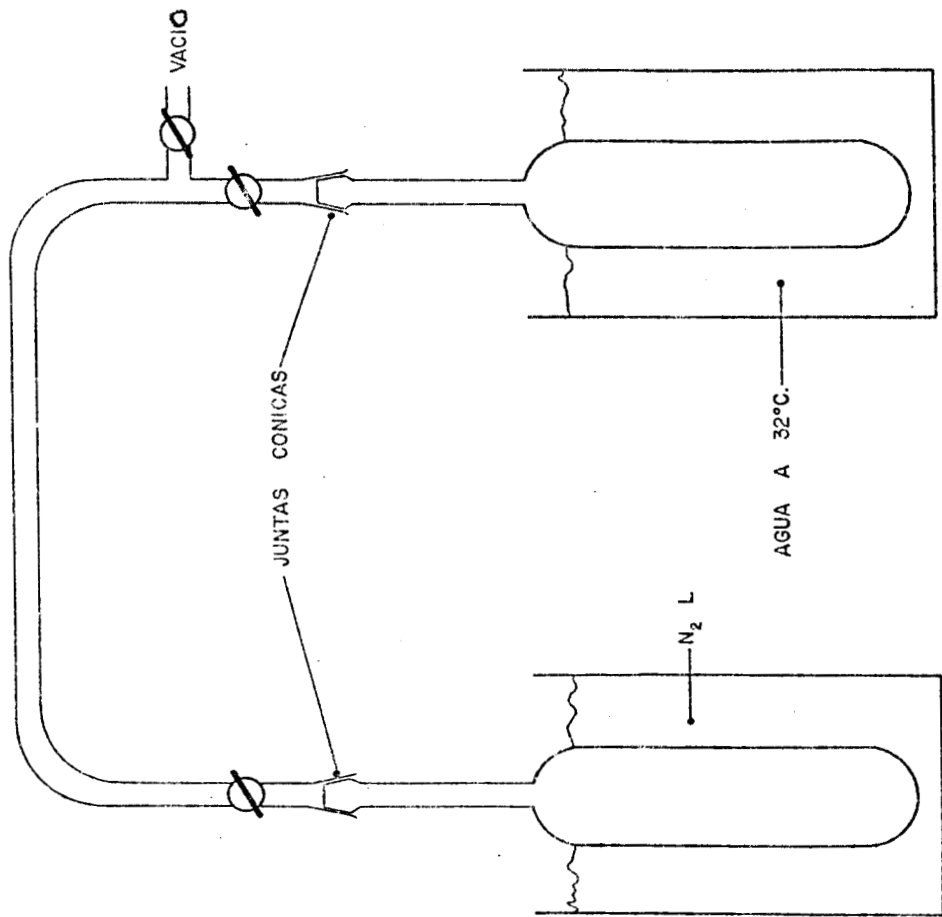
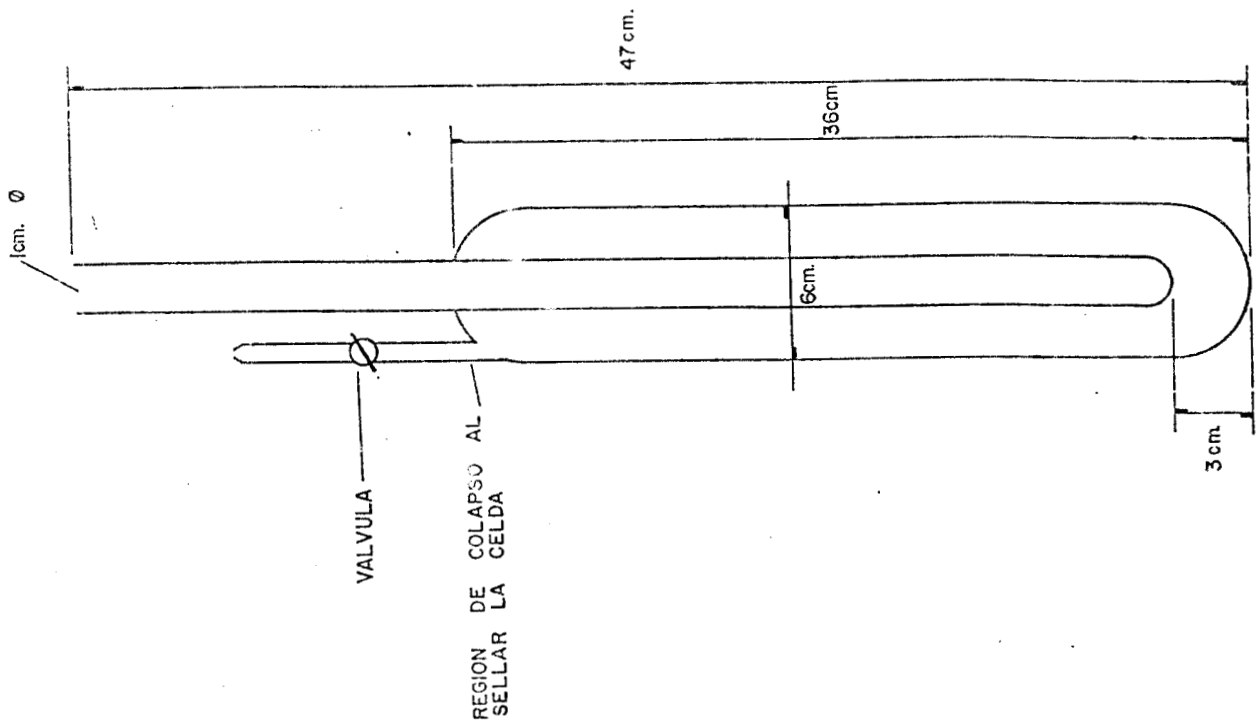


Figura 5. Diseño de las celdas empleadas para el estudio de la reacción de CCl_4F_2 . El mismo diseño que el usado en los estudios de CCl_4F_2 .

Figura 4. Dispositivo empleado en la purificación del CCl_4F_2 . Las juntas se sellaron con grasa de vacío en 1980 y con cinta de teflón en 1985.

[Chávez, 1982]. En ningún caso se pudo identificar la naturaleza de las impurezas

DISEÑO CONSTRUCCION Y LLENADO DE LAS CELDAS

Debido a que la presión de vapor del R11, a temperatura ambiente es del orden de un bar (10^5 Pa) [Gallant, 1968], se construyeron celdas de vidrio, con el mismo diseño que las que se emplean en las del punto triple del agua, con las dimensiones que se muestran en la figura 5.

Se lavaron con detergente para laboratorio (Extrán neutro, marca Merck) al cuatro por ciento, y se llenaron con 50 cm^3 de R11 aproximadamente, que se mantuvo durante una semana, para limpiar la celda de aquellos residuos de impurezas que fueran solubles en R11, después se les hizo vacío a 4×10^{-3} torr.

Con el R11 purificado se llenaron, en un primer lote tres celdas (81A, 81B y 81C) y una cuarta celda (81D) se llenó con material sin purificar. El llenado se realizó similarmente a la purificación: ebullición-condensación.

Para sellar las celdas se solidificó el material, se hizo vacío y se sellaron, con soplete para vidrio, al colapsar el tubo de llenado.

REALIZACION DEL PUNTO.

Para usarse como baño recirculador se diseñó y construyó un crióstato en acero inoxidable, figura 6. La temperatura se controló con la presión de gas en la cámara de intercambio y con calefactores eléctricos de potencia controlada. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, se redujo la presión en la cámara

intermedia hasta que se observó equilibrio entre el enfriamiento, a través de la cámara de intercambio, y las entradas de calor por la parte superior del crióstato.

La recirculación en la tina central del crióstato se hizo con una bomba centrífuga, la que llevaba parte del líquido de la parte superior a la inferior y viceversa.

Se controló la temperatura alrededor de los 163 K, el líquido empleado fue alcohol n-propílico, el aumento de la viscosidad del alcohol, a esa temperatura, provocó que la recirculación fuera insuficiente para homogenizar la temperatura del baño: se generó un gradiente vertical del orden de diez kelvin [Chávez, 1982].

Otra técnica de control de la temperatura se realizó con un baño de R11, en punto de fusión, con lo que se redujo el gradiente a tres kelvin. Con los baños de alcohol y R11 se hicieron varias corridas.

Se colocaron las celdas de R11 en el crióstato (suspendidas por alambres delgados de cromel), la temperatura se controló un par de grados arriba de la del punto triple, se esperó hasta que se alcanzara el equilibrio térmico.

Para formar el punto triple se usó el método de la funda (*sheath*) en fusión: se solidificó parte del material al introducir en el termopozo una varilla de cobre, de tres milímetros de diámetro y de la misma longitud que el termopozo, enfriada en nitrógeno líquido, el acoplamiento se realizó con alcohol n-propílico.

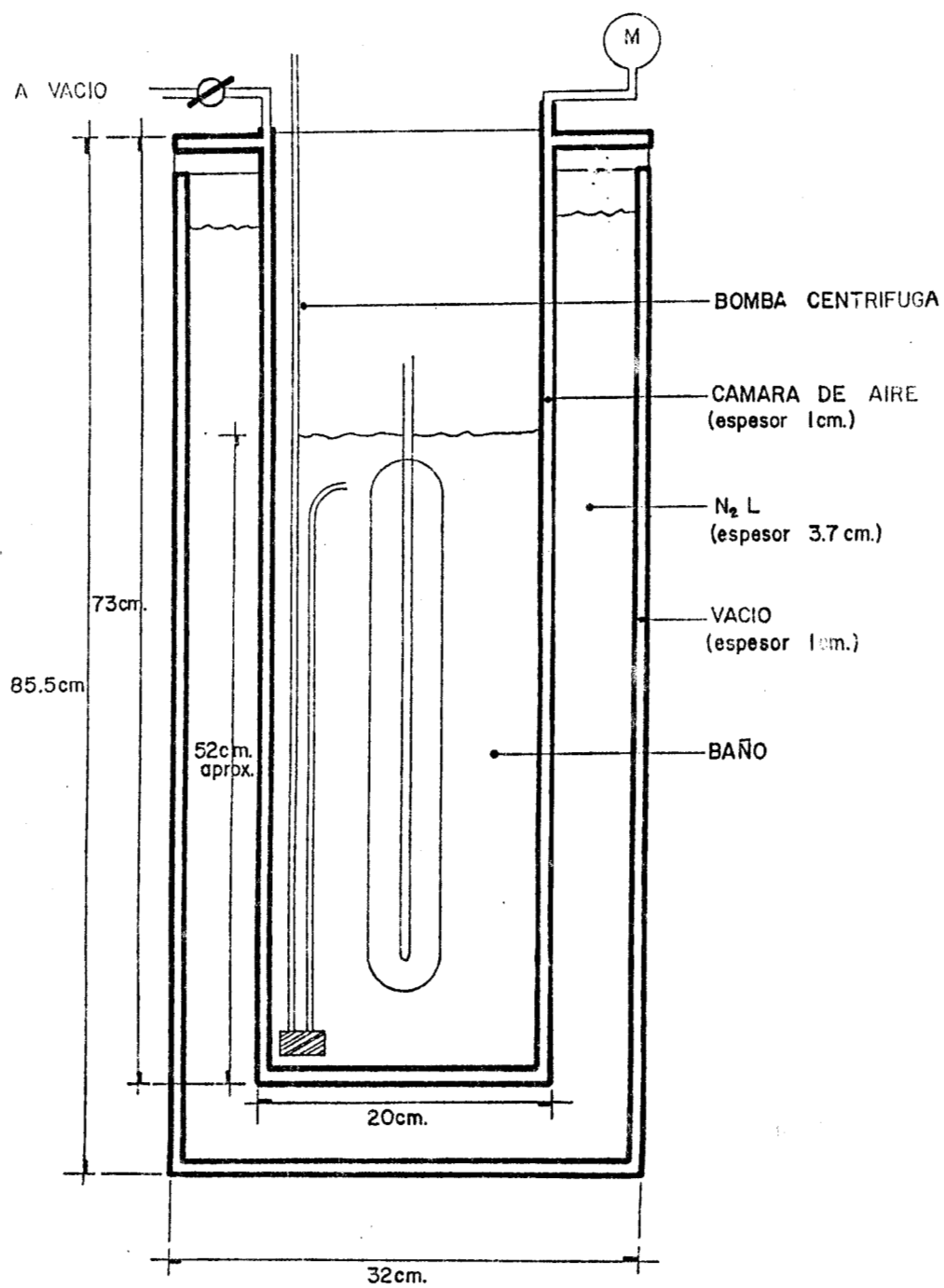


Figura 6. Criostato usado para controlar la temperatura a -110°C en la realizacion del punto triple del CCl_3F .

RESULTADOS

Después de formado el sólido el proceso de relajación duró entre 30 y 90 minutos. La meseta de temperatura duró entre 40 y 250 minutos.

Después de varias corridas las celdas 81A y 81B se rompieron, se piensa que la causa fueron los esfuerzos inducidos, en el vidrio de las celdas, al sacarlas del baño para observar la formación del manto sólido.

Se usaron dos termómetros patrón de resistencia de platino, calibrados de acuerdo a la IPTS-68. El valor de la resistencia se determinó por medio de un puente automático digital A7, de 0.1 mK de resolución, contra resistencias patrón de cuatro puntas de 100 Ω , marca Guildline modelo 9330.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla VI, donde la primer columna identifica a la celda; la segunda el número de corrida; la tercera el líquido empleado en el baño; la cuarta $W (T_{90})$, de acuerdo a la definición de la ITS-90; la quinta la temperatura; la sexta la dispersión de la temperatura en la meseta; la séptima el tiempo que duró la meseta, en minutos y, la última el gradiente vertical, en el baño, entre la parte inferior y superior de la celda.

La causa de las discrepancias observadas entre las celdas y su falta de repetibilidad pudo haber sido que el material se contaminó en el proceso de llenado y (o) el gradiente vertical observado en el crióstato.

En 1985 se mejoró el proceso de purificación al usar juntas sin grasa y se usaron filtros de vidrio (marca Duran) dentro del sistema de purificación; se construyeron dos celdas con R11 puro (celdas 85A y 85B) y otra con material no purificado (celda 86).

TABLA VI. Resultados obtenidos en la realización del punto triple del triclorofluorometano en 1982 [Chávez, 1982].

CELDA	CORRIDA	BAÑO	$W(T_{90}) * 10^3$	T_{90}/K	$\pm \delta T/mK$	t/min	GRAD/K
81A	1	Alcohol	551.439	162.719	1	250	10
81A	2	R11	551.435	162.720	2	250	3
81B	1	Alcohol	551.390	162.708	1	80	10
81B	2	R11	551.264	162.678	2	210	3
81C	1	R11	551.240	162.671	3	140	3
81C	2	R11	551.381	162.682	2	40	3
81D	1	R11	551.198	162.661	10	240	3

La determinación de la temperatura del punto triple no se hizo debido a que, en ese tiempo, no se tenía un puente termométrico operativo.

2. REALIZACION EN 1990-91

En el trabajo de 1990 se modificó el diseño de recirculación del baño: se cambió el sistema de bombeo por un agitador con dos impulsores, fijos en un eje vertical.

Una de las causas del gradiente vertical observado anterior-

mente era que la parte baja de la cámara de intercambio, del crióstato, quedaba completamente sumergida en nitrógeno líquido, lo que provocaba que se sobreenfriaba la misma región de la tina central. Para reducir el sobreenfriamiento añadió una capa de madera en el fondo de la tina central, además de colocar una base de poliestireno en la tina del nitrógeno líquido, a fin de que el intercambio térmico sólo se efectúe a través de las paredes de la cámara de intercambio.

Para bajar la temperatura se usó primero un baño recirculador comercial, Neslab modelo ULT-80, con un intercambiador de calor en la tina del crióstato. La temperatura que se obtuvo fue -60°C , aproximadamente, el tiempo empleado fue de 12 horas. Se continuó el enfriamiento, con nitrógeno líquido en el crióstato y la presión del gas en la cámara de intercambio alrededor de un bar, hasta alcanzar la temperatura de control, el proceso duró alrededor de ocho horas.

El control de la temperatura se hizo al regular la presión del gas, aproximadamente a 0.1 mmHg , en el crióstato y con un termostato proporcional, que utiliza un termopar tipo k como sensor, con calefactores de potencia controlada. El rizo que se observó varió entre 0.5 a 2 kelvin.

Con los cambios anteriores se logró reducir el gradiente vertical a medio kelvin, a lo largo de la celda. Sin embargo un problema que se tuvo fue que el alcohol, usado para la recirculación en el baño, se hidrató y su viscosidad, a la temperatura de trabajo, aumentó mucho, se redujo la recirculación y el gradiente vertical aumentó, hasta cinco kelvin en el peor de los casos.

Se intentó reproducir el punto triple en estas condiciones pero la estabilidad observada en la meseta fue mala y de corta duración; la corta duración se debió a la interacción entre el li-

quido del baño con la celda, y al gradiente vertical, entre las partes superior e inferior del baño y de éste con el ambiente a través del tubo reentrante y la varilla del termómetro.

Se intentó reducir la interacción de la celda con el baño con un dewar, dentro del crióstato, la duración aumentó a cinco horas pero no se solucionó el problema del gradiente superior, además el tiempo necesario para formar el punto se incrementó tanto, más de un día, que no fue una solución práctica.

Otro intento que se hizo fue usar un contenedor de doble pared dentro del crióstato, similar a un dewar, en el que se puede controlar la presión en la cámara intermedia. Con esta modificación se redujo el tiempo para la formación del punto y la duración y estabilidad fue similar a la observada con el dewar, pero el gradiente por la parte superior no se pudo reducir y tampoco se mejoró la estabilidad.

Finalmente se diseñó y construyó una camisa de cobre para encapsular la celda (figura 7). La parte superior de la camisa tiene una tapa con cuerda, que permite introducir la celda, que también permite la salida de una extensión del termopozo. El sellado a vacío, metal-metal, de la tapa con el cuerpo de la camisa se hizo con una pasta comercial, marca Apiezon Q, el tubo del termopozo se selló (metal-vidrio) con arosellos y grasa de vacío de silicón. La camisa tiene una conexión lateral por la que puede admitir helio, para permitir la interacción con el baño, o se le puede hacer vacío para reducirla y así lograr mayor duración del punto triple.

Todos los materiales usados en la construcción de la camisa son de uso común, similares a los usados en trabajos de plomería, su costo total fue del orden de 100,000 pesos.

Las ventajas que obtuvieron fueron: la duración de las mesetas aumentó hasta 34 horas, en las corridas más largas con duración total hasta de 72 horas; se redujo la dispersión entre las corridas de una misma celda; se podían tener variaciones de varios alvin en el baño sin afectar prácticamente, la estabilidad del punto y se evitaron los choques térmicos de la celda, probable causa de la rotura de las celdas 85A y 85B.

La desventaja que se tiene con la camisa de cobre es que no se puede observar directamente la formación del sólido ni la evolución de la celda pero, se tiene la experiencia de que la estabilidad de la temperatura se pierde inmediatamente cuando el manto de hielo está por debajo de la intercara líquido-vapor. Se debe recordar, también que una transición sólido-líquido, a la presión de vapor es un punto triple, por lo que parte de la desventaja queda superada.

Con esta técnica no se incrementó el tiempo de preparación del punto triple pero se incrementó mucho el tiempo total de cada corrida, de dos o tres días a cinco o seis días. La caracterización del sistema completo, crióstato-camisa-celda se realizó con la celda 85A, con la que se realizaron más de 20 corridas.

La cantidad de nitrógeno líquido para enfriar el baño es aproximadamente 50 litros, para mantenerlo se requieren del orden de 10 litros diarios, lo que significa que se necesitan cerca de 150 litros de nitrógeno líquido para cada corrida. Si se considera que el costo comercial es de 6,000 el litro el costo de cada corrida por este concepto es del orden de 900,000 pesos.

La formación del punto triple se hizo con las técnicas de la onda y el champurrado, se usó el mismo alcohol del baño para el coplamiento del termómetro en el termopozo.

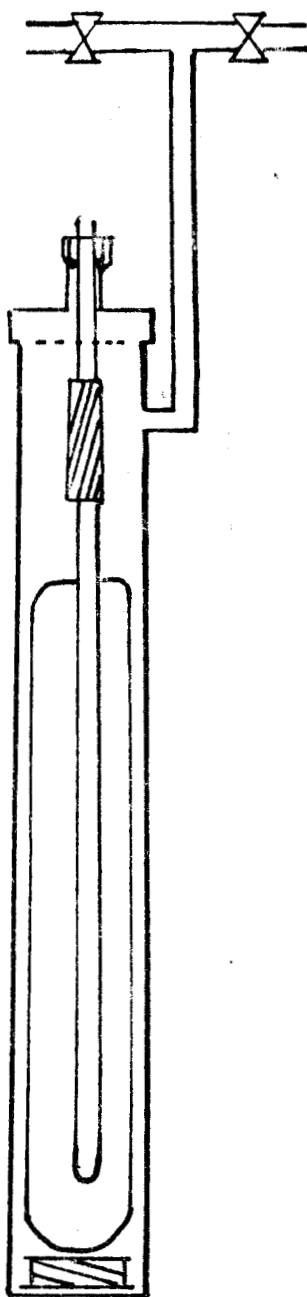


Figura 7. Diagrama de la camisa de cobre diseñada y construida para la realizacion del punto triple del CCl_3F . La presion del gas dentro de la camisa se puede controlar para incrementar o disminuir el intercambio termico.

En la técnica de la funda se dejó enfriar la celda hasta que estuviera unos dos o tres centésimos de kelvin por debajo de la temperatura del punto triple, se introdujo en el termopozo, una varilla de cobre, de cuatro milímetros de diámetro y longitud similar a la del termopozo, enfriada en nitrógeno líquido, durante un minuto, se sacó y se rellenó el termopozo con alcohol a temperatura ambiente, se introdujo otra vez la varilla de cobre, pero ahora inicialmente a temperatura ambiente, durante medio minuto, se sacó y se introdujo el termómetro previamente enfriado en el baño, finalmente se hizo vacío en la camisa a 2×10^{-3} mmHg.

Con esta técnica se observó que después de una hora de formado el punto triple, la temperatura discrepaba en un par de milikelvin de la temperatura de equilibrio.

Con la técnica del champurrado se enfrió la celda, con el termómetro en el termopozo desde el principio, hasta que se observó un cambio brusco en la pendiente de la temperatura, la "recalencia", en ese momento se hizo vacío en la camisa a 2×10^{-3} mmHg. El sobreenfriamiento del líquido fue del orden de un kelvin y la estabilidad de la temperatura se alcanzó después de cuatro horas.

Para tener una idea del efecto de las impurezas sobre el punto triple del R11, en 1991 se llenó otra celda (celda 91), con material sin purificar, de un lote comprado en 1986 después de haber construido las celdas 85A, 85B y 86. La diferencia principal en el llenado de esta celda es que se trasvasó directamente del tanque a la celda, en cambio las celdas "sucias" anteriores primero se pasó, el R11, a otro recipiente y luego a la celda.

RESULTADOS

Se utilizaron dos termómetros de resistencia de platino, cali-

brados en el NPL de acuerdo a la IPTS-68, que cumplen con las especificaciones de calidad de la ITS-90, y un puente automático ASL F-16, para medir la resistencia.

Se midieron cinco celdas (81C, 85A, 85B, 86 y 91), con cerca de 40 corridas en total, los resultados se presentan en la tabla VII, cada celda se identifica por su año de construcción, la resistencia $R(T)$ se expresa en términos de $W(T_{90})$, la dispersión en el valor de la temperatura es δT ; el tiempo de duración, en horas, de la meseta es t y la técnica empleada en cada corrida es funda (F) o champurrado (CH) y un valor aproximado de la temperatura absoluta.

En la figura 8 se graficaron algunas corridas de las celdas 81C, 85A, 85B, 86 y 91.

TABLA VII. Resultados obtenidos en la realización del punto triple del triclorofluorometano en 1991.

CELDA	CORRIDA	$W(T_{90}) * 10^3$	$\pm \delta T/mK$	t / h	TECNICA	T_{aprox}/K
81C	1	551.347	1	8	F	162.687
81C	2	551.351	1	19	F	162.688
85A	1	551.371	3	11	F/D	162.693
85A	2	551.383	0.5	8.5	F	162.695
85A	3	551.391	0.5	23	F	162.697
85A	4	551.394	0.5	11	F	162.698
85A	5	551.377	0.5	9	CH	162.6935
85A	6	551.379	1	34	CH	162.694
85A	7	551.389	0.5	16	F	162.6965
85B	1	551.387	1	12	F	162.696
85B	2	551.387	1	32	F	162.696
85B	3	551.371	2	10	CH	162.692
86	1	551.169	1	12	F	162.644
86	2	551.157	1	8	F	162.641
86	3	551.161	2	15	CH	162.642
91	1	551.296	1	4	F	162.675
91	2	551.268	2	7	CH	162.668

Todas las corridas se hicieron con las celdas dentro de una camisa de cobre, excepto la F/D que se colocó dentro de un dewar, las técnicas empleadas son: F, funda y CH, champurrado. El tiempo t registrado es el de duración de la meseta y δT significa la dispersión de la temperatura observada en la meseta.

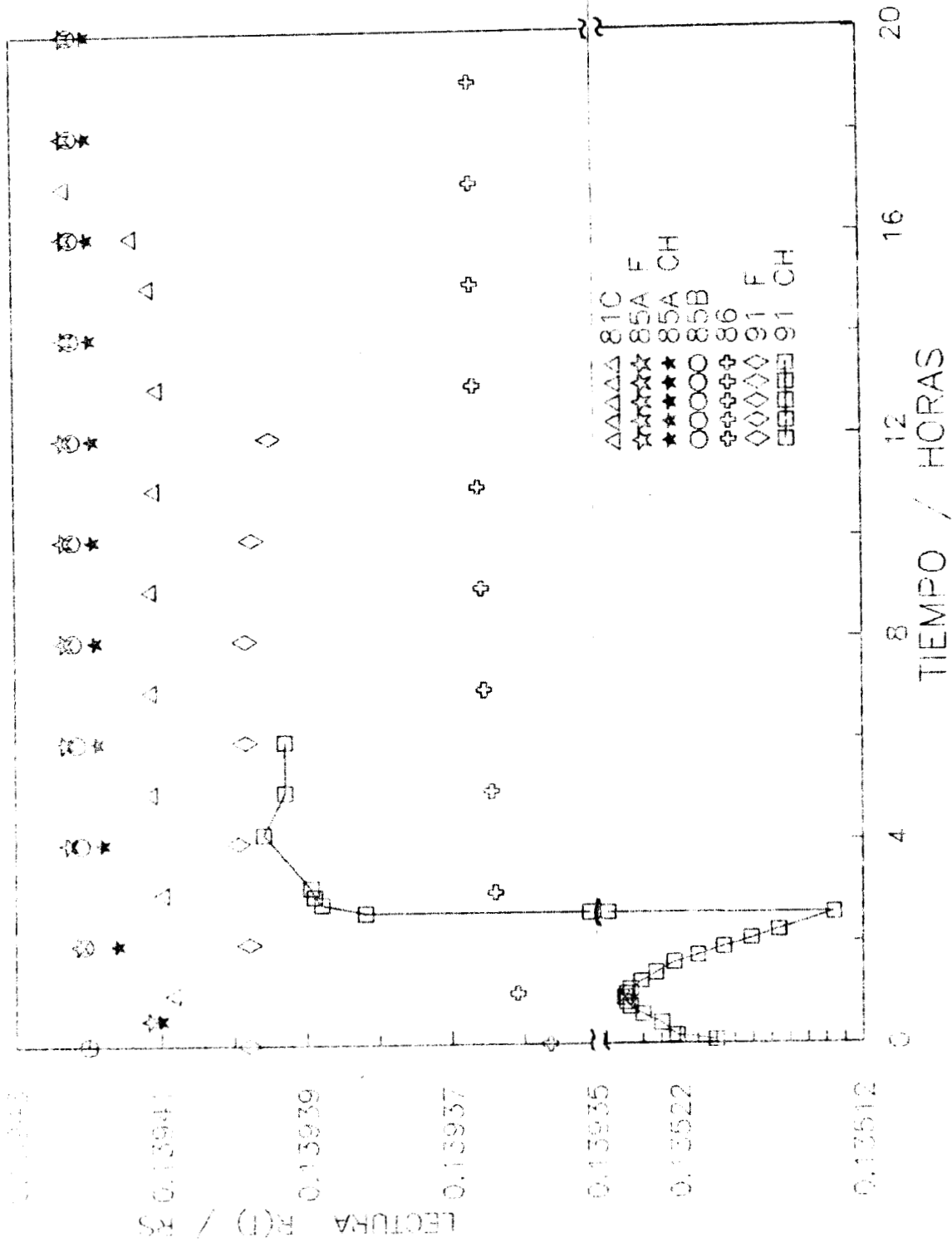


Figura 8. Se muestra el comportamiento de la temperatura en el tiempo de algunas corridas. Se comparan, en las celda 85A y 91, la influencia de la tecnica empleada (funda-F o champurrado-CH). En la corrida 91 CH se puede apreciar el domo caracteristico que se observa solo en las celdas sucias.

V. DISCUSION Y CONCLUSIONES

A. DISCUSION

La discusión que se presenta en este capítulo es sobre los resultados obtenidos a partir de 1990, y se comparan con los resultados de 1982.

1. INCERTIDUMBRE

El criterio empleado para la estimación de la incertidumbre es sumar una medida de la falta de repetibilidad, mas la inexactitud de los equipos empleados.

La determinación de W se hizo de acuerdo a la ITS-90, con la R_0 medida en una celda de punto triple del agua. Los valores de R_0 y $R(T)$ se obtuvieron con un puente ASL modelo F-16, con resolución en $R(T)/R_s$ de 4×10^{-7} , equivale a 0.4 mK, donde $R(T)$ es el valor de la resistencia del termómetro de platino y R_s es una resistencia de referencia, integrada en el mismo puente.

El cálculo de la temperatura (T_{aprox} en la tabla VII) se hizo al corregir el valor de R_0 de los dos termómetros empleados, se supuso que los valores de las constantes usadas para la genera-

ción de la tabla de calibración no habían cambiado. Los valores de temperatura discreparon en 12 mK, aunque es arriesgado decir algo sobre la temperatura absoluta del punto triple del R11, a partir de esta información se puede afirmar que los valores de temperatura de la tabla VII están dentro de ± 0.012 K. Si se toma este valor para la inexactitud, entonces la temperatura del punto triple del triclorofluorometano es, para la celda 85A, 162.697 ± 0.012 K. Esta estimación es pesimista porque al tener el valor de $W (T_{90})$, el valor de la inexactitud, una vez que se calibre el termómetro es cuando menos de la cuarta parte (3 o 4 mK).

En 1941 Osborne et al. midieron la temperatura del punto triple del R11, el valor que obtuvo (hechas las correcciones a la ITS-90) fue 162.71 ± 0.05 K [Osborne, 1941]. Los resultados aquí presentados son consistentes con los de aquel trabajo.

REPRODUCIBILIDAD

De los datos que aparecen en la tabla VII, se deduce que la técnica de realización influye en la temperatura observada, en las celdas 85A y 85B, la W obtenida via el método del champurrado, es sistemáticamente menor a la obtenida por el método de la funda, la diferencia en la temperatura es de tres milikelvin. Esto da la idea de que la reproducibilidad de estas celdas es del mismo orden, si se usa indistintamente cualquier técnica.

Si se usa sólo una técnica en la realización, entonces la dispersión se reduce a dos milikelvin. Este resultado es particularmente importante si se considera que los puntos triples del mercurio y del argón están determinados con incertidumbre de 1.5 mK.

La discrepancia en temperatura observada entre la técnica de la funda y la del champurrado fue también observada anteriormente

en celdas de agua [Berry, 1959]. En aquel caso se concluyó que la técnica del champurrado no era adecuada porque los sólidos, una vez formados, emigraban a la superficie; en este caso parece ser la situación contraria, se precipitan los sólidos, pero el efecto es el mismo. Con lo anterior en mente se afirma que la técnica adecuada para la realización de este punto es el de la funda.

DISPERSION ENTRE CELDAS

La discrepancia en los valores de la temperatura entre las celdas 85A y 85B es menor a dos milikelvin, si se corren con la misma técnica. La temperatura observada en la celda 81C, es diez milikelvin menor a la de las otras celdas.

Las dos corridas de la celda 81C registradas en la tabla VI discrepan en 41×10^{-6} en el valor de W, esta misma celda en las corridas registradas en la tabla VII presentan una discrepancia de 4×10^{-6} , lo que significa que la técnica empleada en el segundo caso reduce la dispersión en un orden de magnitud. Otro parámetro que refuerza este pensamiento es la duración, entre 0.6 a 2.3 horas en 1982 a tener de 8 a 19 horas en 1991, además las variaciones de temperatura en la meseta se redujeron de 2 o 3 milikelvin a un milikelvin o menor.

Otro hecho importante que apunta a la buena reproducibilidad de las celdas es que la discrepancia en temperatura entre las celdas sucia 81D y 81A (la de mayor temperatura) es de 60 mK, en las corridas de 1991 la discrepancia observada entre las celda 86 y 85A es 50 mK: muy similares.

2. CRITERIOS DE CALIDAD

COMPORTAMIENTO EN SOLIDIFICACION TOTAL

Una forma de evaluar la calidad de un punto fijo es observar el comportamiento de la temperatura con respecto a la porción del material F, que se ha solidificado. Cox sugirió que se graficaran varias curvas de temperatura contra fracción sólida con el modelo

$$T - T_0 = \frac{x}{F A} \quad , \quad (I.17)$$

y se compararan con las gráficas experimentales [Cox, 1982]. En la figura 9 , se muestra la comparación de varias de estas curvas con la obtenida en una de las corridas del punto triple del R11.

De acuerdo a la grafica se obtiene que, dado que la constante crioscópica A del R11 es $7.4859 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, la porción aparente de impurezas es entonces del orden de 5 ppm.

Este resultado no concuerda con la pureza estimada por cromatografía. Sin embargo, se debe recordar que el modelo anterior rige para aquellas sustancias en las cuales todas las impurezas emigran a la fase líquida en el proceso de solidificación y la proporción de impurezas es muy pequeña: soluciones diluidas.

Del mismo análisis gráfico se obtiene que la meseta observada en la celda 85A, la de temperatura más alta, está deprimida en un milikelvin, con respecto a la sustancia pura. Este mismo procedimiento fue el que usó Osborne, en 1941, para estimar el valor de

la temperatura del punto triple del R11.

La temperatura del punto triple de las celdas 86 y 91, con material sin purificar, fue más bajo que el resto de las celdas, pero la depresión observada, seis centésimos de kelvin, fue mucho menor que la esperada (varios kelvin), de acuerdo a la ecuación I.17, citada arriba.

Además, en la técnica del champurrado, estas celdas exhibieron un domo antes de pasar a la temperatura de equilibrio. En la figura 8 se muestra este comportamiento característico de la celda 91. La temperatura en la parte alta del domo fue cuatro kelvin menor que la de las mesetas de las celdas con material puro, esta depresión si es consistente con el contenido de impurezas.

El comportamiento extraño que presentaron las celdas con material sin purificar y la aparente pureza del material, parecen indicar que hay cuando menos dos tipos principales de impurezas, una que casi no afecta a la temperatura de transición y otra que la deprime. Si esto es así, entonces se puede explicar el porqué las temperatura observadas, en estas celdas está muy cerca a la observada en las celdas limpias.

En 1985 Kemp propuso el punto triple del xenón para resolver los problemas mencionados en este intervalo de la escala internacional, sin embargo la dispersión de sus datos impidió su aceptación, en la figura 10 se presentan tres curvas de solidificación total del xenón [Kemp, 1985], en la que se ha sobretrazado una corrida de la celda 85A. Se puede ver que el comportamiento del R11 es muy parecido al observado en las celdas de xenón.

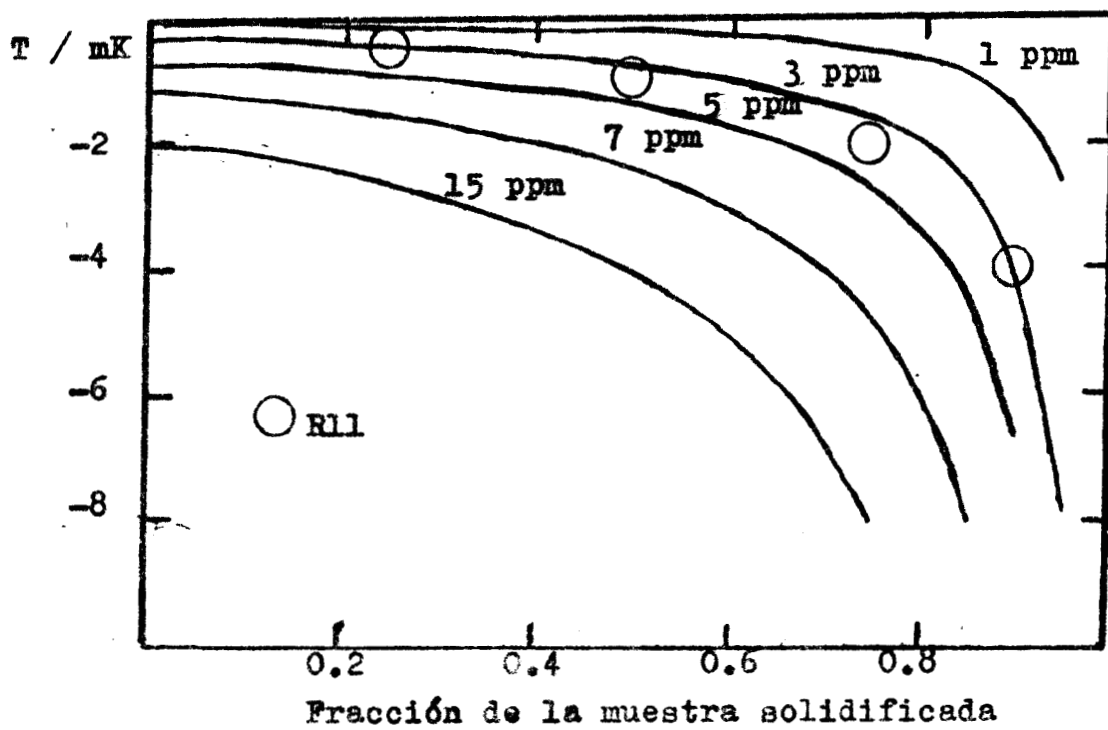
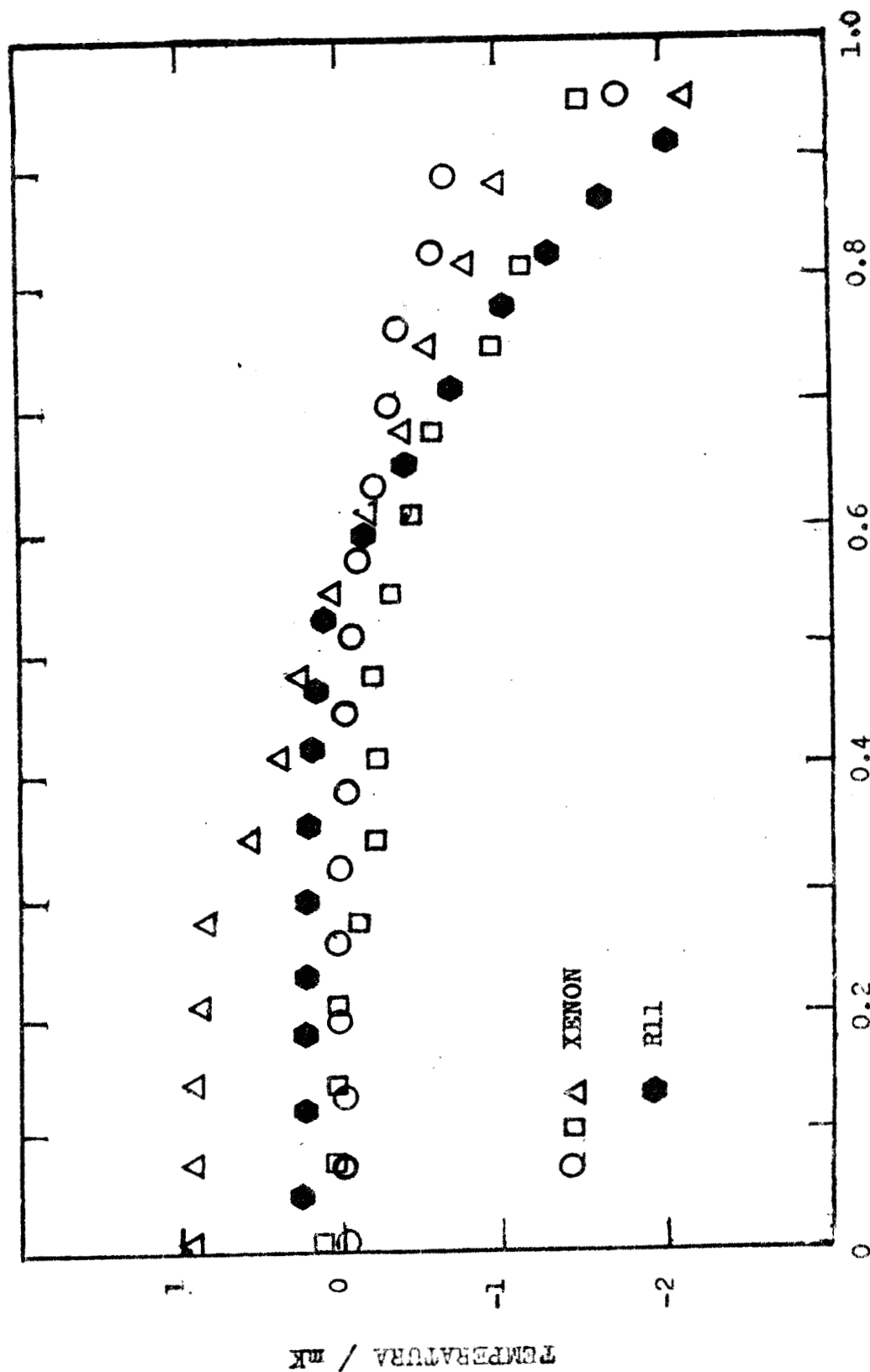


Figura 9. Se compara la curva de solidificación de la celda 85A con las curvas del modelo propuesto por Cox, desde 1 ppm hasta 15 ppm de contenido de impurezas.



FRACCION DE LA MUESTRA SOLIDIFICADA

Figura 10 Comparacion de las curvas de solidificacion del xenon y del CCl₃F. La escala de temperatura se refiere a la diferencia de la temperatura observada con respecto al punto de ebullicion del CCl₃F.

ESTABILIDAD EN EL TIEMPO

Otro criterio para evaluar la calidad de un punto fijo es el que está relacionado con su estabilidad en el tiempo, en este sentido es conveniente desarrollar técnicas que permitan la calibración de un termómetro con la seguridad que se ha alcanzado el equilibrio térmico entre éste y la celda. Es obvio que si el punto es de corta duración pueden existir dudas sobre si la calibración se realizó dentro o fuera de la meseta.

En este sentido las mesetas que se obtuvieron tuvieron duración mínima de 7 horas y máxima de 34 horas, en la mayoría de los casos se perdió la estabilidad debido a falta de control en el crióstato, se calentó en la mayoría de los casos por falta de nitrógeno líquido. Sin embargo se realizaron tres corridas hasta observar la solidificación total, su duración fue del orden de 72 horas.

3. UTILIDAD

El diseño empleado para la construcción de las celdas, similar a las de agua, permite la calibración directa de termómetros de resistencia de platino de varilla larga o corta.

Su realización requiere relativamente poca infraestructura, la materia prima es de bajo costo; se espera que en poco tiempo otros laboratorios reproduzcan las celdas para, de esa manera, dar una opinión sobre el punto para su posible incorporación en la escala internacional.

La alternativa del punto triple del xenón tiene, en cambio varias desventajas, como son: La celda es muy pequeña y sólo permite la calibración de resistencias de platino de varilla corta, además que su dispositivo experimental es muy complicado de realizar [Kemp, 1985].

Otro criterio de evaluación de un punto triple es el efecto del envejecimiento sobre la temperatura de transición. En la celda 81C no se pudo apreciar cambio significativo en su temperatura después de diez años, esto parece indicar que la celda es muy estable en el tiempo y, por lo tanto, útil como referencia.

4. PERSPECTIVA DEL PROYECTO

Recientemente se adquirió R11 comercial, Freón 11 marca Dupont, con 99.99 por ciento de puerza, según el fabricante, el costo actual por litro es 15,000 pesos (5 dólares). Con este material se quiere llenar otras celdas, medir la temperatura en el punto triple y comparar los resultados con los actuales.

Las conjeturas sobre la distribución de los sólidos en la técnica de la funda, la relación entre estabilidad y forma y tamaño del sólido, solidificación total y la existencia de dos tipos de impureza se pueden rectificar o ratificar si se observan directamente los procesos, para esto se tiene un diseño para construir un dispositivo experimental que lo permita.

También se ha pensado en optimar el crióstato a fin de tener menos fugas por la parte superior, reducir el consumo de nitrógeno líquido y mejorar la estabilidad.

B. CONCLUSIONES

A continuación se resumen las conclusiones más importantes mencionadas en la discusión.

Se ha desarrollado una técnica para realizar el punto triple del triclorofluorometano, ésta ha mejorado a la empleada en 1982 en un orden de magnitud, se refleja en una repetibilidad mejor que dos milikelvin.

Se han caracterizado tres celdas de punto triple de R11 y pueden usarse como referencias locales.

La estimación de la temperatura observada que incluye la determinación de la inexactitud, por no tener termómetros calibrados según la ITS-90, mas una medida de la repetibilidad para la celda 85A y con la corrección sugerida por Cox es 162.698 ± 0.014 K. Resultado consistente con el único otro que existe en la literatura [Osborne, 1941]. La incertidumbre total se puede reducir a una tercera parte si se calibran los termómetros.

Se observó un comportamiento extraño en todas las celdas con respecto a la cantidad de impurezas, es probable que se deba a la existencia de dos clases de ellas, la componente de menor proporción aparentemente es la única que deprime al punto de referencia.

La técnica adecuada para reproducir este punto es el de la funda. Aunque puede ser que no sea la emigración de los sólidos la que afecte la temperatura observada, al menos hay ahora dos sustancias que presentan este comportamiento: el agua y el CCl_3F .

La determinación del punto puede mejorarse debido a la faci-

lidad de obtener material de mayor pureza en el mercado, que el adquirido en 1981. Si bien este punto tiene la misma calidad que la alternativa del xenón, se puede mejorar si se aumenta la pureza. De los resultados que se obtengan en el futuro, en este y otros laboratorios, depende de su consideración para que forme parte de la escala internacional.

REFERENCIAS

1. Ancsin, J. y E.G. Murdock. AN INTERCOMPARISON OF PLATINUM RESISTANCE THERMOMETERS BETWEEN 0 °C AND 630 °C. *Metrologia* 27, 201-209 (1990).
2. Astrov, D.N., L.B. Beliansky, Y.A. Dedikov, S.P. Polunin y A.A. Zakharov. PRECISION GAS THERMOMETRY BETWEEN 2.5 K AND 308 K. *Metrologia* 26, 151-166 (1989).
3. Baierlein R. THE MEANING OF TEMPERATURE. *The Physics Teacher*, Feb.1990, 94-96 (1990).
4. Barber C. R., R. Handley y E. F. G. Herington. THE PREPARATION AND USE OF CELLS FOR REALIZATION OF TRIPLE POINT OF WATER. *British Journal of Applied Physics* 5, 41-44 (1954).
5. Bedford, R.E. REMARKS ON THE INTERNATIONAL PRACTICAL TEMPERATURE SCALE OF 1968. *Temperature its Measurement and Control in Science and Industry*, Volume Four, Part 1, Section I, Instrument Society of America (1972).
6. Berry R. J. THE TEMPERATURE-TIME DEPENDENCE OF THE TRIPLE POINT OF WATER. *Canadian Journal of Physics* 37, 1230-1248 (1959).
7. Berry, R.S., S.A. Rice and J. Ross. PHYSICAL CHEMISTRY. John Wiley & Sons (1985).
8. Blanes-Rex, R., Fernández-Fassnacht, E. y F. Guzmán. ON THE TRIPLE POINT TEMPERATURE OF CO₂. *Cryogenics* 3, 113 (1982).
9. Bonhoure, J. et R. Pello. POINTS TRIPLES DE L'ARGON ET DU METHANE. *Metrologia* 16, 95 (1980).
10. Chávez, M. y F. del Río. TEMPERATURA DEL PUNTO TRIPLE DEL TRICLOROFLUOROMETANO. Reporte Interno UAM-I (1982).
11. Connolly, J.J., T.P. Jones y J. Tapping. COMPARISON OF RESISTANCE VERSUS THERMODYNAMIC TEMPERATURE OF PLATINUM RESISTANCE THERMOMETERS WITH THE ITS-90. *Metrologia* 27, 83-88 (1990).
12. Cox, C.D. y M.F. Vaughan. TEMPERATURE FIXED POINTS: EVALUATION OF FOUR TYPES OF TRIPLE-POINT CELL. *Temperature its Measurement and Control in Science and Industry*, Volume Five, pp. 267-280. American Institute of Physics (1982).
13. Croarkin C. AN EXTENDED ERROR MODEL FOR COMPARISON CALIBRATION. *Metrologia* 26, 107-113 (1989).

14. Crovini, L. y A. Actis. *Metrologia* **14**, 69-78 (1978).
 15. Del Río, Fernando y F. Guzmán. TEMPERATURA Y SU MEDICION. Notas de curso, UAMI (1980).
 16. Estrada-Alexanders, A. Tesis de Maestría en Física. UAM-I (1991).
 17. Fernández-Fassnacht, E. y F. del Río. VAPOUR PRESSURES OF CCL_3 , CCL_2F_2 AND $CCLF_3$. *Cryogenics*, **25**, 204-207 (1985)
 18. Fernández-Fassnacht, E., M. Chávez y F. del Río. REALIZACION DE LA IPTS-68. EL PUNTO TRIPLE DEL AGUA. *Instrumentación y Desarrollo*, **1**, 3 (1981).
 19. Furukawa, G. T. METHODS OF HIGH PRECISION THERMOMETRY. Memorias del Simposio Internacional de Calidad y Metrología. ESFM, IPN (1990).
 20. Gallant, R.W. PHYSICAL PROPERTIES OF HYDROCARBONS. PART 20-HALOGENATED METHANES. *Hydrocarbon Processing* **47**, 135-142 (1968).
 21. Grabe M. PRINCIPLES OF "METROLOGICAL STATISTICS". *Metrologia* **23**, 213-219 (1986/87).
 22. Gruzdev, V.A., E.P. Sheludyakov, A.A. Kiriyanenko, Y.L. Kolotov, V.A. Lavrov, A.A. Shilyakov, A.I. Shestova y A.I. Shumskaya. THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF FREONS. *Fluid Mechanics* **3**, 172-176 (1974).
 23. Guildner, L.A. y W. Thomas. THE MEASUREMENT OF THERMODYNAMIC TEMPERATURE. *Temperature its Measurement and Control in Science and Industry*, Volume Five, pp. 9-19. American Institute of Physics (1982).
 24. Guzmán F. Comunicación Personal, 1991.
 25. Guzmán F. y L. Lira. DISEÑO Y CONSTRUCCION DE UN BAÑO TERMOSTATICO. *De La Metrología* (1989).
 26. Haro, E., E. Fernández-Fassnacht y F. del Río. EL PUNTO TRIPLE DEL DIOXIDO DE CARBONO. *Rev. Soc. Quim. Mex.* **23**, 369 (1980)
 27. Hollman, Jack P. METODOS EXPERIMENTALES PARA INGENIEROS. McGraw Hill, (1986).
 28. Hudson, R.P. TEMPERATURE SCALES, THE IPTS, AND ITS FUTURE DEVELOPMENT. *Temperature its Measurement and Control in Science and Industry*, Volume Five, pp. 1-8. American Institute of Physics (1982).
 29. IPTS-68. AMENDED EDITION OF 1975. *Metrologia* **12**, 7 (1976).
-

30. IPTS-68. Metrologia 5, 35-44 (1969).
31. Kemp, R.C. FIXED POINT COMBINATION AND TERMINATION POINTS FOR PLATINUM RESISTANCE THERMOMETER INTERPOLATION BELOW 273.15 K. Temperature its Measurement and Control in Science and Industry, Volume Five, pp. 155-158. American Institute of Physics (1982).
32. Kemp, R.C. SOME OBSERVATIONS ON THE USE OF THE TRIPLE POINTS OF DEUTERIUM AND XENON IN INTERPOLATION SCHEMES FOR PLATINUM RESISTANCE THERMOMETERS BELOW 273 K. Metrologia 25, 227-231 (1988).
33. Kemp, R.C., THE USE OF GALLIUM TRIPLE POINT IN PLATINUM RESISTANCE THERMOMETER INTERPOLATION BELOW 273.15 K. Metrologia 24, 175-179 (1987).
34. Kemp, R.C., W.R.G. Kemp y L.M. Besley. INTERPOLATION METHODS FOR PLATINUM RESISTANCE THERMOMETERS BETWEEN 13.81 AND 273.15. Metrologia 17, 43-48 (1981).
35. Kemp, R.C., W.R.G. Kemp y P.W. Smart. THE TRIPLE POINT OF XENON AS A POSSIBLE DEFINING POINT ON AN INTERNATIONAL SCALE. Metrologia 21, 43-48 (1985).
36. Klein, H.H., G.Klempt y L.Storm. Metrologia, 15 143-154 (1979).
37. Mach ,E. DIE PRINCIPIEN DER WARMELEHRE. pp. 39-57, CRITIQUE OF THE CONCEPT OF TEMPERATURE. Leipzig, 1896. (Traducido al inglés por B. Ellis, en BASIC CONCEPTS OF MEASUREMENT, Cambridge University Press, 1968).
38. Mangum, B.W. I. STANDARD REFERENCE MATERIALS AND MEASUREMENT ASSURANCE PROGRAMS FOR TECHNOLOGY TRANSFER. Memorias del Simposio Internacional de Calidad y Metrología, IPN (1990).
39. Mangum, B.W. NBS Special Publication 250-22 (1987).
40. Mangum, B.W. NBS Special Publication 481 (1977).
41. Mangum, B.W. y G.T. Furukawa. II. GUIDELINES FOR REALIZING THE INTERNATIONAL TEMPERATURE SCALE OF 1990 (ITS-90). NIST Technical Note 1265 (1990).
42. Martin, J.E., T.J. Quinn y B. Chu. FURTHER MEASUREMENTS OF THERMODYNAMIC TEMPERATURE USING A TOTAL RADIATION THERMOMETER: THE RANGE -130 °C TO +60 °C. Metrologia 25, 107-112 (1988).
43. Matheson Gas Products. TRICHLOROFLUOROMETHANE. pp. 541-546 (1985).
44. Méndez-Lango, E. y F. Guzmán. CAMBIOS EN LA ESCALA INTERNACIONAL DE TEMPERATURAS; LA ITS-90. Memorias Del Cuarto Taller De Metrologia Electrica Y Termometria , LAPEM, CFE (1991).

45. Méndez-Lango, E., F. Guzmán y M. Chávez. EL PUNTO TRIPLE DEL TRICLOROFLUOROMETANO COMO PUNTO DE REFERENCIA TERMOMETRICA. Simposio Anual De Metrologia, CENAM (1991).
46. Méndez-Lango, E., M. Chávez y F. Guzmán. THE TRIPLE POINT OF TRICHLOROFLUOROMETHANE. Aceptado para su presentación en el 7TH International Symposium on Temperature Its Measurement and Control in Science and Industry, (1992).
47. Moldover M.R. y J. P. M. Metrologia 25, 165-187 (1988).
48. Osborne, D.W., C.S. Garner, R.N. Doescher y D.M. Yost. THE HEAT CAPACITY, ENTROPY, HEATS OF FUSION AND VAPORIZATION AND VAPOR PRESSURE OF FLUOROTRICHLOROMETHANE. Journal of American Chemical Society 63, 3496-3499 (1941).
49. Preston-Thomas, H. THE INTERNATIONAL TEMPERATURE SCALE OF 1990 (ITS-90). Metrologia 27, 3-10 (1990). *ERRATUM*. Metrologia 27, 107 (1990).
50. Preston-Thomas, H. THE ORIGIN AND PRESENT STATUS OF THE IPTS-68. Temperature its Measurement and Control in Science and Industry, Volume Four, Part 1, Section I, Instrument Society of America (1972).
51. Preston-Thomas, H., T.J. Quinn y R.P. Hudson. THE INTERNATIONAL PRACTICAL TEMPERATURE SCALE. Metrologia 21, 75-79 (1985).
52. Quinn T.J. TEMPERATURE. Academic Press (1983).
53. Quinn, T.J. THERMOMETRY. Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", course LXVIII: Metrology and Fundamental Constants. North-Holland Publishing Co. (1980).
54. Riddle, John L., G.T. Furukawa y H.H. Plumb. PLATINUM RESISTANCE THERMOMETRY. NBS Monograph 126 (1973).
55. Rusby, R.L., R.P. Hudson, M. Durieux, J.F. Schooley, P.P.M. Steur y C.A. Swenson. THERMODYNAMIC BASIS OF THE ITS-90. Metrologia 28, 9-18 (1991).
56. Sheng-Hsieh, J. PRINCIPLES OF THERMODYNAMICS. McGraw-Hill (1975).
57. Smorodinski, Ya. LA TEMPERATURA. Mir (1983).
58. Staveley, L.A.K., L.Q. Lobo y J.C.G. Calado. TRIPLE POINTS OF LOW MELTING SUBSTANCES AND THEIR USE IN CRYOGENIC WORK. Cryogenics 21, 131-144 (1981).
59. Stimson, H.F., D.R. Lovejoy y J.R. Clement. TEMPERATURE SCALES AND TEMPERATURE MEASUREMENTS. Experimental Thermodynamics Vol. I, Chap. 2, IUPAC (1968).

60. Superfine, R., J.Y.Huang y R.Shen. NONLINEAR OPTICAL STUDIES OF THE PURE LIQUID/VAPOR INTERFACE: VIBRATIONAL SPECTRA AND POLAR ORDERING. Phys.Rev.Lett. **66**, 1066-1069 (1991).
61. Vaughan, M.F. and J. Butler. TEMPERATURE FIXED POINTS II. BENZOIC ACID TRIPLE-POINT CELLS. NPL Report QU 71 (1985).
62. Vaughan, M.F. TEMPERATURE FIXED POINTS I. POSSIBLE DEVICES IN THE RANGE 0 TO 125 °C. NPL Report QU 70 (1985).
63. Vaughan, M.F. TEMPERATURE FIXED POINTS III. PURITY OF ORGANIC COMPOUNDS. NPL Report QU 72 (1985).
64. Velasco, R. y E. Fernández-Fassnacht. DISEÑO Y CONSTRUCCION DE CELDAS DE PUNTO TRIPLE DE ACIDO BENZOICO. Informe Interno UAM-I (1985).
65. Ward,S.D. y J.P.COMPTON. INTERCOMPARISON OF PLATINUM RESISTANCE THERMOMETERS AND T₆₈ CALIBRATIONS. Metrologia **15** 31-46 (1979).
66. Wolfendale,P.C.F., J.D. Yewen y C.I. Daykin. A NEW RANGE OF HIGH PRECISION RESISTANCE BRIDGES FOR RESISTANCE THERMOMETRY. Temperature its Measurement and Control in Science and Industry, Volume Five. Instrument Society of America pp 729-732 (1982).
67. Zemansky, Mark W. TEMPERATURES VERY LOW AND VERY HIGH. Dover (1981).

APENDICE. THE INTERNATIONAL TEMPERATURE SCALE OF 1990

The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)

H. Preston-Thomas

President of the Comité Consultatif de Thermométrie and Vice-President of the Comité International des Poids et Mesures
Division of Physics, National Research Council of Canada, Ottawa, K1A 0S1 Canada

Received: October 24, 1989

Introductory Note

The official French text of the ITS-90 is published by the BIPM as part of the Procès-verbaux of the Comité International des Poids et Mesures (CIPM). However, the English version of the text reproduced here has been authorized by the Comité Consultatif de Thermométrie (CCT) and approved by the CIPM.

The International Temperature Scale of 1990

The International Temperature Scale of 1990 was adopted by the International Committee of Weights and Measures at its meeting in 1989, in accordance with the request embodied in Resolution 7 of the 18th General Conference of Weights and Measures of 1987. This scale supersedes the International Practical Temperature Scale of 1968 (amended edition of 1975) and the 1976 Provisional 0,5 K to 30 K Temperature Scale.

1. Units of Temperature

The unit of the fundamental physical quantity known as thermodynamic temperature, symbol T , is the kelvin, symbol K, defined as the fraction $1/273,16$ of the thermodynamic temperature of the triple point of water¹.

Because of the way earlier temperature scales were defined, it remains common practice to express a temperature in terms of its difference from 273,15 K, the ice point. A thermodynamic temperature, T , expressed in this way is known as a Celsius temperature, symbol t , defined by:

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273,15 \quad (1)$$

The unit of Celsius temperature is the degree Celsius, symbol $^{\circ}\text{C}$, which is by definition equal in magnitude to the kelvin. A difference of temperature may be expressed in kelvins or degrees Celsius.

The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) defines both International Kelvin Temperatures, symbol T_{90} , and International Celsius Temperatures, symbol t_{90} . The relation between T_{90} and t_{90} is the same as that between T and t , i.e.:

$$t_{90}/^{\circ}\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273,15 \quad (2)$$

The unit of the physical quantity T_{90} is the kelvin, symbol K, and the unit of the physical quantity t_{90} is the degree Celsius, symbol $^{\circ}\text{C}$, as is the case for the thermodynamic temperature T and the Celsius temperature t .

2. Principles of the International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)

The ITS-90 extends upwards from 0,65 K to the highest temperature practicably measurable in terms of the Planck radiation law using monochromatic radiation. The ITS-90 comprises a number of ranges and sub-ranges throughout each of which temperatures T_{90} are defined. Several of these ranges or sub-ranges overlap, and where such overlapping occurs, differing definitions of T_{90} exist: these differing definitions have equal status. For measurements of the very highest precision there may be detectable numerical differences between measurements made at the same temperature but in accordance with differing definitions. Similarly, even using one definition, at a temperature between defining fixed points two acceptable interpolating instruments (e.g. resistance thermometers) may give detectably differing numerical values of T_{90} . In virtually all cases these differences are of negligible practical importance and are at the minimum level consistent with a scale of no more than reasonable complexity: for further information on this point, see "Supplementary Information for the ITS-90" (BIPM-1990).

¹ Comptes Rendus des Séances de la Treizième Conférence Générale des Poids et Mesures (1967-1968, Resolutions 3 and 4, p. 104)

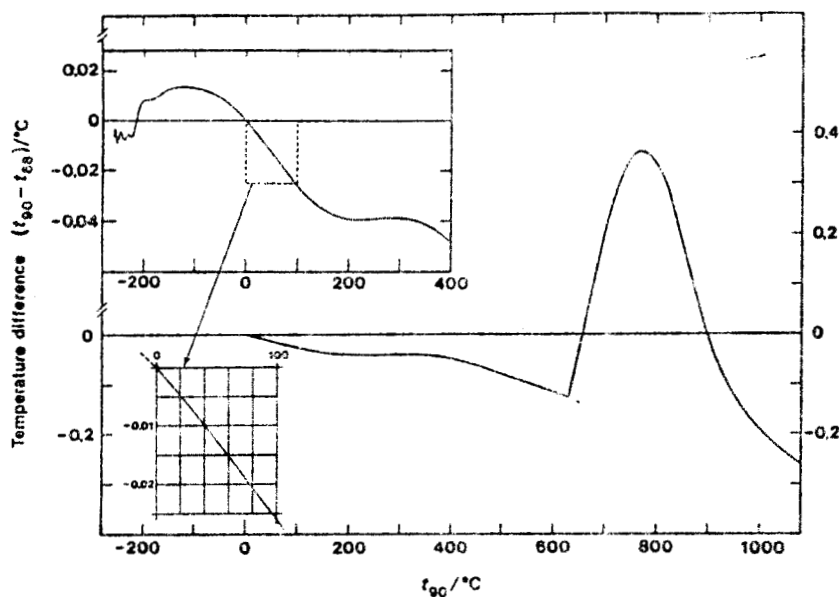


Fig. 1. The differences $(t_{90} - t_{68})$ as a function of Celsius temperature t_{90} .

The ITS-90 has been constructed in such a way that, throughout its range, for any given temperature the numerical value of T_{90} is a close approximation to the numerical value of T according to best estimates at the time the scale was adopted. By comparison with direct measurements of thermodynamic temperatures, measurements of T_{90} are more easily made, are more precise and are highly reproducible.

There are significant numerical differences between the values of T_{90} and the corresponding values of T_{68} measured on the International Practical Temperature Scale of 1968 (IPTS-68), see Fig. 1 and Table 6. Similarly there were differences between the IPTS-68 and the International Practical Temperature Scale of 1948 (IPTS-48), and between the International Temperature Scale of 1948 (ITS-48) and the International Temperature Scale of 1927 (ITS-27). See the Appendix and, for more detailed information, "Supplementary Information for the ITS-90".

3. Definition of the International Temperature Scale of 1990

Between 0.65 K and 5.0 K T_{90} is defined in terms of the vapour-pressure temperature relations of ^3He and ^4He .

Between 3.0 K and the triple point of neon (24,5561 K) T_{90} is defined by means of a helium thermometer calibrated at three experimentally realizable temperatures having assigned numerical values (defining fixed points) and using specified interpolation procedures.

Between the triple point of equilibrium hydrogen (13,8033 K), and the freezing point of silver (961,78°C) T_{90} is defined by means of platinum resistance thermometers calibrated at specified sets of defining fixed points and using specified interpolation procedures.

Above the freezing point of silver (961,78°C) T_{90} is defined in terms of a defining fixed point and the Planck radiation law.

The defining fixed points of the ITS-90 are listed in Table 1. The effects of pressure, arising from significant depths of immersion of the sensor or from other causes, on the temperature of most of these points are given in Table 2.

3.1. From 0,65 K to 5,0 K: Helium Vapour-Pressure Temperature Equations

In this range T_{90} is defined in terms of the vapour pressure p of ^3He and ^4He using equations of the form:

$$T_{90}/\text{K} = A_0 + \sum_{i=1}^9 A_i \{(\ln(p/\text{Pa}) - B)/C\}^i \quad (3)$$

The values of the constants A_0 , A_1 , B and C are given in Table 3 for ^3He in the range of 0,65 K to 3,2 K, and for ^4He in the ranges 1,25 K to 2,1768 K (the λ point) and 2,1768 K to 5,0 K.

3.2. From 3,0 K to the Triple Point of Neon (24,5561 K): Gas Thermometer

In this range T_{90} is defined in terms of a ^3He or a ^4He gas thermometer of the constant-volume type that has been calibrated at three temperatures. These are the triple point of neon (24,5561 K), the triple point of equilibrium hydrogen (13,8033 K), and a temperature between 3,0 K and 5,0 K. This last temperature is determined using a ^3He or a ^4He vapour pressure thermometer as specified in Sect. 3.1.

Table 1. Defining fixed points of the ITS-90

Number	Temperature		Substance ^a	State ^b	$W_i(T_{90})$
	T_{90}/K	$t_{90}/^{\circ}C$			
1	3 to 5	-270,15 to -268,15	He	V	
2	13,8033	-259,3467	e-H ₂	T	0,001 190 07
3	≈ 17	≈ -256,15	e-H ₂ (or He)	V (or G)	
4	≈ 20,3	≈ -252,85	e-H ₂ (or He)	V (or G)	
5	24,5561	-248,5939	Ne	T	0,008 449 74
6	54,3584	-218,7916	O ₂	T	0,091 718 04
7	83,8058	-189,3442	Ar	T	0,215 859 75
8	234,3156	-38,8344	Hg	T	0,844 142 11
9	273,16	0,01	H ₂ O	T	1,000 000 00
10	302,9146	29,7646	Ga	M	1,118 138 89
11	429,7485	156,5985	In	F	1,609 801 85
12	505,078	231,928	Sn	F	1,892 797 68
13	692,677	419,527	Zn	F	2,568 917 30
14	933,473	660,323	Al	F	3,376 008 60
15	1234,93	961,78	Ag	F	4,286 420 53
16	1337,33	1064,18	Au	F	
17	1357,77	1084,62	Cu	F	

^a All substances except ³He are of natural isotopic composition, e-H₂ is hydrogen at the equilibrium concentration of the ortho- and para-molecular forms

^b For complete definitions and advice on the realization of these various states, see "Supplementary Information for the ITS-90". The symbols have the following meanings: V: vapour pressure point; T: triple point (temperature at which the solid, liquid and vapour phases are in equilibrium); G: gas thermometer point; M: melting point, freezing point (temperature, at a pressure of 101 325 Pa, at which the solid and liquid phases are in equilibrium)

Table 2. Effect of pressure on the temperatures of some defining fixed points^{*}

Substance	Assigned value of equilibrium temperature T_{90}/K	Temperature with pressure, p (dT/dp) ($10^{-4} K \cdot Pa^{-1}$) [*]	Variation with depth, l (dT/dl) ($10^{-3} K \cdot m^{-1}$) ^{**}
e-Hydrogen (T)	13,8033	34	0,25
Neon (T)	24,5561	16	1,9
Oxygen (T)	54,3584	12	1,5
Argon (T)	83,8058	25	3,3
Mercury (T)	234,3156	5,4	7,1
Water (T)	273,16	-7,5	-0,73
Gallium	302,9146	-2,0	-1,2
Indium	429,7485	4,9	3,3
Tin	505,078	3,3	2,2
Zinc	692,677	4,3	2,7
Aluminium	933,473	7,0	1,6
Silver	1234,93	6,0	5,4
Gold	1337,33	6,1	10
Copper	1357,77	3,3	2,6

^{*} Equivalent to millikelvins per standard atmosphere

^{**} Equivalent to millikelvins per metre of liquid

^{*} The Reference pressure for melting and freezing points is the standard atmosphere ($p_0 = 101\,325\text{ Pa}$). For triple points (T) the pressure effect is a consequence only of the hydrostatic head of liquid in the cell

Table 3. Values of the constants for the helium vapour pressure Eqs. (3), and the temperature range for which each equation, identified by its set of constants, is valid

	³ He 0,65 K to 3,2 K	⁴ He 1,25 K to 2,1768 K	⁴ He 2,1768 K to 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	-0,00 4325
A_7	0,088 966	0,005 409	-0,00 4973
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

3.2.1. From 4,2 K to the Triple Point of Neon (24,5561 K) with ⁴He as the Thermometric Gas. In this range T_{90} is defined by the relation:

$$T_{90} = a + bp + cp^2, \quad (4)$$

where p is the pressure in the gas thermometer and a , b and c are coefficients the numerical values of which are obtained from measurements made at the three defining fixed points given in Sect. 3.2, but with the further restriction that the lowest one of these points lies between 4,2 K and 5,0 K.

3.2.2. From 3,0 K to the Triple Point of Neon (24,5561 K) with ³He or ⁴He as the Thermometric Gas. For a ³He gas thermometer, and for a ⁴He gas thermometer used below 4,2 K, the non-ideality of the gas must be accounted for explicitly, using the appropriate second virial coefficient $B_3(T_{90})$ or $B_4(T_{90})$. In this range T_{90} is defined by the relation:

$$T_{90} = \frac{a + bp + cp^2}{1 + B_x(T_{90})N/V}, \quad (5)$$

where p is the pressure in the gas thermometer, a , b and c are coefficients the numerical values of which are obtained from measurements at three defining temperatures as given in Sect. 3.2. N/V is the gas density with N being the quantity of gas and V the volume of the bulb, x is 3 or 4 according to the isotope used, and the values of the second virial coefficients are given by the relations:

For ³He,

$$B_3(T_{90})/m^3 \text{ mol}^{-1} = \{16,69 - 336,98 (T_{90}/K)^{-1} + 91,04 (T_{90}/K)^{-2} - 13,82 (T_{90}/K)^{-3}\} 10^{-6}, \quad (6a)$$

For ⁴He,

$$B_4(T_{90})/m^3 \text{ mol}^{-1} = \{16,708 - 374,05 (T_{90}/K)^{-1} - 383,53 (T_{90}/K)^{-2} + 1799,2 (T_{90}/K)^{-3} - 4033,2 (T_{90}/K)^{-4} + 3252,8 (T_{90}/K)^{-5}\} 10^{-6}, \quad (6b)$$

Table 4. The constants $A_0, A_1, B_0, B_1, C_0, C_1, D_0$ and D_1 in the reference functions of equations (9a); (9b); (10a); and (10b) respectively

A_0	-2,135 347 29	B_0	0,183 324 722	B_{13}	-0,091 173 542
A_1	3,183 247 20	B_1	0,240 975 303	B_{14}	0,001 317 696
A_2	-1,801 435 97	B_2	0,209 108 771	B_{15}	0,026 025 526
A_3	0,717 272 04	B_3	0,190 439 972		
A_4	0,503 440 27	B_4	0,142 648 498		
A_5	-0,618 993 95	B_5	0,077 993 465		
A_6	-0,053 323 22	B_6	0,012 475 611		
A_7	0,280 213 62	B_7	-0,032 267 127		
A_8	0,107 152 24	B_8	-0,075 291 522		
A_9	-0,293 028 65	B_9	-0,056 470 670		
A_{10}	0,044 598 72	B_{10}	0,076 201 285		
A_{11}	0,118 686 32	B_{11}	0,123 893 204		
A_{12}	-0,052 481 34	B_{12}	-0,029 201 193		
C_0	2,781 572 54	D_0	439,932 854		
C_1	1,646 509 16	D_1	472,418 020		
C_2	-0,137 143 90	D_2	37,684 494		
C_3	-0,006 497 67	D_3	7,472 018		
C_4	-0,002 344 44	D_4	2,920 828		
C_5	0,005 118 68	D_5	0,005 184		
C_6	0,001 879 82	D_6	-0,963 864		
C_7	-0,002 044 72	D_7	-0,188 732		
C_8	-0,000 461 22	D_8	0,191 203		
C_9	0,000 457 24	D_9	0,049 025		

The accuracy with which T_{90} can be realized using Eqs. (4) and (5) depends on the design of the gas thermometer and the gas density used. Design criteria and current good practice required to achieve a selected accuracy are given in "Supplementary Information for the ITS-90".

3.3. The Triple Point of Equilibrium Hydrogen (13,8033 K) to the Freezing Point of Silver (961,78 °C): Platinum Resistance Thermometer

In this range T_{90} is defined by means of a platinum resistance thermometer calibrated at specified sets of defining fixed points, and using specified reference and deviation functions for interpolation at intervening temperatures.

No single platinum resistance thermometer can provide high accuracy, or is even likely to be usable, over all of the temperature range 13,8033 K to 961,78 °C. The choice of temperature range, or ranges, from among those listed below for which a particular thermometer can be used is normally limited by its construction.

For practical details and current good practice, in particular concerning types of thermometer available, their acceptable operating ranges, probable accuracies, permissible leakage resistance, resistance values, and thermal treatment, see "Supplementary Information for the ITS-90". It is particularly important to take account of the appropriate heat treatments that should be followed each time a platinum resistance thermometer is subjected to a temperature above about 420 °C.

Temperatures are determined in terms of the ratio of the resistance $R(T_{90})$ at a temperature T_{90} and the resis-

tance $R(273,16 \text{ K})$ at the triple point of water. This ratio, $W(T_{90})$, is²:

$$W(T_{90}) = R(T_{90})/R(273,16 \text{ K}). \quad (7)$$

An acceptable platinum resistance thermometer must be made from pure, strain-free platinum, and it must satisfy at least one of the following two relations:

$$W(29,7646 \text{ °C}) \geq 1,118 07, \quad (8a)$$

$$W(-38,8344 \text{ °C}) \leq 0,844 235. \quad (8b)$$

An acceptable platinum resistance thermometer that is to be used up to the freezing point of silver must also satisfy the relation:

$$W(961,78 \text{ °C}) \geq 4,2844. \quad (8c)$$

In each of the resistance thermometer ranges, T_{90} is obtained from $W_r(T_{90})$ as given by the appropriate reference function {Eqs. (9b) or (10b)}, and the deviation $W(T_{90}) - W_r(T_{90})$. At the defining fixed points this deviation is obtained directly from the calibration of the thermometer: at intermediate temperatures it is obtained by means of the appropriate deviation function {Eqs. (12), (13) and (14)}.

(i) - For the range 13,8033 K to 273,16 K the following reference function is defined:

$$\ln[W_r(T_{90})] = A_0 + \sum_{i=1}^{12} A_i \left[\frac{\ln(T_{90}/273,16 \text{ K}) + 1,5}{1,5} \right]^i. \quad (9a)$$

An inverse function, equivalent to Eq. (9a) to within 0,1 mK, is:

$$T_{90}/273,16 \text{ K} = B_0 + \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\frac{W_r(T_{90})^{1/6} - 0,65}{0,35} \right]^i. \quad (9b)$$

The values of the constants A_0, A_1, B_0 and B_1 are given in Table 4.

A thermometer may be calibrated for use throughout this range or, using progressively fewer calibration points, for ranges with low temperature limits of 24,5561 K, 54,3584 K and 83,8058 K, all having an upper limit of 273,16 K.

(ii) - For the range 0 °C to 961,78 °C the following reference function is defined:

$$W_r(T_{90}) = C_0 + \sum_{i=1}^9 C_i \left[\frac{T_{90}/\text{K} - 754,15}{481} \right]^i. \quad (10a)$$

An inverse function, equivalent to equation (10a) to within 0,13 mK is:

$$T_{90} \text{ K} - 273,15 = D_0 + \sum_{i=1}^9 D_i \left[\frac{W_r(T_{90}) - 2,64}{1,64} \right]^i. \quad (10b)$$

The values of the constants C_0, C_1, D_0 and D_1 are given in Table 4.

² Note that this definition of $W(T_{90})$ differs from the corresponding definition used in the ITS-27, ITS-48, IPTS-48, and IPTS-68: for all of these earlier scales $W(T)$ was defined in terms of a reference temperature of 0 °C, which since 1954 has itself been defined as 273,15 K.

A thermometer may be calibrated for use throughout this range or, using fewer calibration points, for ranges with upper limits of 660,323°C, 419,527°C, 231,928°C, 156,5985°C or 29,7646°C, all having a lower limit of 0°C.

(iii) – A thermometer may be calibrated for use in the range 234,3156 K (–38,8344°C) to 29,7646°C, the calibration being made at these temperatures and at the triple point of water. Both reference functions {Eqs. (9) and (10)} are required to cover this range.

The defining fixed points and deviation functions for the various ranges are given below, and in summary form in Table 5.

3.3.1. The Triple Point of Equilibrium Hydrogen (13,8033 K) to the Triple Point of Water (273,16 K). The thermometer is calibrated at the triple points of equilibrium hydrogen (13,8033 K), neon (24,5561 K), oxygen (54,3584 K), argon (83,8058 K), mercury (234,3156 K), and water (273,16 K), and at two additional temperatures close to 17,0 K and 20,3 K. These last two may be determined either: by using a gas thermometer as described in Sect. 3.2, in which case the two temperatures must lie within the ranges 16,9 K to 17,1 K and 20,2 K to 20,4 K respectively; or by using the vapour pressure-temperature relation of equilibrium hydrogen, in which case the two temperatures must lie within the ranges 17,025 K to 17,045 K and 20,26 K to 20,28 K respectively, with the precise values being determined from Eqs. (11 a) and (11 b) respectively:

$$T_{90}/K - 17,035 = (p/kPa - 33,3213)/13,32 \quad (11 a)$$

$$T_{90}/K - 20,27 = (p/kPa - 101,292)/30. \quad (11 b)$$

The deviation function is³:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + \sum_{i=1}^5 c_i [\ln W(T_{90})]^{i+n} \quad (12)$$

with values for the coefficients a , b and c_i being obtained from measurements at the defining fixed points and with $n=2$.

For this range and for the sub-ranges 3.3.1.1 to 3.3.1.3 the required values of $W_r(T_{90})$ are obtained from Eq. (9a) or from Table 1.

3.3.1.1. The Triple Point of Neon (24,5561 K) to the Triple Point of Water (273,16 K). The thermometer is calibrated at the triple points of equilibrium hydrogen (13,8033 K), neon (24,5561 K), oxygen (54,3584 K), argon (83,8058 K), mercury (234,3156 K) and water (273,16 K).

The deviation function is given by Eq. (12) with values for the coefficients a , b , c_1 , c_2 and c_3 being obtained from measurements at the defining fixed points and with $c_4 = c_5 = n = 0$.

3.3.1.2. The Triple Point of Oxygen (54,3584 K) to the Triple Point of Water (273,16 K). The thermometer is

³ This deviation function (and also those of Eqs. (13) and (14)) may be expressed in terms of W , rather than W_r ; for this procedure see "Supplementary Information for ITS-90"

Table 5. Deviation functions and calibration points for platinum resistance thermometers in the various ranges in which they define T_{90}

<i>a</i> Ranges with an upper limit of 273,16 K			
Section	Lower temperature limit T/K	Deviation functions	Calibration points (see Table 1)
3.3.1	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
3.3.1.1	24,5561	As for 3.3.1 with $c_4 = c_5 = n = 0$	2, 5-9
3.3.1.2	54,3584	As for 3.3.1 with $c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = 0, n=1$	6-9
3.3.1.3	83,8058	$a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1] \ln W(T_{90})$	7-9
<i>b</i> Ranges with a lower limit of 0°C			
Section	Upper temperature limit $t/^\circ\text{C}$	Deviation functions	Calibration points (see Table 1)
3.3.2*	961,78	$a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(660,323^\circ\text{C})]^2$	9, 12-15
3.3.2.1	660,323	As for 3.3.2 with $d=0$	9, 12-14
3.3.2.2	419,527	As for 3.3.2 with $c=d=0$	9, 12, 13
3.3.2.3	231,928	As for 3.3.2 with $c=d=0$	9, 11, 12
3.3.2.4	156,5985	As for 3.3.2 with $b=c=d=0$	9, 11
3.3.2.5	29,7646	As for 3.3.2 with $b=c=d=0$	9, 10
<i>c</i> Range from 234,3156 K (–38,8344°C) to 29,7646°C			
3.3.3		As for 3.3.2 with $c=d=0$	8-10

* Calibration points 9, 12-14 are used with $d=0$ for $t_{90} \leq 660,323^\circ\text{C}$; the values of a , b and c thus obtained are retained for $t_{90} > 660,323^\circ\text{C}$, with d being determined from calibration point 15

calibrated at the triple points of oxygen (54,3584 K), argon (83,8058 K), mercury (234,3156 K) and water (273,16 K).

The deviation function is given by Eq. (12) with values for the coefficients a , b and c_i being obtained from measurements at the defining fixed points, with $c_2 = c_3 = c_4 = c_5 = 0$ and with $n=1$.

3.3.1.3. The Triple Point of Argon (83,8058 K) to the Triple Point of Water (273,16 K). The thermometer is calibrated at the triple points of argon (83,8058 K), mercury (234,3156 K) and water (273,16 K).

The deviation function is:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1] \ln W(T_{90}) \quad (13)$$

with the values of a and b being obtained from measurements at the defining fixed points.

3.3.2. From 0°C to the Freezing Point of Silver (961,78°C). The thermometer is calibrated at the triple

point of water (0,01 °C), and at the freezing points of tin (231,928 °C), zinc (419,527 °C), aluminium (660,323 °C) and silver (961,78 °C).

The deviation function is:

$$W(T_{90}) - W_r(T_{90}) = a[W(T_{90}) - 1] + b[W(T_{90}) - 1]^2 + c[W(T_{90}) - 1]^3 + d[W(T_{90}) - W(660,323 \text{ °C})]^2 \quad (14)$$

For temperatures below the freezing point of aluminium $d=0$, with the values of a , b and c being determined from the measured deviations from $W_r(T_{90})$ at the freezing points of tin, zinc and aluminium. From the freezing point of aluminium to the freezing point of silver the above values of a , b and c are retained and the value of d is determined from the measured deviation from $W_r(T_{90})$ at the freezing point of silver.

For this range and for the sub-ranges 3.3.2.1 to 3.3.2.5 the required values for $W_r(T_{90})$ are obtained from Eq. (10a) or from Table 1.

3.3.2.1. From 0 °C to the Freezing Point of Aluminium (660,323 °C). The thermometer is calibrated at the triple point of water (0,01 °C), and at the freezing points of tin (231,928 °C), zinc (419,527 °C) and aluminium (660,323 °C).

The deviation function is given by Eq. (14), with the values of a , b and c being determined from measurements at the defining fixed points and with $d=0$.

3.3.2.2. From 0 °C to the Freezing Point of Zinc (419,527 °C). The thermometer is calibrated at the triple point of water (0,01 °C), and at the freezing points of tin (231,928 °C) and zinc (419,527 °C).

The deviation function is given by Eq. (14) with the values of a and b being obtained from measurements at the defining fixed points and with $c=d=0$.

3.3.2.3. From 0 °C to the Freezing Point of Tin (231,928 °C). The thermometer is calibrated at the triple point of water (0,01 °C), and at the freezing points of indium (156,5985 °C) and tin (231,928 °C).

The deviation function is given by Eq. (14) with the values of a and b being obtained from measurements at the defining fixed points and with $c=d=0$.

3.3.2.4. From 0 °C to the Freezing Point of Indium (156,5985 °C). The thermometer is calibrated at the triple point of water (0,01 °C), and at the freezing point of indium (156,5985 °C).

The deviation function is given by Eq. (14) with the value of a being obtained from measurements at the defining fixed points and with $b=c=d=0$.

3.3.2.5. From 0 °C to the Melting Point of Gallium (29,7646 °C). The thermometer is calibrated at the triple point of water (0,01 °C), and at the melting point of gallium (29,7646 °C).

The deviation function is given by Eq. (14) with the value of a being obtained from measurements at the defining fixed points and with $b=c=d=0$.

3.3.3. The Triple Point of Mercury (-38,8344 °C) to the Melting Point of Gallium (29,7646 °C). The thermometer

is calibrated at the triple points of mercury (-38,8344 °C), and water (0,01 °C), and at the melting point of gallium (29,7646 °C).

The deviation function is given by Eq. (14) with the values of a and b being obtained from measurements at the defining fixed points and with $c=d=0$.

The required values of $W_r(T_{90})$ are obtained from Eqs. (9a) and (10a) for measurements below and above 273,16 K respectively, or from Table 1.

3.4. The Range Above the Freezing Point of Silver (961,78 °C): Planck Radiation Law

Above the freezing point of silver the temperature T_{90} is defined by the equation:

$$\frac{L_{\lambda}(T_{90})}{L_{\lambda}[T_{90}(X)]} = \frac{\exp(c_2[\lambda T_{90}(X)]^{-1}) - 1}{\exp(c_2[\lambda T_{90}]^{-1}) - 1} \quad (15)$$

where $T_{90}(X)$ refers to any one of the silver $\{T_{90}(\text{Ag}) = 1234,93 \text{ K}\}$, the gold $\{T_{90}(\text{Au}) = 1337,33 \text{ K}\}$ or the copper $\{T_{90}(\text{Cu}) = 1357,77 \text{ K}\}$ freezing points⁴ and in which $L_{\lambda}(T_{90})$ and $L_{\lambda}[T_{90}(X)]$ are the spectral concentrations of the radiance of a blackbody at the wavelength (in vacuo) λ at T_{90} and at $T_{90}(X)$ respectively, and $c_2 = 0,014388 \text{ m} \cdot \text{K}$.

For practical details and current good practice for optical pyrometry, see "Supplementary Information for the ITS-90" (BIPM-1990).

4. Supplementary Information and Differences from Earlier Scales

The apparatus, methods and procedures that will serve to realize the ITS-90 are given in "Supplementary Information for the ITS-90". This document also gives an account of the earlier International Temperature Scales and the numerical differences between successive scales that include, where practicable, mathematical functions for the differences $T_{90} - T_{68}$. A number of useful approximations to the ITS-90 are given in "Techniques for Approximating the ITS-90".

These two documents have been prepared by the Comité Consultatif de Thermométrie and are published by the BIPM; they are revised and updated periodically.

The differences $T_{90} - T_{68}$ are shown in Fig. 1 and Table 6. The number of significant figures given in Table 6 allows smooth interpolations to be made. However, the reproducibility of the IPTS-68 is, in many areas, substantially worse than is implied by this number.

⁴ The T_{90} values of the freezing points of silver, gold and copper are believed to be self consistent to such a degree that the substitution of any one of them in place of one of the other two as the reference temperature $T_{90}(X)$ will not result in significant differences in the measured values of T_{90} .

Table 6. Differences between ITS-90 and EPT-76, and between ITS-90 and IPTS-68 for specified values of T_{90} and 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	

		$(t_{90} - t_{68})/^{\circ}C$									
$t_{90}/^{\circ}C$	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	
100	0,000	-0,002	-0,005	-0,007	-0,010	-0,013	-0,016	-0,018	-0,021	-0,024	
200	-0,026	-0,028	-0,030	-0,032	-0,034	-0,036	-0,037	-0,038	-0,039	-0,039	
300	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,040	-0,039	-0,039	-0,039	
400	-0,039	-0,039	-0,039	-0,040	-0,040	-0,041	-0,042	-0,043	-0,045	-0,046	
500	-0,048	-0,051	-0,053	-0,055	-0,059	-0,062	-0,065	-0,068	-0,072	-0,075	
600	-0,079	-0,083	-0,087	-0,090	-0,094	-0,098	-0,101	-0,105	-0,108	-0,112	
700	-0,115	-0,118	-0,122	-0,125*	-0,08	-0,03	0,02	0,06	0,11	0,16	
800	0,20	0,24	0,28	0,31	0,33	0,35	0,36	0,36	0,36	0,35	
900	0,34	0,32	0,29	0,25	0,22	0,18	0,14	0,10	0,06	0,03	
1000	-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	

		$(t_{90} - t_{68})/^{\circ}C$									
$t_{90}/^{\circ}C$	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	
1000											
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	

* A discontinuity in the first derivative of $(t_{90} - t_{68})$ occurs at a temperature of $t_{90} = 630,6^{\circ}C$, at which $(t_{90} - t_{68}) = -0,125^{\circ}C$

Appendix

The International Temperature Scale of 1927 (ITS-27)

The International Temperature Scale of 1927 was adopted by the seventh General Conference of Weights and Measures to overcome the practical difficulties of the direct realization of thermodynamic temperatures by gas thermometry, and as a universally acceptable replacement for the differing existing national temperature scales. The ITS-27 was formulated so as to allow measurements of temperature to be made precisely and reproducibly, with as close an approximation to thermodynamic temperatures as could be determined at that time. Between the oxygen boiling point and the gold freezing point it was based upon a number of reproducible temperatures, or fixed points, to which numerical values were assigned, and two standard interpolating instruments. Each of these interpolating instruments was calibrated at several of the fixed points, thus giving the constants for the interpolating formula in the appropriate temperature range. A platinum resistance thermometer was used for the lower part and a platinum-rhodium-platinum thermocouple for

temperatures above $660^{\circ}C$. For the region above the gold freezing point temperatures were defined in terms of the Wien radiation law; in practice, this invariably resulted in the selection of an optical pyrometer as the realizing instrument.

The International Temperature Scale of 1948 (ITS-48)

The International Temperature Scale of 1948 was adopted by the ninth General Conference. Changes from the ITS-27 were: the lower limit of the platinum resistance thermometer range was changed from $-190^{\circ}C$ to the defined oxygen boiling point of $-182,97^{\circ}C$, and the junction of the platinum resistance thermometer range and the thermocouple range became the measured antimony freezing point (about $630^{\circ}C$) in place of $660^{\circ}C$; the silver freezing point was defined as being $960,8^{\circ}C$ instead of $960,5^{\circ}C$; the gold freezing point replaced the gold melting point ($1063^{\circ}C$); the Planck radiation law replaced the Wien law; the value assigned to the second radiation constant became $1,438 \times 10^{-2} m \cdot K$ in place of $1,432 \times 10^{-2} m \cdot K$; the permitted ranges for the constants of the interpolating

tion formulae for the standard resistance thermometer and thermocouple were modified; the limitation on λT for optical pyrometry ($\lambda T < 3 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{K}$) was changed to the requirement that "visible" radiation be used.

The International Practical Temperature Scale of 1948 (Amended Edition of 1960) (IPTS-48)

The International Practical Temperature Scale of 1948, amended edition of 1960, was adopted by the eleventh General Conference: the tenth General Conference had already adopted the triple point of water as the sole point defining the kelvin, the unit of thermodynamic temperature. In addition to the introduction of the word "Practical", the modifications to the ITS-48 were: the triple point of water, defined as being 0.01°C , replaced the melting point of ice as the calibration point in this region; the freezing point of zinc, defined as being 419.505°C , became a preferred alternative to the sulphur boiling point (444.6°C) as a calibration point; the permitted ranges for the constants of the interpolation formulae for the standard resistance thermometer and the thermocouple were further modified; the restriction to "visible" radiation for optical pyrometry was removed.

Inasmuch as the numerical values of temperature on the IPTS-48 were the same as on the ITS-48, the former was not a revision of the scale of 1948 but merely an amended form of it.

The International Practical Temperature Scale of 1968 (IPTS-68)

In 1968 the International Committee of Weights and Measures promulgated the International Practical Temperature Scale of 1968, having been empowered to do so by the thirteenth General Conference of 1967-1968. The IPTS-68 incorporated very extensive changes from the IPTS-48. These included numerical changes, designed to bring it more nearly in accord with thermodynamic temperatures, that were sufficiently large to be apparent to many users. Other changes were as follows: the lower limit of the scale was extended down to 13.81 K; at even lower temperatures (0.5 K to 5.2 K), the use of two helium vapour pressure scales was recommended: six new defining fixed points were introduced - the triple point of equilibrium hydrogen (13.81 K), an intermediate equilibrium hydrogen point (17.042 K), the normal boiling point of equilibrium hydrogen (20.28 K), the boiling point of neon (27.102 K), the triple point of oxygen (54.361 K), and the freezing point of tin (231.9681°C) which became a permitted alternative to the boiling point of water; the boiling point of sulphur was deleted; the values assigned to four fixed points were changed - the boiling point of oxygen (90.188 K), the freezing point of zinc (419.58°C), the freezing point of silver (961.93°C), and the freezing point of gold

(1064.43°C); the interpolating formulae for the resistance thermometer range became much more complex; the value assigned to the second radiation constant c_2 became $1.4388 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{K}$; the permitted ranges of the constants for the interpolation formulae for the resistance thermometer and thermocouple were again modified.

The International Practical Temperature Scale of 1975 (Amended Edition of 1975) (IPTS-68)

The International Practical Temperature Scale of 1968, amended edition of 1975, was adopted by the fifteenth General Conference in 1975. As was the case for the IPTS-48 with respect to the ITS-48, the IPTS-68(75) introduced no numerical changes. Most of the extensive textual changes were intended only to clarify and simplify its use. More substantive changes were: the oxygen point was defined as the condensation point rather than the boiling point; the triple point of argon (83.798 K) was introduced as a permitted alternative to the condensation point of oxygen; new values of the isotopic composition of naturally occurring neon were adopted; the recommendation to use values of T given by the 1958 ^4He and 1962 ^3He vapour-pressure scales was rescinded.

The 1976 Provisional 0.5 K to 30 K Temperature Scale (EPT-76)

The 1976 Provisional 0.5 K to 30 K Temperature Scale was introduced to meet two important requirements: these were to provide means of substantially reducing the errors (with respect to corresponding thermodynamic values) below 27 K that were then known to exist in the IPTS-68 and throughout the temperature ranges of the ^4He and ^3He vapour pressure scales of 1958 and 1962 respectively, and to bridge the gap between 5.2 K and 13.81 K in which there had not previously been an international scale. Other objectives in devising the EPT-76 were "that it should be thermodynamically smooth, that it should be continuous with the IPTS-68 at 27.1 K, and that it should agree with thermodynamic temperature T as closely as these two conditions allow". In contrast with the IPTS-68, and to ensure its rapid adoption, several methods of realizing the EPT-76 were approved. These included: using a thermodynamic interpolation instrument and one or more of eleven assigned reference points; taking differences from the IPTS-68 above 13.81 K; taking differences from helium vapour pressure scales below 5 K; and taking differences from certain well-established laboratory scales. Because there was a certain "lack of internal consistency" it was admitted that "slight ambiguities between realizations" might be introduced. However the advantages gained by adopting the EPT-76 as a working scale until such time as the IPTS-68 should be revised and extended were considered to outweigh the disadvantages.