

Bajas temperaturas: extensión de la realización de la Escala Internacional de Temperatura (ITS-90) hasta $-189,3442\text{ °C}$

Tischler, M.; Layño, P.; Giorgio, P.

INTI-Física y Metrología

Introducción

Temperatura es una de las magnitudes físicas más medidas en la industria, la ciencia y la tecnología, debido a que las propiedades de la materia dependen fuertemente de ella. Es que la temperatura es una medida de la energía media asociada a los movimientos de las moléculas que componen el material, sea de traslación (si están libres como en un gas o líquido) y/o de vibración y/o de rotación. La escala de temperatura fundamental es la Escala Termodinámica (ET), en la que las temperaturas van desde 0 kelvin (K), conocido también como cero absoluto, que corresponde al estado en que las partículas que constituyen un material están prácticamente detenidas, hasta temperaturas infinitas. Sin embargo la vasta mayoría de las mediciones se realizan usando la Escala Internacional de Temperatura de 1990 (EIT-90 ó ITS-90 en Inglés), que aproxima la ET con la mayor exactitud que permite el estado actual de la tecnología (entre $\pm 0,5\text{m}^\circ\text{C}$ a -200°C hasta $\pm 60\text{m}^\circ\text{C}$ a 1100°C). Esto se debe a que los termómetros que determinan directamente temperaturas en la ET son difíciles de emplear y aún después de mucho tiempo y trabajo, las menores incertidumbres asociadas son 5 a 10 veces mayores que para los termómetros que se usan para medir temperaturas EIT-90. La EIT-90, también llamada escala práctica, cubre el rango desde $-272,50^\circ\text{C}$ ($0,65^\circ\text{C}$ sobre el cero absoluto) hasta las más altas temperaturas de miles de grados Celsius ($^\circ\text{C}$) que pueden alcanzarse en la práctica. Está basada en 17 estados de equilibrio de fase, de materiales puros especificados^[1], que se conocen como puntos fijos termométricos (PFT). Estos consisten en materiales puros con partes en estado sólido, líquido y vapor (fases) que tienden a mantener una temperatura fija, mientras coexistan varias fases. La energía (por ejemplo calor) que ingresa o egresa del sistema, en lugar de cambiar la energía cinética media de las moléculas (y por lo tanto la temperatura) se "consume" en transferir moléculas de una fase a la otra.

INTI mantiene la ITS-90 en la Argentina y disemina la escala mediante sus servicios de calibración para laboratorios secundarios de calibración y usuarios de la industria, academia y otros, incluyendo usuarios de otros países. Hasta fines de 2006, estaba en condiciones de proveer calibraciones reconocidas internacionalmente en el rango desde -40°C hasta 2200°C , empleando los puntos triples del Hg ($-38,8344^\circ\text{C}$) y del agua ($0,0100^\circ\text{C}$), el punto de fusión del Ga ($29,7646^\circ\text{C}$), y los puntos de solidificación del In ($156,5985^\circ\text{C}$), del Sn ($231,928^\circ\text{C}$), del Zn ($419,527^\circ\text{C}$), del Al ($660,323^\circ\text{C}$), de la Ag ($961,78^\circ\text{C}$) y del Au ($1064,18^\circ\text{C}$). Usando este último punto fijo y la ley de radiación de Planck se realiza por extrapolación la ITS-90 hasta 2200°C . El reconocimiento internacional de las calibraciones realizadas en INTI se basa en el Acuerdo de Reconocimiento Mutuo firmado entre las instituciones metroológicas de los diferentes países bajo los auspicios del Bureau International de Poids et Mesures.

El presente trabajo describe las características del punto triple del Ar ($-189,3442^\circ\text{C}$) recientemente incorporado en el Centro de Física y Metrología del INTI, extendiendo así la realización de la ITS-90 hasta esa baja temperatura. Esto permite satisfacer las crecientes necesidades de medición de temperatura de industrias como las petroquímicas, alimenticias, farmacéuticas, etc.

Descripción del punto fijo termométrico del Argón (Ar)

El Ar es conocido como un gas noble pues a temperaturas y presiones cercanas a ambiente existe en forma de gas monoatómico y es poco reactivo químicamente. Cerrado en un recipiente hermético, si se lo enfría a temperaturas suficientemente bajas comienza a condensar formando líquido (como ocurre con cualquier otra sustancia inicialmente gaseosa). Si se sigue enfriando comienza a solidificar. En el momento en que coexisten las tres fases (sólido, líquido y gas) tanto la temperatura como la presión quedan fijadas.

por naturaleza ya que el sistema regula estas magnitudes fundiendo o condensando sustancia (absorbiendo o cediendo calor latente), oponiéndose a las fluctuaciones que pueda provocar el medio ambiente. Este es el principio de funcionamiento de todo punto fijo termométrico. En el caso del Ar la temperatura y presión de equilibrio en el punto triple (están las tres fases presentes) son $-189,3442^{\circ}\text{C}$ y $68892\text{ pascal}^{[2]}$. En la Fig. 1 se representa un corte esquemático del equipo^[3].

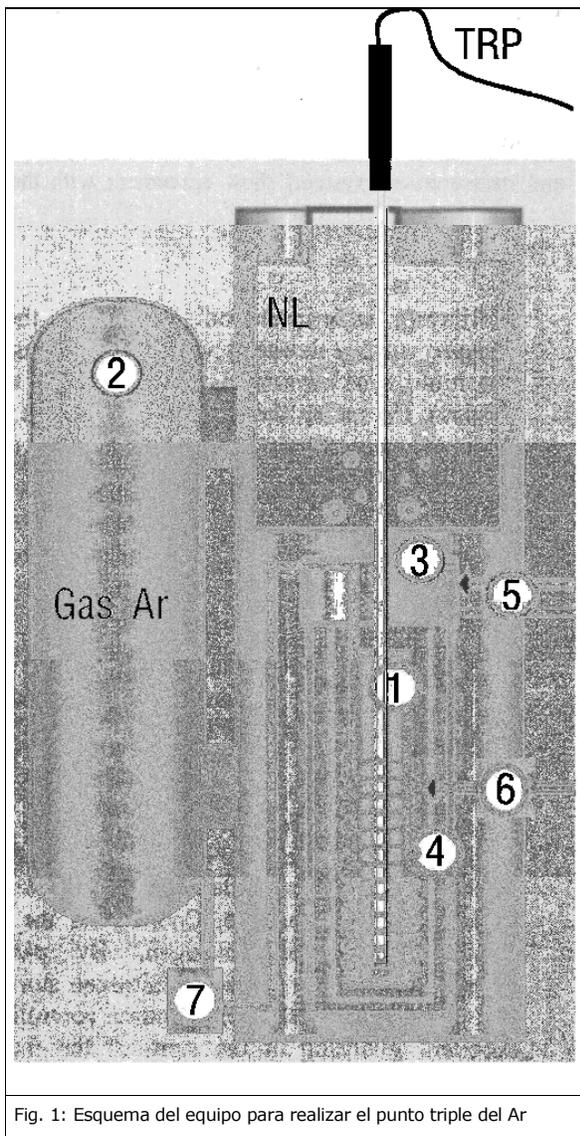


Fig. 1: Esquema del equipo para realizar el punto triple del Ar

El recipiente(2), de acero inoxidable y aproximadamente 1 litro, contiene $\sim 1,7\text{ mol}$ (unos 68 g) de Ar de por lo menos 99,9999 % de pureza. Esta masa y este volumen, implican una presión de aproximadamente 40 atmósferas a temperatura ambiente. Este recipiente, está conectado mediante un tubo capilar(7) a la

celda(1) en la cual se realiza el punto triple del Ar, y ambas conforman un volumen hermético. La celda(1) es penetrada desde el exterior del equipo por un tubo de acero inoxidable de pared muy delgada (el pozo termométrico) en el cual se introduce el termómetro TRP a calibrar (ver Fig.1). Un cilindro de cobre macizo(3), está soldado en su parte superior a un recipiente cilíndrico de $\sim 10\text{ cm}$ de altura y 10 cm de diámetro, abierto al exterior, en el que se ve burbujear nitrógeno líquido (NL, temperatura $\sim 195^{\circ}\text{C}$ bajo cero a presión atmosférica normal) que se agrega por la abertura superior, a medida que se va consumiendo. Durante el funcionamiento se alimenta con NL este recipiente para enfriar el bloque de cobre y de esa manera al cilindro metálico ("lata") soldado al bloque y que rodea la celda(1), sin tocarla pero capaz de enfriarla por intercambio térmico radiativo, muy lentamente. El espacio que rodea al recipiente de NL, al bloque de cobre, a la "lata" y a la celda(1), esta evacuado a alto vacío, configurando un "termo" (vaso Dewar) que aísla térmicamente del ambiente todas las partes frías. La temperatura del NL es aproximadamente 6°C más baja que la del punto triple del Ar. Debido a esto, cuando la celda(1) alcanza esas bajas temperaturas (lo que puede durar del orden de 1 a 2 horas), el gas Ar dentro de ella (inicialmente a ~ 40 atmósferas) comienza a condensar y la presión cae haciendo que más gas pase desde el recipiente(2). El Ar condensa en líquido y luego en sólido. Finalmente la mayor parte del Ar pasa a la celda(1) y forma un bloque de Ar sólido de aproximadamente 40 cm^3 que rodea al pozo termométrico, encontrándose a una temperatura cercana a la del NL. Alcanzado ese estado, se comienza a calentar el bloque de cobre a una temperatura cercana a la del punto triple del Ar usando un calefactor eléctrico incluido en el bloque de cobre(3), manejado por un controlador electrónico de temperatura que utiliza un sensor de temperatura (PT100) que también se encuentran en él, cuyas conexiones se indican en(5). Finalmente, establecido el equilibrio térmico entre la "lata" y la celda(1), a una temperatura cercana a la del punto triple del Ar, que el controlador de temperatura puede mantener dentro de límites del orden de $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$, se procede a fundir una parte del Ar sólido empleando el calefactor(4) que envuelve la celda y que se maneja electrónicamente a través de los contactos(6) entregando pulsos calibrados de calor. Se inducen así las tres fases alrededor del pozo termométrico y la temperatura se estabiliza naturalmente en el punto triple del Ar, ésta vez con muy alta exactitud, como se verá más abajo, donde se describen los resultados. Esta situación se mantiene mientras que ninguna de las tres

fases se consuma, lo que eventualmente ocurre debido a que se introducen diversos termómetros en el pozo termométrico para su calibración (lo que introduce calor y funde parte del Ar sólido) o por el contrario si el control de temperatura del bloque de cobre enfría por demás la celda, causando la solidificación del Ar líquido, o porque el NL que enfría todo el sistema se evaporó porque no se siguió agregando. Es posible mantener este quasi-equilibrio durante varias horas y realizar de esta manera un ambiente de temperatura muy cercana a la ideal que corresponde al punto triple del Ar.

La exactitud (o incertidumbre) con que se puede calibrar un sensor de temperatura en el punto triple del Ar depende, como en cualquier otro punto fijo, de numerosos factores que afectan la realización del equilibrio de fases ideal. Siempre hay variaciones de temperatura sobre el sensor a calibrar causadas por impurezas en el material que constituye el punto fijo (en este caso Ar), por:

- (a) la geometría con que se distribuyen las tres fases alrededor del pozo termométrico, que varía con cierta aleatoriedad,
- (b) por fugas de calor a lo largo del sensor debido a conducción térmica al ambiente externo,
- (c) por diferencias de temperatura con el bloque de cobre(3) y la "lata" que rodea a la celda.

También deben tomarse en cuenta incertidumbres

que se originan de la manera que se mide la señal que provee el sensor bajo calibración. Éste es generalmente una termorresistencia de Pt cuya resistencia debe medirse muy bien, ya que una variación de ~ 4 microohm en 1 ohm (es decir 4 ppm) representa una variación de una milésima de $^{\circ}\text{C}$ (m°C).

Resultados

En la Fig. 2 se representa la temperatura medida durante una experiencia realizada en el INTI en febrero de 2007, estudiando el comportamiento del nuevo equipo con una termorresistencia de Pt (TRP7, calibrada hace 25 años en el PTB = Instituto Físico-Técnico Federal de Alemania).

Las curvas fluctuantes de colores representan la temperatura medida con la TRP7 usando la vieja calibración de PTB. Las fluctuaciones se deben en parte a pruebas extrayendo y volviendo a introducir un par de cm el sensor en el pozo termométrico (para evaluar efectos de profundidad de inmersión), variando la corriente eléctrica que circula por el sensor, necesaria para medir su resistencia eléctrica (para evaluar efectos por autocalentamiento del termómetro) y variaciones causadas por el Ar sólido que se va fundiendo o solidificando, según se varía la Temperatura Consigna (TC) a la que se controla el bloque de cobre(3) y la "lata" (ver Fig. 1). Como puede observarse de la Fig. 2, las variaciones principales se deben a ajustar correctamente el valor de la TC, que utiliza el controlador de la temperatura del bloque de cobre. Para $TC = -189,40^{\circ}\text{C}$ la temperatura que ve el termómetro a calibrar

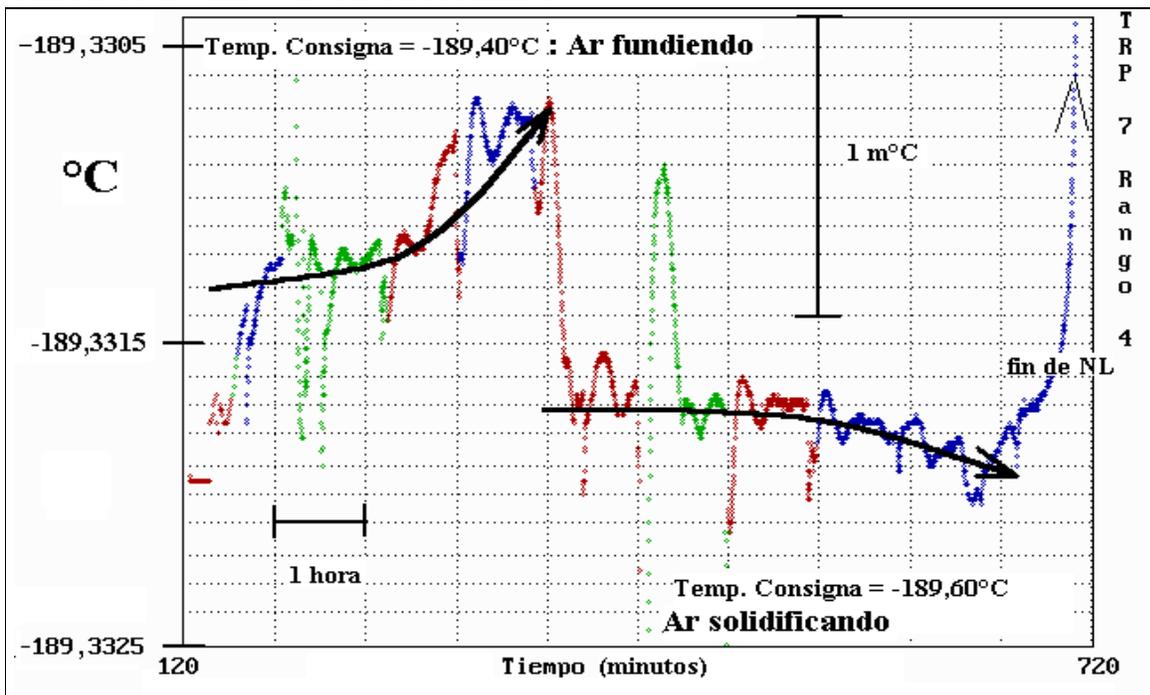


Fig. 2: Calibración del termómetro de resistencia TRP 7.

(curva promedio en trazo negro a la izquierda) aumenta con el tiempo y se debe a que el Ar esta fundiendo lentamente.

Para $T_C = -189,60^\circ\text{C}$, se produce una disminución de la temperatura del termómetro a calibrar (curva promedio en trazo negro a la derecha) y se debe a que el Ar esta solidificando lentamente. El cuasi-equilibrio se mantuvo durante aproximadamente 9 horas, y finalizó cuando el NL se evaporó, por no seguir agregándolo. De esta experiencia y de sucesivas repeticiones que se realizaron de la misma y otras, puede concluirse que la incertidumbre mínima con que puede realizarse este punto fijo es de $\pm 0,5\text{m}^\circ\text{C}$, siendo importante ajustar la TC del controlador por lo menos con una exactitud de $\sim \pm 0,1^\circ\text{C}$. Como se ve de la Fig. 2 el sensor calibrado originalmente en PTB está descalibrado en:

$$[-189,3442^\circ\text{C} - (-189,3315^\circ\text{C})] = -0,0127^\circ\text{C},$$

donde el primer término es la temperatura ITS-90 del punto triple del Ar, mientras que el segundo término es la temperatura indicada por la TRP7 según la calibración del PTB. La diferencia de casi $13\text{m}^\circ\text{C}$, representa una corrección que debe aplicarse a esta termorresistencia para medir con mayor exactitud esta baja temperatura. Esta calibración en el punto triple del Ar que se acaba de describir fue repetida con otras dos termorresistencias (TRP8 y TRP9). Las tres termorresistencias fueron recalibradas en INTI en el punto triple del Hg ($-38,8344^\circ\text{C}$) y siguiendo la convención de la ITS-90 se estableció la curva de calibración de las tres termorresistencias en el rango de temperaturas 0°C hasta -190°C . Con estos resultados se construyó la Fig. 3, donde se representan las diferencias entre las viejas calibraciones realizadas en el PTB (TRP7 y TRP8 en febrero 1982, TRP9 en enero 1984) y las nuevas calibraciones realizadas en INTI, en abril 2007.

Referencias

[1] H. Preston-Thomas, "The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90)", *Metrologia* 27, 3-10 (1990).

[2] R. E. Bedford, G. Bonnier, H. Maas, F. Pavese, "Recommended values of temperature on the International Temperature Scale of 1990 for a selected set of secondary reference points", *Metrologia* 33, 133-154 (1996).

[3] S. L. Pond, "Argon triple point apparatus for SPRT calibration", *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry*, Volume 7, ed. D. C. Ripple, American Institute of Physics, 203-208, 2003.

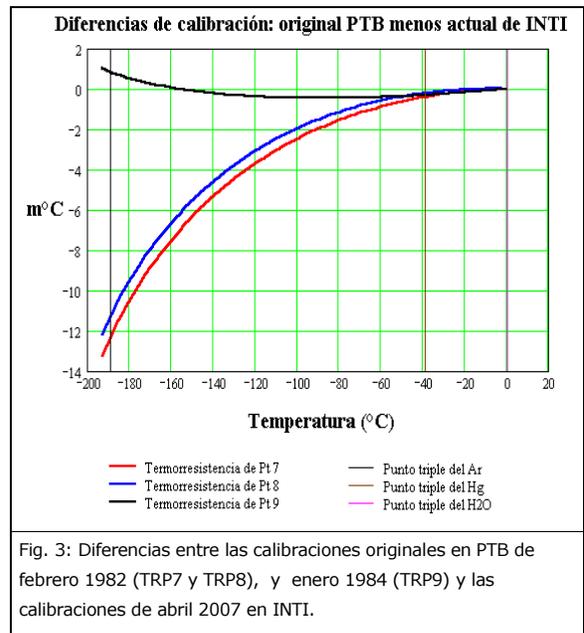


Fig. 3: Diferencias entre las calibraciones originales en PTB de febrero 1982 (TRP7 y TRP8), y enero 1984 (TRP9) y las calibraciones de abril 2007 en INTI.

Conclusiones

Como parte del desarrollo y mantenimiento de la Escala Internacional de Temperatura de 1990, se ha extendido su realización hasta -190°C , mediante la incorporación del punto triple del Ar.

Los resultados que se han obtenido realizando numerosas calibraciones de varios termómetros de resistencia de Pt, indican que la repetibilidad de realización del punto triple es de aproximadamente $\pm 0,5\text{m}^\circ\text{C}$.

Como toda materialización de un punto fijo termométrico es una aproximación a un estado físico ideal, afectado por diversos parámetros (por ejemplo la pureza del material que sufre la transición de fase), es necesario realizar comparaciones periódicas con materializaciones independientes^[4] para asegurar la exactitud con que puede utilizarse para calibrar termómetros y su reconocimiento internacional.

[4] J. Ancsin, M. Tischler, S.G. Petkovic, J.F.N. Santiago, "Comparing fixed points of the ITS-90 as realized in Canada, Argentina and Brazil", *Metrologia* 38, 555-566 (2001).

Para mayor información contactarse con:
Moisés Tischler – moises@inti.gov.ar