LA COL·LECCIÓ D'INSTRUMENTS CIENTÍFICS DEL DEPARTAMENT DE TERMODINÀMICA

Pedro Ruiz Castella
Departament d'Història de la Ciència i Documentació, Universitat de València

A l'inici del segle XX la universitat espanyola va introduir els anomenats cursos d'Extensió Universitària. Fou en l'àmbit d'aquests cursos en què la Facultat de Ciències de la Universitat de València, durant el període comprès entre els anys 1919 i 1924, va impartir les primeres lliçons de Termodinàmica, adreçades als mateixos estudiants universitaris i a persones amb un mínim nivell cultural (Sánchez Santiro 1998). Amb el temps, aquesta àrea del coneixement no només demanà un nombre cada vegada més gran d'instruments amb què il·lustrar els seus principis, sinó que també esdevingué un dels departaments de la futura Facultat de Ciències Físiques de la Universitat de València.

La col·lecció d'instruments científics que alberga el Departament de Termodinàmica de la Universitat es compon de més d'un centenar d'aparells. Generalment, són aparells de mida reduïda, ja que la majoria no excedeix el mig metres en qualsevol de les tres dimensions espacials. Els materials amb què s'han fabricat, tanmateix, varien molt dels uns als altres. Fer una descripció completa de tots aquests instruments, dissenyats per a dur a terme molt diverses funcions, és una tasca que requereix un estudi exhaustiu i sistemàtic que no entra en les pretensions d'aquest text. En aquestes línies abordarem només una petita part de la col·lecció, aquella vinculada sobre manera a la meteorologia. L'obsessió per la predicció de l'oratge i el control de la temperatura, aquesta última especialment important en una societat cada vegada més industrialitzada, van ser la motivació permanent per a inventar i millorar alguns dels aparells que presentarem tot seguit. Es tracta, sens dubte, d'un camp en què l'aplicació dels principis de la Termodinàmica ha estat prolífica especialment prolífica, pel que fa a la construcció d'instruments científics.

Higròmetres

Diversos instruments han servit al llarg de la història per a mesurar la humitat atmosfèrica. Des del segle XV, els anomenats higròmetres higroscòpics, aparells sensibles a canvis de pes o dimensions a causa d'absorbir humitat en forma de vapor d'aigua, han servit par a això. Tanmateix, el gran desenvolupament d'aquests instruments es remunta als segles XVII i XVIII. Un exemple d'aquest desenvolupament és la invenció, al segle XVII, de l'anomenat higròmetre de condensació. Era un recipient ple de gel, la part inferior del qual acabava en punta. La humitat era mesurada a partir de la quantitat d'aigua que, per condensació de l'aire exterior, es formava a la superfície de l'instrument i queia en un vas situat sota el recipient.

A mitjan segle XVIII, Charles Le Roy (1726-1779), convençut que l'aigua es devia dissoldre en

l'aire, va definir el punt de rosada (temperatura a la qual es deu refredar l'aire —a una pressió constant— per a saturar-se, és a dir, per a observar com es condensa l'aigua en petites gotes), concepte de gran importància per al desenvolupament d'aquest tipus d'aparells. L'aplicació tècnica d'aquest principi arribà el 1820 amb la construcció de l'higròmetre de punt de rosada per part de qui acabà sent catedràtic de Química el 1831 del King's College de Londres, John Frederic Daniell (1790-1845). Com es pot veure en la figura, l'higròmetre de Daniell es compon de dues esferes de vidre unides per un tub en forma de *U*. A l'interior del dispositiu hi ha, en una de les esferes, un termòmetre en contacte amb un líquid eteri. L'aire de l'interior del tub i altre termòmetre exterior completen el dispositiu. La segona esfera es cobreix amb una tela, sobre la qual s'aboca un líquid altament volàtil. La refrigeració consegüent produeix un minvament de la temperatura a l'interior del tub que es registrada pel primer del termòmetres. Això, al seu torn, suposa que el vapor d'aigua atmosfèric es condensa sobre la superfície de l'esfera on és aquest termòmetre. La temperatura a la qual ocorre açò estableix el punt de rosada. Finalment, la diferència de temperatura entre el termòmetre interior i l'exterior dóna la humitat relativa, mitjançant taules impreses (Middleton 1966; Middleton 1969; Turner 1998).

La col·lecció d'instruments científics del Departament de Termodinàmica compta amb quatre d'aquests higròmetres. Es tracta dels inventariats com a F-0346, F-0347, F-0348 i F-0349, tot aquests a penes fan 30 cm d'alçària. Els seus termòmetres permeten mesurar temperatures entre –10 ^{o}C i +50 ^{o}C, amb una precisió d'1 ^{o}C. Aquests higròmetres són tots semblants al de la col·lecció de l'Escola de Magisteri, M-0005. Els manuals de les acaballes del segle XIX (Ganot 1876; Buignet 1876) recollien en les pàgines el disseny d'aquests instruments, alhora que advertien dels problemes relacionats amb els mesuraments fets amb aquests tipus d'aparells, error produïts principalment per diferències entre la temperatura mesurada pel termòmetres interior i la corresponent a la formació de la rosada, com també les pertorbacions que hi introduïa l'usuari.

D'altra banda, a la fi del segle XVII, John Leslie (1766-1832) dissenyà el termòmetres diferencial, en què la diferència de temperatura entre dos termòmetres, un d'humit i un altre de sec, proporciona una mesura indirecta de la humitat en l'ambient. El major problema que presentava aquest instrument era la necessitat d'una ventilació escaient per a evitar les variacions en la lectura del termòmetre. Després de la introducció del terme psicròmetre el 1825 per Ernst Ferdinand August (1795-1870), amb relació a l'instrument que explota el refredament a conseqüència de l'evaporació d'un líquid, Richard Assman (1845-1918) presentà el 1892 el psicròmetre ventilat (o aspiropsicròmetre), en què un ventilador fa arribar de manera controla un corrent d'aire als termòmetres, alhpra que elimina l'efecte produït per la radiació (Middleton 1966; Middleton 1969; Turner 1998). El Departament de Termodinàmica té en la col·lecció un d'aquests aparells, conservat en la seua caixa de fusta i amb número d'inventari F-0332.

Hipsòmetres

Durant el segle XIX, l'hipsòmetre, instrument dissenyat per a determinar el punt d'ebullició de l'aigua, esdevingué un dels més populars instruments per al càlcul de les altures. La dependència del punt d'ebullició de l'aigua respecte a la pressió atmosfèrica era un fet ben conegut des de tot segle XVIII. Durant les seus expedicions als Alps suïssos, Horace Bénédict De Saussure (1740-1799) havia establert la

forma en què la temperatura del punt d'ebullició de l'aigua minva segons augmenta l'altura, mentre que a la dècada de 1760 el geòleg suís Jean André Deluc (1727-1817) desenvolupà el que es coneix com a hispometria baromètrica, en què les taules que relacionen aquesta dependència són emprades per al calibratge d'un termòmetre corrector, per a l'ús apropiat de baròmetres. També, el científic colombià Francisco José de Caldas (1768-1816) investigació aquest terreny i relacionà les variacions de la pressió atmosfèrica amb l'altitud.

El 1817, William Hyde Wollaston (1766-1828) presentà l'hipsòmetre termomètric (batejat inicialment com a baròmetres termomètric), un aparell en què el termòmetre ja no es trobava immers en aigua i només n'estava exposat al vapor. El treball i les millores del físic i químic francès Henri Victor Regnaul (1810-1878) sobre aquest instrument es concentraren en la presentació, el 1845, de l'hipsòmetre transportable, un aparell de dimensions reduïdes. Les seues taules per a la pressió del vapor d'aigua a temperatures properes als 100 ^{o}C van permetre treballar amb gran precisió sobre els punts d'ebullició. Versions posteriors ubicaren el termòmetre en l'interior d'una cambra telescòpica de doble paret, com també la quasi total immersió en vapor (Middleton 1966; Middleton 1969; Turner 1998). La col·lecció del Departament de Termodinàmica compta amb un d'aquest aparells de Regnault, inventariat com a F-0322 i que fou emprat en experiències de calorimetria per a mesurar temperatures d'ebullició.

Els diversos noms amb què s'ha conegut aquest tipus d'aparell (aparell hipsomètric, termobaròmetre o baròmetre termomètric, termòmetre de muntanya, termòmetre hipsomètric) mostren la varietat d'objectius perquè ha servit. Durant el segle XX, l'ús es reduí al calibratge de termòmetres.

Teletermòmetres i termòmetres de resistència de platí

El 1822 Thomas Johann Seebeck (1770-1831) advertí que la diferència de temperatura entre dos metalls distints d'un junt induïa un corrent elèctric. Quinze anys més tard, Claude Servaix Mathias Poulliet (1790-1868) va confirmar que el termoparell bismut-coure produeix una força electromotriu sensiblement linear entre, aproximadament, 0 ^{o}C i –100 ^{o}C. La firma Siemens & Halske, sota el guiatge del que en va ser el fundador, Ernst Werner von Siemens (1816-1892), fabricà durant la dècada de 1860 els primers piròmetres que empraven sistemàticament i amb finalitats termomètriques el fet que la resistència elèctrica dels metalls és una funció de la temperatura. Després, el mateix Siemens va patrocinar l'ús del platí com a resistència per a aquest tipus d'instruments. A la fi del segle XIX, Hugh Longbourne Callendar (1863-1930) suggerí la construcció d'un termòmetre de resistència de platí les lectures del qual es relacionaren amb les de termòmetres convencionals mitjançant una fórmula parabòlica que proporcionava resultats molt ajustats per a temperatures entre –40 ^{o}C i +500 ^{o}C. Per sota dels –40 ^{o}C, també es podien aconseguir lectures precises fins als –200 ^{o}C, per mitjà d'una fórmula cúbica, com a resultat d'afegir un nou terme a la parabòlica. El termòmetre de resistència de platí es convertí, a partir d'aquest moment, en un instrument per al mesurament de temperatures.

El disseny d'aquest termòmetres varia segons la finalitat. Generalment, el platí s'enrotlla en forma de bobina sobre una muntura determinada, concebuda perquè el cable de platí no sofresca cap constrenyiment mecànic. El mètode original de Callendar per a mesurar la resistència, basat en el pont de Wheatstones, quedà obsolet enfront de les mesures potenciomètriques i l'ús del pont de Smith, una versió modificada del de Wheatstone (Knight 1961). En la fotografia es mostra el termòmetre inventariat com a

F-0355, fabricat per W. G. Pye & Co. Ltd i anomenat Platinum Thermometer Bridge. Els altres dos termòmetres de la col·lecció, F-0407 i F-0408, són de disseny molt més modern i foren fabricats per Digitec United System Corporation.

D'altra banda, els orígens i el desenvolupament del que avui anomenem termòmetres i telemeteoròsgrafs es poden associar al nom de Charles Wheatstone (1802-1875). Els seus articles de 1843 i 1867, presentats en dos *Report of the British Association,* descrivien els seus "termòmetres telegràfics". Són instruments capaços de proporcionar lectures dels mesuraments fets per termòmetres distants. En el primer d'aquests treballs, l'instrument descrit —concebut per fer mesuraments en altura, dins d'un globus— consta d'un rellotge el moviment del qual controla la freqüència amb què un cable de platí és introduït verticalment en el tub d'un termòmetre. Aquest aparell es connecta, mitjançant cables de coure bastant llargs, a un galvanòmetre ubicat en la posició de l'observador, de manera que durant el temps en què el cable de platí està en contacte amb el mercuri, l'agulla del galvanòmetre roman desplaçada respecte a la posició original. Si es coneixen les característiques del moviment del cable de platí i gràcies a un altre rellotge sincronitzat amb el primer, a màns de l'observador, es pot inferir del moviment de l'agulla del galvanòmetre la temperatura indicada en el termòmetre remot (Wheatstone 1879). El segon dels seus teletermòmetres, un poc més complex i descrit en un article de 1867, presenta un element termomètric en forma d'espiral compost per dos metalls. Dissenyat per a ser usat durant llargs períodes de temps sense tenir accés al termòmetre que du a terme els mesuraments, el seu principi és aplicable a qualsevol instrument amb un punter que puga girar. Grosso modo, els polsos produïts per un imant permetien contactar telegràficament amb l'instrument del qual es volia obtenir la mesura i es feia la lectura mitjançant un punter ubicat davant de l'observador (Wheatstone 1879). L'ús de tots dos dissenys també es va mostrar vàlid per al treball amb baròmetres i higròmetres (Middleton 1969). La col·lecció del Departament de Termodinàmica té un d'aquests teletermòmetres, encara que de disseny més modern. Fabricat per Yellow Springs Instrument Co, i inventariat com a F-0364, crida l'atenció la dualitat d'escales que té, de 25 ^{o}F a 100 ^{o}F, amb una precisió d'1 ^{o}F, i de 0 ^{o}C a 35 ^{o}C, amb una precisió d'1 ^{o}C.

La importància del control de temperatures en llocs inaccessibles va fer que durant tot el segle XX se feren millores en aquests aparells, cosa que provocà la gran varietat de teletermòmetres usats avui dia. Si bé és cert que en camps com la meteorologia l'ús ha estat bastant restringit, els termòmetres elèctrics es poden trobar en gran quantitat i en diversos models en la indústria termomètrica, ateses les enormes aplicacions tècniques que tenen. Un exemple d'això és l'ús de teletermòmetres per al control de la temperatura en la indústria alimentària. El cas dels termòmetres de resistència de platí és diferent, ja que, com que proporcionen unes lectures extremadament precises, són de gran utilitat tant en el camp de la indústria com en el de la investigació científica. Els termòmetres de resistència de platí han estat reconeguts internacionalment com el mètode d'interpolació entre punts fixos definits i actualment materialitzen l'escala internacional de temperatura fins a temperatures properes als 1.200 K.

Termistors

A les acaballes del segle XIX, els anomenats bolòmetres es construïen per tal de mesurar el total de radiació que, en forma de calor, incideix sobre un cos (Bud i Warner 1998). El principi en què es basen és ben senzill: la resistència d'un detector és escalfada, és a dir, quan en canvia la resistència, el corrent

elèctric resultant es pot mesurar gràcies a un pont de Wheatstone. Malgrat que els detectors es poden triar d'entre una àmplia varietat de metalls, el platí fou el més escaient. Per al seu ús, generalment s'empra un parell de detectors, cadascun en un extrem del pont de Wheatstone. Un d'aquests s'exposa a la radiació mentre que l'altre se'n protegeix, per tal de reduir els efectes de la radiació tèrmica ambiental. Tot i la seua ràpida resposta temporal, certs desavantatges pràctics el relegaren a un discret lloc en investigacions per a la detecció d'energia radiant, on radiòmetres i les piles termoelèctriques foren molt més utilitzats.

A mitjan segle XX, amb el platí com a material preferit en la construcció de bolòmetres, noves idees van aparèixer davant de la necessitat de millorar la resposta d'aquests aparells. Finalment, els laboratoris nord-americans Bell Telephone Laboratories van concebre el que batejaren amb el nom de termistor (acrònim procedent de l'anglès *thermistor:* therm*ally sensitive res*istor), format per aliatges d'òxids de níquel, manganès i cobalt. Tot seguit tractarem de presentar esquemàticament els principis en què se'n basa el funcionament. Si s'aprofundeix un poc més en el que ja hem comentat, un conductor metàl·lic redueix la conductivitat quan n'augmenta la temperatura, perquè augmenta el desordre dels electrons lliures, mentre que un semiconductor l'augmenta, ja que l'augment d'energia tèrmica equival a un augment del nombre d'electrons o de buits positius a la xarxa. Així doncs, segons siga el tipus de conductors de què parlem, seran els anomenats PTC *(positive temperature coefficient,* aquells que augmenten la resistivitat quan augmenta la temperatura) o NTC *(negative temperature coefficient)* aquells que es minven la resistivitat quan augmenta la temperatura), respectivament. Els primers, desenvolupats a la dècada de 1950 (una dècada més tard que els primers estudis sobre termistors NTC) es classifiquen segons tinguen estructura similar a la del titanat de bari ($BaTiO_3$) o a la del diamant, cas d'aquest últim del silici. El seu ús s'estengué al camp de la meteorologia en ser incorporat a radiosondes, alhora que foren emprats en la indústria i en projectes militars i espacials, vinculats estretament al treball en radiofreqüències. La principal dificultat en la fabricació d'aquests aparells resultà del control necessari de les impureses, premissa obligatòria per tal de garantir-ne la reproductibilitat. A més de ser molt útils per a controlar la temperatura, els termistors han destacat com un aparell versàtil amb innombrables aplicacions en l'enginyeria (Macklen 1979; Thomson 1955).

Avui dia el terme *termistor* es refereix a tot un conjunt de components electrònics, s'han incorporat nous aliatges als originals i s'ha pogut arribar a treballar en un rang de temperatures entre els –200 oC i els +1.000 oC. Els termistors presenten formes molt diverses, des de petites "gotes" de només 0,2 mm de diàmetre, discos i volanderes de diàmetre entre el 3 i els 25 mm, fins a vares de 12 mm de diàmetres i 40 mm de llarg (Hyde 1971).

De la mateixa manera, la presentació final dels termistors varia molt d'uns casos a uns altres. En general se solen protegir amb diversos tipus de materials i s'ubiquen a l'interior d'una capsa de plàstic o metall. Com a exemple, el termistor inventariat com a F-0365, fabricat per Yokogama Electric Works, que permet mesures de fins a 300 oC i està construït amb plàstic i vidre. La col·lecció d'instruments científics del Departament de Termodinàmica té, a més a més, diversos equips de termistors seriats. El F-0399, d'alumini, fusta i plàstic, és el de mides més reduïdes. Els aparells inventariats com a F-0397 i F-0398, tots dos fabricats per Transistek, són d'alumini i plàstic, mentre que els f-0401 i F-0402, són d'acer i alumini.

Piròmetres

La manufactura de piròmetres –terme encunyat originàriament per a aquells instruments que mesuren l'expansió o la contracció de sòlids causada per variacions de temperatura— es remunta al segle XVIII. No fou fins al 1782 que Josiah Wedgwood (1730-1795) construí un piròmetre amb el sentit que li donem avui dia, és a dir, un instrument per al mesurament d'altes temperatures. Aquest primer apartat, dissenyat per al control de forns, es basava en la progressiva contracció de l'argila quan es cou a cada vegada temperatures més altes. Quaranta anys més tard, Daniell va presentar un piròmetre capaç de llegir directament temperatures sobre una escala, mitjançant un indicador que es desplaçava per la elongació d'una barra de platí. Aquest anomenat "piròmetre d'expansió" era el primer d'aquests aparells que era capaç de proporcionar una lectura contínua i que no requeria l'atenció personal. Al mateix any, com hem indicat, Seebeck obrí les portes al desenvolupament de la termoelectricitat, després de descobrir que quan s'escalfava i s'augmentava la temperatura d'una unió de dos metalls es generava un corrent elèctric. El 1826, Antoine César Becquerel (1788-1878) va construir un piròmetre basat en aquest principi; si, com havia demostrat Seebeck, quan s'escalfava una unió de dos metalls diferents es generava una diferència de potencial, un indicador de senyal que taqués el circuit hauria de sofrir una desviació. La magnitud d'aquesta desviació depèn de la naturalesa dels metalls, de la resistència del circuit i de la sensibilitat de l'indicador. Però els problemes relacionats amb l'ús apropiat d'unions i de galvanòmetres no proporcionaren resultats satisfactoris. De fet, no va ser fins a l'arribada del mil·livoltímetre quan es produí una autèntica revolució en les tècniques de mesurament d'altes temperatures. La idea fou recuperada aleshores, seixanta anys més tard, per Henri Louis Le Châtelier (1850-1936).

El piròmetre de la col·lecció del Departament de Termodinàmica, inventariat com a F-0326, permet fer mesuraments de fins a 1.200 ^{o}C i emprar un termoparell "chromelalumel", nom amb què es coneix el termoparell format per aliatges de níquel-crom i de níquel-alumini. La combinació d'aquests dos aliatges permet usar el termoparell fins a temperatures de 1.100 ^{o}C de manera contínua i es pot treballar durant períodes curts fins als 1.300 ^{o}C.

Diversos tipus de piròmetres es conceberen i es desenvoluparen al llarg de tot el segle XIX. Una bona mostr

a d'això són el piròmetre de gas, introduït a la primera meitat del segle i usat fonamentalment per a calibrar altres piròmetres, el piròmetre calorimètric, simplificat per Siemens per a emprar-lo diàriament a les indústries, el piròmetre de resistència del mateix Siemens, per a ser emprat en forns, i el piròmetre òptic de Le Châtelier introduït a les acaballes de segle, extern a la font calorífica i que, per tant, permetia lectures a temperatures molt més elevades. El segle XX encara va contemplar un nou avenç; el piròmetre de radiació total, basat en la llei d'Stefan-Boltzmann. Totalment externs, el seu ús per a altes temperatures es revelà, amb el pas dels anys, enormement útil per a la indústria (Darling 1911; Griffiths 1926).