CONCEITO E MEDIDA DE TEMPERATURA

Idalina J. Domingos
José A. Martinho Simões
António J.D.F. de Mendonça
Ângela F.S. Santos
Instituto Superior Técnico

* Trabalho baseado num seminário integrado na cadeira de Termodinâmica Química, realizado por I. J. Domingos, A. J. D. F. de Mendonça e A. F. S. Santos.

1 — CONCEITO DE TEMPERATURA

A noção de temperatura é, sem qualquer dúvida, o primeiro (e, por vezes, o único...) conceito termodinâmico a ser apreendido por um animal. Um bebé que não quer almoçar porque a comida está *fria*, um cão que se afasta da lareira porque está *quente*, possuem, basicamente, o mesmo sentimento de aversão por algo que lhes é «termicamente» desagradável...

Bem no meio do quente e do frio está o *neutro*: quando o bebé toca a mãe, do ponto de vista térmico, poderá nada sentir. Em termodinâmica tal facto é traduzido pela afirmação de que a existência de equilíbrio térmico entre dois ou mais sistemas termodinâmicos significa que é nulo o fluxo de calor estabelecido entre eles.

Uma análise mais profunda deste fenómeno revela que ele pode ocorrer independentemente das relações entre as propriedades mecânicas, eléctricas ou magnéticas dos dois sistemas — o volume, a densidade, a carga, a intensidade do campo magnético não têm normalmente influência no estabelecimento do equilíbrio térmico.

Surge, deste modo, como resultado directo da observação, o conceito de temperatura — uma propriedade que se pode definir para cada um dos sistemas termodinâmicos e cuja relação traduz o equilíbrio térmico referido. Contudo, é ainda necessário estabelecer qual a *relação* verificada entre as temperaturas dos sistemas quando eles se encontram em equilíbrio térmico. A maneira mais simples e óbvia de resolver o problema é admitir que se os sistemas termodinâmicos estão em equilíbrio térmico a sua temperatura é igual. Foi, de facto, o que aconteceu, tendo a hipótese ficado consagrada sob uma forma lapidar, conhecida por «Princípio Zero da Termodinâmica».

Existem vários enunciados do Princípio Zero, de entre os quais o devido a Caratheodory (1909) e a Born (1921) é, talvez, o mais conhecido: «Se dois sistemas termodinâmicos se encontram em equilíbrio térmico com um terceiro, estão em equilíbrio térmico entre si.» Como se nota, o enunciado, para além de conter a natureza empírica de temperatura, dá conta de uma propriedade transitiva inerente ao equilíbrio térmico entre os sistemas. Um pouco mais dogmático é o enunciado de Maxwell (1872), que «põe o carro diante dos bois» ao falar em temperatura e não em equilíbrio térmico: «Os corpos cujas temperaturas são iguais à de um outro, têm temperaturas iguais entre si.»

Em resumo, poder-se-á afirmar que a *temperatura é uma propriedade que determina se um sistema termodinâmico está ou não em equilíbrio térmico com outros sistemas*. Ao contrário do que sustentam alguns autores, como, por exemplo, Mach, a noção de temperatura não

«existe apenas pela nossa definição arbitrária, que podia ter sido qualquer outra». A temperatura, como propriedade da matéria, é fruto de uma descoberta e não de uma convenção. Convenção será, sem dúvida, a relação de igualdade que atrás se referiu, bem como a adopção de regras que quantifiquem essa propriedade — as escalas de temperatura.

O 2.º Princípio da Termodinâmica oferece uma alternativa para a descoberta da propriedade «temperatura». A existência de um fluxo espontâneo de calor entre dois sistemas, sugere que eles estejam a *diferentes* temperaturas. Recordem-se os sistemas almoço-bebé e lareira-cão. O sentido do fluxo determina qual é a temperatura maior.

As consequências desta nova definição de temperatura estão, como é evidente, bastante ligados a outras consequências do 2.º Princípio. Para citar apenas uma, basta recordar a construção da escala absoluta, que será focada adiante. No entanto, de um ponto de vista unicamente conceptual, com o 2.º Princípio pouco se avança na compreensão do significado físico da propriedade em estudo.

É a Termodinâmica Estatística que faculta uma interpretação, a nível microscópico, da temperatura. Segundo a teoria de Boltzmann, a temperatura é uma medida da energia cinética translacional média, $\bar{\epsilon}$, das partículas constituintes do sistema termodinâmico (ou «assembleia»):

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} kT \quad (1.1)$$

onde k representa a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta (vd. § 2).

É possível extrair duas conclusões relevantes da expressão precedente. Em primeiro lugar, o facto de a temperatura se relacionar com energia *média* e de, além disso, aparecer como uma consequência da teoria de Boltzmann, implica que a sua definição só faça sentido para uma assembleia que contenha um número suficientemente grande de partículas; ou seja, é desprovido de senso pensar em temperatura de uma só partícula. A segunda conclusão, não menos importante, advém do facto de a estatística de Maxwell-Boltzmann ser aplicável apenas a assembleias em equilíbrio termodinâmico. Microscopicamente isto equivale a afirmar que essas assembleias estão isoladas do meio exterior e que cessaram todos os processos de redistribuição de energia que lá possam ter ocorrido. Por outras palavras, numa assembleia em equilíbrio termodinâmico, qualquer reacção que se dê num dado sentido é contrabalançada por outra reacção em sentido inverso. Tal implica, em última análise, que a distribuição das partículas pelos níveis de energia aces-

síveis, bem como a repartição espectral do radiação, tomam valores estacionários, isto é, independentes do tempo.

A questão de somente ser possível definir temperatura em assembleias isoladas e em equilíbrio termodinâmico conduz a situações paradoxais, na medida em que tais assembleias não existem na prática. Mais: como se poderá descrever um fenómeno caracterizado por uma evolução da temperatura, por exemplo, um simples copo de água quente a arrefecer ao ar? De forma pragmática, resolve-se o assunto admitindo que a evolução da assembleia em causa se processa através de uma sucessão de estados de equilíbrio termodinâmico.

Um outro fenómeno, onde é ainda mais problemática a validade da definição de temperatura, prende-se com a existência de temperaturas *absolutas negativas*. Pense-se num conjunto de partículas, obedecendo à estatística de Maxwell-Boltzmann, apenas com dois níveis de energia acessíveis, designados por 1 e 2. A razão entre o número de partículas nestes dois níveis é dada por

$$\frac{n_2}{n_1} = e^{-\Delta\epsilon/kT} \quad (1.2),$$

sendo $\Delta\epsilon$ a diferença de energia entre 1 e 2. Para se ter $n_1 = n_2$ é necessário que T seja infinita; com T compreendida entre zero e infinito n_1 é sempre superior a n_2 ; finalmente, se se tiver $n_2 < n_1$, como $\Delta\epsilon$ é, por definição, positivo, T tem que ser negativa! Longe de ser pura especulação, este raciocínio encontra confirmação no laboratório. Por exemplo, os spin nucleares do fluoreto de lítio, se expostos a um campo magnético, têm possibilidade de ocupar quatro níveis de energia. Porém, para simplificar a descrição, admita-se que são apenas dois os níveis acessíveis: um, o de mais baixa energia, ocupado pelas partículas cujo spin é paralelo ao campo; o outro, contendo os núcleos com spin antiparalelo a $\vec{H}$. De acordo com a expressão acima, em condições normais, $n_2 < n_1$, ou seja, a maioria dos spin estão alinhados com o campo. Imagine-se então que, num dado instante, se inverte o sentido do campo, tão rapidamente que os spin não são capazes de, no mesmo lapso de tempo, seguir essa alteração. Neste intervalo ter-se-á, portanto, uma autêntica *inversão da população* dos níveis, pois a maior parte das partículas, inicialmente no nível fundamental (alinhado com o campo), «vê-se» promovida ao estado excitado. Nestas condições, $n_2 > n_1$ e $T < 0$ K!

Não sendo novo, este problema reaviva a interrogação acerca da realidade da definição de temperatura. Dentro do critério mais ortodoxo não tem significado falar da temperatura de uma assembleia que não se encontra em equilíbrio termodinâmico nem está isolada. É precisamente isto o que se pretendeu demonstrar, ao chamar a atenção para as dificuldades que se erguem quando se pretende analisar o significado de um conceito como a temperatura, que, paradoxalmente, se define com rigor e se aplica a um mundo de (aparentes?) excepções.

2 — ESCALAS DE TEMPERATURA

Do que foi exposto sobre o significado físico de temperatura até ao método ou métodos de quantificar este conceito vai um passo muito breve.

Considere-se um líquido, por exemplo mercúrio ou álcool, contido numa pequena ampola de vidro que comunica com um tubo capilar. O estado deste sistema

simples pode ser especificado medindo o comprimento L assinalado na figura 2.1.

Figura 2.1 — O estado do sistema A é especificado pelo comprimento L

Figura 2.2 — O estado do sistema B é dado pelo valor P , lido no manómetro M

Um outro sistema termodinâmico, ilustrado na figura 2.2, consiste num recipiente de volume V , constante, contendo um gás, cuja pressão P lida no manómetro M , é agora a grandeza física que determina o estado da assembleia B.

L e P são, assim, quantidades físicas que especificam os estados de A e B. Chamam-se, por isso, *coordenadas de estado*.

Quando os dois sistemas A e B são postos em contacto através de uma parede *diatérmica* (isto é, boa condutora de calor), as coordenadas de estado poderão variar até que, ao fim de um dado intervalo de tempo, se deixa de verificar qualquer alteração. O estado final a que chegam estes dois sistemas, quando cessaram as mudanças nas variáveis de estado, mais não é que um estado de equilíbrio térmico. Os sistemas A e B formam como que um único sistema termodinâmico, à temperatura θ , o qual pode ser caracterizado quer por meio do desnível L , quer através da pressão P . Qualquer destas duas grandezas físicas é portanto, susceptível de ser encarada como uma *medida* da temperatura.

2.1 — Escala Celsius

Em princípio não haveria qualquer inconveniente em se usar valores de L ou de P , por exemplo, para medir θ . Do ponto de vista prático, em virtude de isso não ser o mais conveniente, prefere-se criar uma escala própria para a temperatura. Para tal começa-se por estabelecer uma correspondência biunívoca entre a *propriedade termométrica*, X (que pode ser L ou P), ou seja, faz-se

$$X = f(\theta) \quad (2.1)$$

Para fixar a forma de $f(\theta)$ podem seguir-se muitos caminhos. O mais simples será porventura o de impor

que variações de θ sejam directamente proporcionais a variações de X :

$$dX = a \, d\theta \quad (2.2),$$

ou, primitivando,

$$X = a \, \theta + b \quad (2.3)$$

As constantes a e b determinam-se facilmente desde que se conheça o valor de X a duas temperaturas distintas.

Estas temperaturas, designadas por *pontos fixos*, são, no caso da escala Celsius*, a temperatura do ponto de ebulição normal (PEN) da água e a temperatura correspondente ao equilíbrio entre gelo puro e água saturada com ar, também à pressão atmosférica (gelo fundente). Têm-se, assim, respectivamente, o cem e o zero da escala.

A escala Celsius foi estabelecida pelo astrónomo sueco do mesmo nome, em 1742. Nessa época, a propriedade termométrica mais em uso era o desnível L de uma coluna de mercúrio. Não admira, portanto, que na definição da escala de Celsius se pense em termos de comprimentos. Logo, tem-se

$$\begin{aligned} &\text{para } \theta = 0 & b &= L_0 \\ \text{e para } \theta &= 100 & a &= (L_{100} - L_0)/100 \end{aligned}$$

Substituindo em (2.3) obtém-se

$$t = \theta = \frac{L - L_0}{L_{100} - L_0} \times 100 \quad (2.4)$$

Esta expressão permite calcular θ desde que se conheça o comprimento L . Os valores de L_0 e L_{100} são característicos do capilar utilizado.

A construção de um dispositivo que se baseie na escala Celsius, em especial se se tiverem exigências de exactidão, não é tarefa simples. Na realidade não é correcto dividir o comprimento $L_{100} - L_0$ em cem partes iguais, admitindo que idênticos incrementos de L correspondem a idênticos aumentos de t (símbolo recomendado para θ na escala Celsius; vd § 4): como o coeficiente de expansão cúbica do mercúrio varia com a temperatura, tal não se verifica. Mais: constata-se que dois capilares calibrados para 0 e 100°C não darão leituras idênticas a outras temperaturas, se forem construídos com materiais distintos (dois tipos de vidro). Por outras palavras, a expansão do mercúrio em relação ao vidro não é linear com a temperatura e a forma da curva varia de acordo com o tipo de vidro utilizado.

O problema, pode, no entanto, ser resolvido, quer usando vidros especiais, quer efectuando correcções devidas à não linearidade da dilatação.

2.2 — Escala Kelvin

A escala Celsius estabeleceu-se com base em dois pontos fixos. É, contudo, possível, construir uma escala, apenas tendo como referência um único ponto. Este é, aliás, o método «oficial», decidido em 1954, na Conferência Geral de Pesos e Medidas. A escolha do *ponto fixo padrão* caiu sobre o ponto triplo da água. Como se sabe, no ponto triplo de uma substância pura coexistem

as três fases — sólido, líquido e vapor — e isto só é verificado a uma dada pressão e a uma dada temperatura.

Feita esta opção é fácil construir uma escala. Considere-se que, à temperatura do ponto triplo da água, T_3 , o nível do mercúrio no capilar da figura 2.1 é L_3 ou a pressão do manómetro da figura 2.2 é P_3 . Mais geralmente, se X for a propriedade termométrica, o seu valor àquela temperatura será X_3 . Pode fazer-se

$$\frac{T}{T_3} = \frac{X}{X_3} \quad (2.5),$$

onde T é a temperatura correspondente ao valor X da propriedade termométrica.

À semelhança do que se afirmou sobre a expressão (2.2), a relação (2.5) é arbitrária. Poder-se-ia ter escolhido $\sqrt{X/X_3}$, $\ln(X/X_3)$, etc. Aquela forma é, porém, a mais simples para servir como ponto de partida para a construção de uma escala de temperaturas.

O modelo do gás perfeito fornece um meio para se determinar T_3 sem necessidade de se introduzir mais convenções. Pela equação $PV = RT$ verifica-se que a medida da pressão a volume constante ou a medida de volume a pressão constante de um gás perfeito dariam uma verdadeira medida da temperatura. Embora não haja qualquer gás que, em rigor, verifique esta hipótese, é possível, como se verá adiante, fundamentar a medida de T na idealidade de um gás. E o que se verifica *experimentalmente* é que para reduzir o volume de um gás perfeito a zero, mantendo a pressão constante, é necessário que a temperatura seja de -273.15°C . Ou seja, por cada grau que se diminui a temperatura de um gás perfeito, inicialmente a 0°C e ocupando um volume V , verifica-se uma contração de volume dada por $(1/273.15)$ (fig. 2.3). Este o motivo porque, para passar da escala Celsius para a escala «absoluta», é preciso adicionar 273.15.

Figura 2.3 — Variação do volume V de um gás ideal em função da temperatura, mantendo a pressão constante

Uma outra concepção de *escala absoluta* é a chamada *escala termodinâmica*, devida a Lord Kelvin. Este cientista definiu iguais incrementos de T como intervalos entre os quais um motor que funciona conforme o ciclo

*O adjectivo «centígrado/a» foi abolido por acordo internacional, na 9.ª Conferência Geral de Pesos e Medidas, em 1948.

de Carnot realiza idênticas quantidades de trabalho. Não é difícil demonstrar que as duas escalas referidas se identificam. Daí o nome de *escala de Kelvin* por que é normalmente designada a *escala absoluta*.

O conhecimento da temperatura do ponto triplo da água, $0,01^{\circ}\text{C}$ ou $273,16\text{ K}$, permite então escrever a expressão (2.5) na forma.

$$T = 273,16 \frac{X}{X_3} \quad (2.6),$$

a qual permite calcular a temperatura T através de medidas de uma propriedade termométrica X .

2.3 — Outras escalas

A existência de várias escalas de temperatura é por motivos óbvios, um facto lamentável. Faz-se actualmente a tentativa de uniformização das unidades das grandezas físicas, impondo a utilização generalizada do Sistema Internacional. No que respeita à temperatura a sua unidade no SI é o Kelvin (símbolo K), que, como se viu, é igual a $1/273,16$ da temperatura termodinâmica do ponto triplo da água. Todavia, são ainda de uso generalizado outras escalas, como a Rankine e a Fahrenheit, esta em especial nos países anglo-saxónicos.

A escala Fahrenheit, devida ao físico alemão do mesmo nome, foi estabelecida no início do século XVIII com base em três pontos fixos. Um, o «zero» dado a temperatura de uma mistura de gelo, água e um sal amónio; o segundo obtido a partir da mistura de água e gelo sem o sal de amónio; e o terceiro, correspondendo à temperatura de «um homem com saúde», tomada na boca. Os valores atribuídos a estes dois últimos pontos foram, respectivamente 32 e 96.

Uma outra versão da origem da escala Fahrenheit, que embora sendo apócrifa, revela um certo humor, diz que o zero foi obtido medindo a altura de uma coluna de mercúrio, num dia muito frio, no Inverno, em Londres, e, para marcar o cem, registou-se a altura da mesma coluna, num dia muito quente, no Verão, também em Londres! Inventada ou não, é certo que 0°F correspondem a $-17,7^{\circ}\text{C}$ e 100°F a $37,7^{\circ}$ — valores perfeitamente plausíveis...

Como se depreende, um grau da escala Fahrenheit não é equivalente a um grau nas escalas Celsius ou Kelvin. A conversão entre temperaturas nas várias escalas é feita pelas expressões indicadas na tabela 2.1. Aí aparece uma escala — a Rankine — que ainda não foi mencionada e que é particularmente usada em problemas de engenharia. Não é mais do que a escala absoluta correspondente à Fahrenheit. Tal como uma diferença de

temperatura igual a um grau Celsius equivale a um Kelvin, $\Delta\Theta = 1^{\circ}\text{F} = 1^{\circ}\text{R}$.

Refira-se, finalmente, que têm sido realizadas, algumas tentativas, mais ou menos pedagógicas, com o objectivo de criar novas unidades para a temperatura. O seu interesse é porém, demasiadamente limitado para que valha a pena descrevê-las. Menciona-se apenas a «escala MKS», proposta por J.C. Georgian [J. Chem. Ed., 43, 414 (1966)], em que a temperatura vem dada em Joules por quilomole!

3 — MEDIDA DA TEMPERATURA

Teoricamente qualquer propriedade (de qualquer substância), que varie com a temperatura, pode ser encarada como termométrica. A cor de um pedaço de ferro ao rubro, a viscosidade de um líquido, a velocidade de uma reacção química e, até, o aspecto de uma pessoa, são exemplos de fenómenos ou grandezas a partir dos quais é possível ter uma ideia mais ou menos exacta da temperatura desses sistemas termodinâmicos.

De um ponto de vista prático há, porém, que ter em atenção determinados requisitos para que o dispositivo de medida possa ser olhado como um *termómetro*. Essas condições são perfeitamente evidentes e justificam-se a si próprias: um termómetro deve: (1) ser exacto, (2) ser preciso (ou reprodutível), (3) atingir o equilíbrio térmico com rapidez, e (4) ser sensível (isto é, a propriedade termométrica deve variar bastante com a temperatura).

Estes factores podem ser conjugados de forma a que se possa atingir com segurança os objectivos que se têm em vista ao medir-se a temperatura.

Exemplificando, se se pretende obter a variação de temperatura num meio reaccional, com o fim de se determinar a entalpia da reacção, tem que se dispor de um termómetro muito sensível e reprodutível — a sua resolução é normalmente da ordem de 10^4 a 10^5 do Kelvin. Pelo contrário, quando se mede a temperatura de um forno, um erro de 10 K pode ser satisfatório.

Há, portanto, que escolher, de forma criteriosa, o dispositivo a usar para uma dada finalidade. Como se verá em seguida, existe hoje uma gama extensa de termómetros para todos os fins e exigências.

3.1 — Termómetros de Gases

Os termómetros de gases, que permitem medir a temperatura directamente na escala Kelvin, são raramente utilizados na prática, pois a sua construção e manuseamento não são fáceis e, por outro lado, são lentos a atingir o equilíbrio térmico.

TABELA 2.1 — Fórmulas de conversão entre as principais escalas de temperatura

I \ II	C	K	F	R
C	I	$K - 273,15$	$(F - 32)/1,8$	$(R - 491,67)/1,8$
K	$C + 273,15$	I	$(F + 459,67)/1,8$	$R/1,8$
F	$1,8 C + 32$	$1,8 - 459,67$	I	$R - 459,67$
R	$1,8 C + 491,67$	1,8	$F + 459,67$	I

I — Escala do valor inicial.

II — Escala para que se pretende a conversão.

No entanto, pelo facto de serem *absolutos* e de oferecerem uma elevada exactidão, precisão e sensibilidade, são usados para calibrar outros tipos de termómetros.

Figura 3.1 — Termómetro de gás a volume constante

O seu princípio de funcionamento é, porém, bastante simples. Atente-se na figura 3.1, que representa um termómetro de gás a volume constante. No bolbo C, imerso num banho cuja temperatura se pretende medir, encontra-se um gás a baixa pressão, a qual é medida através do desnível do mercúrio nos ramos A e B do manómetro. O volume de C + tubos de ligação ao manómetro é mantido constante fazendo subir ou descer o reservatório de mercúrio R, de modo a que o menisco em A coincida sempre com um traço em E.

Como se sabe, quanto maior for T maior será o desnível no manómetro. Imagine-se então que o banho onde o bolbo se encontra mergulhado está à temperatura de ebulição normal da água (373.15 K). A leitura da pressão dará um valor p_a . Aplicando a equação dos gases perfeitos obter-se-á um valor T_1 . Note-se, todavia, que este resultado não é o verdadeiro valor da temperatura, uma vez que p_a é diferente de zero e, por consequência, em

Figura 3.2 — Leituras feitas num termómetro de gás a volume constante, para três gases diferentes, no ponto normal de ebulição da água e a vários valores de p

rigor, não é válido o modelo ideal. (Vem a propósito recordar que este modelo é aplicável a qualquer gás desde que p tenda para zero).

O problema resolve-se de modo muito simples. Se se retirar uma dada quantidade do gás contido no bolbo C, a leitura da pressão será p_b , tal que $p_b < p_a$. Repetindo esta operação várias vezes, pode construir-se um gráfico com a curva (a) apresentada na fig. 3.2, no qual representa $273.16 p/p_3$, em função de p. (Note-se que as quantidades $273.16 p/p_3$ se justificam através da expressão (2.6)).

Para se obter o verdadeiro valor da temperatura, basta extrapolar a curva para a pressão nula — o que, como se viu, equivale a considerar o modelo do gás perfeito:

$$T = 273.16 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_3}$$

Na figura 3.2 mostram-se mais duas curvas, obtidas com outros tantos gases, contidos no bolbo C. É de realçar a perfeita concordância entre os valores obtidos para a temperatura (ponto P da figura 3.2).

Como se disse, não se verifica uma aplicação corrente deste tipo de termómetros. Convém, no entanto, salientar a sua utilização em medidas de baixas temperaturas.

3.2 — Termómetros de Expansão

Os termómetros de expansão fazem uso da dilatação das substâncias como propriedade termométrica. O exemplo mais comum é o vulgar termómetro de mercúrio, onde a altura da coluna do líquido aumenta quando a temperatura cresce.

O próprio termómetro de gás pode ser usado como um termómetro de expansão, embora o que se meça seja, neste caso, a pressão.

Ainda que não se tenha mencionado, existe o termómetro de gás a pressão constante, que com mais justiça se pode integrar no grupo referido. O seu funcionamento é fácil de visualizar: fundamentando-se igualmente no modelo dos gases perfeitos, realizam-se leituras do volume, mantendo-se constante a pressão.

3.2.1. — Termómetros de Mercúrio

Embora aparentemente simples, a medida da temperatura com um termómetro de mercúrio requer imensas precauções. Já no parágrafo 2.1 se chamou a atenção para este facto. Como se viu, os termómetros de mercúrio não são *primários*, isto é, torna-se necessário calibrá-los.

A calibração é feita com o termómetro completamente imerso num banho. Porém, quando, mais tarde, o utilizador se serve do mesmo termómetro, este encontra-se, em geral, com uma parte emersa, o que acarreta a existência de um gradiente de temperatura na coluna de líquido e no vidro. É, assim, necessário proceder a uma correcção do valor lido, t_l , o que se faz recorrendo à expressão aproximada.

$$0.00016 n (t - t_g) \quad (3.1)$$

que representa a quantidade (em °C) que se deve adicio-

nar a t_f , t é a temperatura do bulbo do termómetro (normalmente faz-se $t = t_f$), n é o número de graus da coluna emersa e t_f é a temperatura da parte emersa do termómetro; 0.00016 é o valor do coeficiente de expansão cúbica do mercúrio relativamente ao vidro.

Com este exemplo pretende-se chamar a atenção para o tipo de questões que é preciso resolver, de modo a obter um máximo de rigor com um termómetro de mercúrio.

A análise de tais problemas conduziu a inúmeros desenvolvimentos na concepção e construção destes dispositivos, desenvolvimentos que se traduziram na melhoria das suas características, em especial da sua exactidão — o limite superior do erro pode atingir os 0.001°C , em especial na gama de 0 A 100°C . A qualidade e o tratamento térmico dos vidros, são os principais responsáveis por estas elevadas «performances».

Teoricamente é possível elevar a exactidão de um termómetro de mercúrio, usando bulbos muito grandes e capilares cada vez mais diminutos. Porém, existe um limite para esta última dimensão, que se deve ao facto de o movimento do mercúrio se tornar irregular quando as forças capilares ultrapassam um dado valor. Na prática, verifica-se que a *sensibilidade* não pode ir além de 10 cm por grau.

A aplicação do tipo de termómetros em estudo é, em princípio, limitada pelo ponto de fusão (-38.87°C) e pelo ponto de ebulição normal (357°C) do mercúrio. Contudo, certas condições e usando vidros especiais, foi possível estender a gama até cerca de 600°C . Bastou, para isso, encher o volume do capilar acima do menisco do mercúrio com um gás inerte, a pressão elevada (20 atmosferas). Já o limite mínimo não pode ser ultrapassado, pois, como se sabe, a temperatura de fusão varia muito pouco com a pressão. Este o motivo porque se desenvolveram dispositivos em que o mercúrio foi substituído por outros líquidos com ponto de fusão mais baixo.

3.2.2 — Termómetros de Líquidos Orgânicos

A concepção deste tipo de termómetro é semelhante à dos de mercúrio. A única diferença é que no bulbo se encerra um líquido orgânico como etanol, tolueno ou pentano, o que permite medir temperaturas menores que a do ponto de fusão normal do mercúrio. No entanto, são múltiplas as desvantagens desta modificação. Os líquidos mencionados têm uma elevada pressão de vapor, facto que implica a tomada de certas precauções. Por exemplo, quando se arrefece um desses termómetros, a diminuição de temperatura deve ser lenta, pois, de outro modo, o vapor vai condensando nas paredes do capilar, não acompanhando a descida da coluna de líquido; o valor lido será, por consequência, inferior ao verdadeiro. Por outro lado, a não linearidade da escala é muito mais marcante que no caso do mercúrio (Ver § 2.1).

Não havendo grandes exigências, a substituição do mercúrio por líquidos orgânicos oferece a possibilidade de medir temperaturas até cerca de -200°C (caso do pentano). Uma solução de compromisso consiste em utilizar como enchimento do bulbo uma amálgama de mercúrio e tálio, a qual mantém grande parte das características vantajosas do mercúrio e permite leituras até cerca de -50°C .

3.2.3 — Outros Termómetros de Expansão

Como se imagina, existem muitas variantes de termómetros usando a dilatação dos corpos como propriedade termométrica. Nalgumas delas mantém-se o mercúrio mas substitui-se o vidro por metal, de molde a poderem ser utilizados em situações que provocariam a destruição do vidro. Outros termómetros de expansão, os *termómetros de pressão de vapor*, utilizam como medida da temperatura a pressão de vapor de um líquido (tolueno, cloreto de metilo, etc.), o qual enche parcialmente um reservatório que comunica com um capilar e um dispositivo de medida de pressão. Em virtude da não linearidade da pressão de vapor com a temperatura, a sua aplicação restringe-se a gamas de temperaturas relativamente pequenas (150 a 250°C para o caso do tolueno; 0 a 50°C para o do cloreto de metilo).

Finalmente, cita-se os termómetros *bimetálicos*, constituídos por uma espiral de dois metais que possuem coeficientes de expansão diferentes, ligados entre si. A espiral distende-se quando sofre um aumento de temperatura e contrai-se em situação inversa. Estes movimentos fazem operar um ponteiro ou, mais frequentemente, uma caneta, a qual regista os valores de T ao longo do tempo. A exactidão dos termómetros bimetálicos não vai geralmente além de $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

3.3 — Termómetro de Resistência

Incluem-se nesta classe de termómetros os dispositivos que utilizam a resistência eléctrica como propriedade termométrica.

3.3.1 — Termómetros de Resistência de Platina

Os termómetros de resistência de platina são talvez os dispositivos mais frequentemente aplicados em medidas em que são requeridas grande exactidão e grande precisão. São constituídos por um fio de platina bastante fino (diâmetro geralmente compreendido entre 0.05 e 0.20mm), o qual é, nalguns casos, enrolado em espiral numa armação de mica. Para protecção, encerra-se o conjunto num tubo de prata ou de vidro de paredes finas. Estes detalhes não são, contudo, comuns a todos os termómetros de resistência de platina. Existem variantes e modificações para diversos fins. Por exemplo, para medidas acima de 700°C a mica é substituída por quartzo.

A variação da resistência da platina com a temperatura (acima de 0°C) segue a lei quadrática

$$R_t = R_0(1 + At + Bt^2) \quad (3.2),$$

onde R_t é a resistência à temperatura $t/^\circ\text{C}$. R_0 é a resistência a 0°C e A e B são constantes determinadas com o auxílio de medidas no ponto triplo da água (0.01°C), no ponto de ebulição normal da água (100°C) e no ponto de fusão normal do zinco (419.58°C). Abaixo de 0°C usa-se a lei cúbica

$$R_t = R_0[1 + At + Bt^2 + C(t - 100)t^3] \quad (3.3),$$

onde R_0 , A e B tomam os valores determinados para a relação quadrática e C é obtido recorrendo ao valor da resistência e da temperatura para o ponto de ebulição normal do oxigénio (-182.96°C).

O principal senão do tipo de termómetros em estudo é o pequeno coeficiente de variação de R com T que a platina apresenta: cerca de 0.4% por Kelvin. Um termómetro comum de resistência de platina tem uma resistência de 25.5Ω a 273 K ; assim, para se obter uma resolução de 10^{-4} K há necessidade de detectar variações de R da ordem de $10^{-5} \Omega$. E isto é conseguido através de dispositivos (pontes de Wheatstone modificadas) cuja sensibilidade se paga muito cara... Aliás, o próprio termómetro não é barato, apresentando características de fragilidade que exigem um grande cuidado no seu manuseamento.

3.3.2 — Termistores

A principal desvantagem dos termómetros de resistência de platina — a baixa variação de R com T — é eliminada quando se usa um termistor, dispositivo que funciona de modo semelhante, mas que substitui a platina por um semi-conductor. O coeficiente de temperatura da resistência de um termistor pode variar entre 3 e 4% por Kelvin. Por outras palavras, e comparando os dois tipos de termómetros, entre 0 e 300°C a resistência de um termistor varia de cerca de mil vezes enquanto que a da platina apenas duplica. Para a mesma resolução os dispositivos de medida são, pois, bastante mais simplificados (e baratos...) para o termistor.

Há alguns anos os termistores não eram sistematicamente utilizados em medidas de grande exactidão, mau grado a vantagem apontada. O motivo deste facto residia em que eles não eram estáveis, contrariamente aos termómetros de resistência de platina: observava-se uma alteração progressiva das suas características com o tempo — fenómeno denominado «envelhecimento». Hoje, todavia, os termistores vêm já tratados (ou «envelhecidos») da fábrica e progressivamente vão tomando o lugar outrora ocupado pelas resistências metálicas.

Recorde-se, finalmente, que a variação da resistência de um semiconductor é oposta à verificada num metal. Assim, num termistor, R varia com T conforme a expressão

$$\ln R = A + \frac{B}{T + \theta} \quad (3.4),$$

onde as constantes A , B e θ são obtidas por calibração, medindo resistências a temperaturas conhecidas; T é a temperatura em Kelvin.

3.4 — Termopares

Se se ligarem dois condutores diferentes, de forma a formarem um circuito como o da figura 3.3, e se as duas soldaduras A/B e B/A estiverem a temperaturas distintas, t_1 e t_0 , verifica-se a passagem de corrente eléctrica no circuito. O valor da força electromotriz é uma medida da diferença $t_1 - t_0$. Este fenómeno, conhecido pelo nome efeito Seebeck, é a base de funcionamento do *termopar*.

Se t_1 for a temperatura que se deseja medir é necessário conhecer t_0 . Por isso, na prática, é hábito introduzir a *junção de referência* num banho de temperatura conhecida e constante. Na figura 3.4 encontra-se esquematizado um dispositivo experimental onde os condutores da *junção teste* são respectivamente de platina e de uma liga formada por 90% de platina e 10% de ródio; estes dois condutores encontram-se soldados a dois condu-

Figura 3.3 — Esquema de um par termoelétrico

tores de cobre (junções de referência) num banho à temperatura t_0 , os quais ligam o termopar a um aparelho de medida da f.e.m. — um potenciómetro.

Figura 3.4 — Um Termopar

Talvez a grande vantagem do termopar consista na rapidez com que se atinge o equilíbrio térmico entre a junção teste e o sistema cuja temperatura se pretende conhecer. Este facto advém da pequena massa e dimensão da junção teste.

Não pode, contudo, comparar-se um termopar com os termómetros de resistência já descritos. A sua exactidão é pobre, em especial a temperaturas acima dos 600°C (± 1 a 2°C). Mesmo a 100°C ela não chega sequer à apresentada pelos termómetros de mercúrio relativamente vulgares ($\pm 0.02^\circ \text{C}$). Existem duas razões principais para este comportamento. Em primeiro lugar é difícil manter um banho a uma temperatura constante durante períodos longos; em segundo lugar, as variações de f.e.m. são pequenas e, para a grande resolução, é necessário usar-se potenciómetros de alta sensibilidade.

O desenvolvimento das «performances» dos termopares faz-se, pois, em três frentes: características do banho de referência, sensibilidade do potenciómetro e — «the last but not the least» — escolha dos materiais constituintes dos condutores. Como se apontou na figura 3.4, os mais comuns são de platina e de platina-ródio.

A principal aplicação dos termopares situa-se na medida de elevadas temperaturas (até cerca de 1500°C). Nalguns casos, na indústria e no laboratório, a junção de referência não está imersa em qualquer banho controlado, mas tão-só no ar ambiente. O que se mede é, pois, a diferença entre a temperatura do sistema e a temperatura ambiente.

Refira-se, por fim, que a relação entre a f.e.m. com $t/^{\circ}\text{C}$ é da forma

$$\text{f.e.m.} = a + bt + ct^2 \quad (3.5),$$

sendo as constantes a , b e c determinadas através de medidas nos pontos de fusão normal do antimónio (630°C), da prata (960.8°C) e do ouro (1063°C).

3.5 — Termómetro de Quartzo

O termómetro de quartzo é, entre todos os dispositivos para a medida da temperatura, o de mais recente desenvolvimento. A electrónica desempenha um papel fundamental na sua concepção, embora a sua propriedade termométrica seja conceptualmente muito simples: a variação da frequência de vibração de um cristal de quartzo com a temperatura. Este cristal (figura 3.5) gera uma frequência que varia de forma muito linear com T . Um contador adiciona os impulsos durante um certo intervalo de tempo, acha a média e apresenta o valor da temperatura num mostrador, imprime-o, ou fornece-o a um computador. A sensibilidade depende do tempo de contagem referido. Por exemplo, uma conhecida marca apresenta períodos de contagem de 0.1, 1 e 10 s com uma resolução respectivamente de 0.01, 0.001 e 0.0001 K.

Figura 3.5 — Um cristal de quartzo no seu envólucro

Não merece a pena falar nas vantagens destes aparelhos: são bem evidentes. Quanto às restantes características, elas variam consoante os modelos comerciais — que estão em constante desenvolvimento. Muito se espera, ainda, da termometria de quartzo, em particular (como aliás, é usual nos casos em que a electrónica desempenha um papel relevante), uma substancial descida no custo dos termómetros...

3.6 — Pirómetros Ópticos

Quando se pretende medir uma temperatura muito elevada aparece o problema da destruição do instrumento de medida. Em certos casos é, pois, necessário que a medida possa ser efectuada sem que haja contacto físico entre o instrumento e o sistema.

A teoria quântica da radiação oferece um meio adequado para resolver a questão, através da lei de Planck ou dos seus corolários, a lei de Wien ou a lei de Stefan-

Figura 3.6 — Um termómetro de quartzo

-Boltzmann. Sendo impossível descrever em poucas linhas a base teórica de todas estas leis apenas se dirá que se se comparar as intensidades das radiações (com uma dada frequência) emitidas por dois corpos a temperaturas diferentes, o quociente dessas intensidades vem, segundo a lei de Planck, dado por

$$Q = \frac{\exp(C_2/\lambda T_2) - 1}{\exp(C_2/\lambda T_1) - 1} \quad (3.6),$$

onde λ é o comprimento de onda, T_1 e T_2 as temperaturas absolutas e C_2 é uma constante.

Se o produto λT não for muito grande a equação (3.6) escreve-se na forma mais simples (lei de Wien):

$$Q = \frac{\exp(C_2/\lambda T_2)}{\exp(C_2/\lambda T_1)} \quad (3.7),$$

Qualquer uma destas relações fundamenta a utilização do pirómetro óptico, cujo esquema é mostrado na figura 3.7.

Figura 3.7 — Esquema simplificado de um pirómetro óptico

O dispositivo é essencialmente constituído por um telescópio T , no qual se encontra montado um filtro F (que selecciona o λ) e uma pequena lâmpada L de intensidade regulável. Quando o pirómetro é dirigido para o corpo cuja temperatura se quer medir, o observador verifica uma diferença de tonalidade entre o filamento escuro da lâmpada e o fundo brilhante da fonte emissora. Procura-se então levar o filamento à mesma tonali-

dade do fundo, variando, para tal, a intensidade de corrente com o auxílio do reóstato R.

Em trabalhos de precisão a parte óptica do pirómetro é, evidentemente, mais sofisticada, o mesmo acontecendo com a parte eléctrica. No entanto, uma das principais fontes de erro deste método consiste em que as leis mencionadas são apenas válidas para o chamado «corpo negro», isto é, um corpo que absorve toda a radiação incidente e que, quando aquecido, emite a máxima quantidade de radiação possível. As substâncias normais afastam-se mais ou menos deste conceito e, por isso, é preciso efectuar correcções aos valores de T obtidos com o pirómetro — o que por vezes é extremamente difícil.

A calibração dos pirómetros ópticos é feita através da medida da intensidade da radiação emitida por um dispositivo que se aproxima do «corpo negro», à temperatura de fusão normal do ouro (1064.43°C).

Um outro tipo de pirómetros que vale a pena mencionar são os chamados pirómetros de radiação total. O seu princípio de funcionamento baseia-se na mencionada lei de Stefan-Boltzmann, a qual relaciona a radiação total (não apenas a radiação correspondente a uma dada frequência) emitida com a quarta potência da temperatura absoluta. Consistem, geralmente, numa superfície não reflectora, tendo uma pequena capacidade calorífica, cuja temperatura pode ser medida por termometria de resistência ou por termopares.

Na maioria dos casos é difícil assegurar que se mede a radiação total, uma vez que há bandas atmosféricas que absorvem fortemente no infravermelho (H_2O e CO_2) e, por isso, os pirómetros de radiação total nunca são utilizados para medidas muito precisas e exactas.

3.7 — Termómetros para a gama das baixas temperaturas

Todos os termómetros descritos possuem um limite, abaixo do qual não se revelam adequados para medir a temperatura. Os termómetros de resistência de platina podem, em certos casos medir temperaturas até 10 K; no entanto, nesta gama, prefere-se a substituição do metal por resistências de carbono ou de germânio, cujo coeficiente de temperatura é negativo. Por outro lado, os termómetros de gás estão limitados pela pressão de vapor do hélio (o gás que liquefaz à menor temperatura), a qual é já inferior a 2×10^{-4} atmosferas a 1 K. Há assim necessidade de recorrer a outras propriedades para obter valores da temperatura. A mais utilizada é a susceptibilidade (X) de um sal paramagnético que obedeça à lei de Curie,

$$X = \frac{C}{T} \quad (3.8),$$

em que C é a constante de Curie, característica do sal utilizado, e T é a temperatura absoluta. A susceptibilidade é, por sua vez, determinada pela medida do momento magnético induzido por um campo magnético de fraca intensidade.

A lei de Curie só é válida desde que o sal seja «ideal», ou seja, desde que a temperatura seja tal que as interacções entre os spin ou entre estes e o campo do cristal sejam desprezáveis. Infelizmente, as temperaturas finais atingidas numa experiência de desmagnetização não preenchem, em geral, este requisito e, por consequência, o valor obtido para T não coincide com a temperatura

absoluta, chamando-se-lhe, por isso, temperatura magnética, T^* , dada, por

$$T^* = \frac{C}{X} \quad (3.9).$$

É, no entanto, possível correlacionar T^* com T.

4 — A ESCALA PRÁTICA INTERNACIONAL DE TEMPERATURA

Não se deseja concluir sem se dedicar umas linhas à chamada Escala Prática Internacional de Temperatura, ou, abreviadamente, IPTS (International Practical Temperature Scale). Contrariamente ao que se poderá julgar, a IPTS não é uma escala no sentido estrito do termo. A sua ideia basilar é a de providenciar um conjunto (ou uma «escala») de temperaturas, bem definidas, que possam ser utilizadas na calibração de instrumentos científicos e industriais. A estas recomendações adicionam-se outras regras, com o objectivo de universalizar métodos e procedimentos de medida da temperatura.

A primeira versão da IPTS apareceu na Sétima Conferência Geral de Pesos e Medidas, em 1927, e foi posteriormente refinada em 1948 (IPTS-48) e em 1968 (IPTS-68). Apresentam-se, em seguida, alguns dos princípios básicos, símbolos e nomenclatura da IPTS-68, parte dos quais foram já referidos ao longo deste artigo.

- a) A temperatura básica é a temperatura termodinâmica absoluta, à qual é dado o símbolo T.
- b) A unidade de temperatura nesta escala termodinâmica absoluta é o Kelvin, ao qual é dado o símbolo K.
- c) O tamanho do Kelvin é fixado definindo a temperatura do ponto triplo da água como 273.16 K, exactamente: 1 Kelvin = 1/273.16 K exactamente.
- d) Na escala termodinâmica absoluta deve escrever-se, por exemplo, 300 K e não 300° K.
- e) As temperaturas na escala Celsius (antigamente chamada Centígrada) são representadas pelo símbolo t.
- f) A unidade de temperatura na escala de Celsius é o grau Celsius, ao qual é dado o símbolo °C.
- g) 1 grau Celsius = 1 K exactamente.
- h) As temperaturas na escala de Celsius estão relacionadas com as temperaturas na escala Kelvin através da relação

$$t = T - 273.15 \text{ exactamente}$$

Pelas alíneas c), g) e h) conclui-se que a temperatura do ponto triplo da água é 0.01°C (exactamente).

Na Tabela 4.1 mostram-se os chamados «pontos fixos primários» da IPTS-68. Como se disse, essas temperaturas são usadas na calibração de termómetros. Existem ainda os «pontos fixos secundários», listados com o mesmo objectivo. Um deles é o ponto de fusão do gelo, 273.1500 ± 0.0001 K.

A IPTS-68, após estabelecer o conjunto de pontos fixos, especifica os sistemas termométricos que devem ser usados (ou seja, as características dos termómetros) consoante a temperatura que se pretende medir. De forma sucinta, são eles:

- 1) De 14 a 904 K, o termómetro de resistência de platina.

- 2) De 904 a 1338 K o termopar com condutores respectivamente de platina e de uma liga com 90% de Pt e 10% de Rh.
- 3) Acima de 1338 K o pirômetro óptico, usando da equação de Planck.

Tabela 4.1 — Pontos Fixos Primários da IPTS-68

Substância	Equilíbrio	T/K	Incerteza/K
Hidrogénio	s — l — g	13.810	± 0.010
Hidrogénio	l — g, a 25/76 atm	17.042	± 0.010
Hidrogénio	l — g, a 1 atm	20.280	± 0.010
Neon	l — g, a 1 atm	27.102	± 0.010
Oxigénio	s — l — g	54.361	± 0.010
Oxigénio	l — g, a 1 atm	90.188	± 0.010
Água	s — l — g	273.16	exacto
Água	l — g, a 1 atm	373.150	± 0.005
Estanho	s — g, a 1 atm	505.118	± 0.015
Zinco	s — l, a 1 atm	692.73	± 0.03
Prata	s — l, a 1 atm	1235.08	± 0.20
Ouro	s — l, a 1 atm	1337.58	± 0.20

BIBLIOGRAFIA

A discussão do significado físico de temperatura pode ser encontrado, com desenvolvimento bastante variável, em livros de Termodinâmica, de Mecânica Estatística, de Química-Física, etc. Citam-se apenas, como exemplo,

- [1] W. J. MOORE, «Physical-Chemistry» (5th ed.), Longman, London, 1975.
- [2] A. SOMMERFELD, «Thermodynamics and Statistical Mechanics», Academic Press, New York, 1955.
- [3] K. DENBIGH, «The Principles of Chemical Equilibrium», (3rd ed.), Cambridge Un. Press, London, 1971.

Aconselha-se também a leitura de dois artigos, um deles editado em Portugal, há já alguns anos, sobre o conceito de temperatura, e, o outro, mais recente, relacionando temperatura com o Princípio Zero:

- [4] T. ISNARDI, *Ciência*, Vol. II, n.º 13,9 (1956).
- [5] B. BERGTHORSSON, *Am. J. Phys.*, **45**, 270 (1977).

O problema das temperaturas absolutas negativas está um pouco mais desenvolvido em

- [6] M. W. ZEMANSKY, «Temperatures Very Low and Very High», Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1964., obra que contém igualmente informações sobre escalas de temperatura e métodos de medida. Estes assuntos são ainda tratados em
 - [7] J. A. HALL, «The Measurement of Temperature», Science Paperbacks, London, 1966.
 - [8] K. MENDELSSOHN, «Cryophysics», Interscience Pub., New York, 1960.
 - [9] E. FERMI, «Thermodynamics», Dover Pub., New York, 1956.
 - [10] J. M. STURTEVANT, «Technique of Organic Chemistry» (A. Weissberger, editor), Vol. I, Chapter VI, Interscience Pub., New York, 1965.
- Sublinhe-se que [8] trata especialmente da medida de baixas temperaturas e [9] dá um relativo desenvolvimento à escala Kelvin.
- Finalmente, para informações mais detalhadas acerca da IPTS veja-se, por exemplo,
- [11] F. D. ROSSINI, «Experimental Chemical Thermodynamics» Vol. I (S. Sunner and M. Mansson editors), Chapter 1, Pergamon Press, London, 1979.
- e refs. aí citadas.

ADENDA

Dado que, por lapso, na publicação neste boletim (n.º 1, p. 14 e n.º 2, p. 15-19, da série II, 1979) do artigo intitulado «Nomenclatura de Hidretos de Nitrogénio e de Catiões, Aniões e Ligandos Derivados», da autoria de Armando J. L. O. Pombeiro, não foram incluídos a bibliografia (nota** da página 14) nem os agradecimentos, são agora apresentados estes pontos:

** J. O. Cabral, *Anais da Faculdade de Ciências do Porto*, Tomo XLIV, 1962.

C. M. Pulido, F. C. Barreira, R. S. Leal, J. J. R. Fraústo da Silva e M. I. V. Soares, *Rev. Port. Quim.*, 1965, **7**, 32.

— Agradecimentos:

O presente autor agradece ao Professor J. Chatt o apoio prestado e aos Professores J.O. Cabral e A. R. Dias a leitura do manuscrito e as sugestões apresentadas.

Aproveita-se ainda a oportunidade para referir que todos os cometários às regras mencionadas poderão ser dirigidos quer directamente ao DR. D. M. P. Mingos quer ao Dr. A. J. L. Pombeiro.