

Metody pomiaru temperatury termodynamicznej Redefinicja kelwina

Methods of the thermodynamic temperature measurement The kelvin redefinition

Marek Kozicki (Główny Urząd Miar)

W tym roku planowane jest przeprowadzenie redefinicji podstawowych jednostek miar układu SI, w tym kelwina, którego wartość uzależniona zostanie od stałej Boltzmanna. W tym celu konieczne było wyznaczenie wartości tej stałej z odpowiednią dokładnością. Celem referatu jest opisanie procesu redefinicji oraz konsekwencji, jakie ze sobą niesie, jak również przybliżenie metod pomiaru temperatury termodynamicznej, które musiały zostać rozwinięte dla wyznaczenia stałej Boltzmanna.

This year, it is planned to redefine four basic units of the SI system, including kelvin, the value of which will depend on the Boltzmann constant. For this purpose, it was necessary to determine the value of this constant with the appropriate accuracy. The aim of the paper is to describe the process of redefinition and the consequences that it brings, as well as the presentation of thermodynamic temperature measurement techniques that were developed to determine the Boltzmann constant.

Międzynarodowa skala temperatury z 1990 roku i obowiązująca definicja kelwina

Dokumentem obecnie opisującym zasady odtwarzania skali temperatury jest publikacja z 1990 roku dotycząca Międzynarodowej Skali Temperatury MST-90 (dla ultra niskich temperatur, poniżej 1 K, obowiązuje inna skala: Provisional Low Temperature Scale of 2000 – PLTS-2000) [1]. Jest w niej wyszczególniony szereg punktów stałych wybranych do realizacji tej skali. Są one uzyskiwane dzięki równowadze termodynamicznej w przemianach fazowych wybranych substancji. Każdemu z tych punktów przypisano wartość temperatury a priori, czyli bez niepewności pomiaru. Oprócz tego wyszczególnione są metody interpolacji, które powinny być stosowane w poszczególnych zakresach temperatur. W najpowszechniej stosowanym zakresie temperatur (od $-259,3467\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$) stosowana jest termometria rezystancyjna, w której wykorzystuje się zależność rezystancji platyny od temperatury. Przyrządami interpolacyjnymi są więc wzorcowe platynowe czujniki rezystancyjne SPRT, które umożliwiają odtwarzanie temperatur pomiędzy wartościami punktów stałych. Zależność rezystancji od temperatury nie została wyprowadzona z teorii, lecz wyznaczono ją empirycznie. Uwzględniając również sztywne przypisanie wartości temperatur do punktów stałych należy pamiętać o tym, że MST-90 nie odtwarza skali temperatury termodynamicznej (oznaczanej jako T), lecz jedynie

dość bliskie jej przybliżenie, które oznaczamy symbolem T_{90} . MST-90 określa jeszcze jedną bardzo ważną definicję, tj. definicję podstawowej jednostki miary temperatury, kelwin. Odnosi się ona do temperatury punktu potrójnego wody, której wartość $273,16\text{ K}$ również określono a priori. Obecne brzmienie definicji jest następujące: „kelwin jest $1/273,16$ częścią temperatury termodynamicznej punktu potrójnego wody”.

Wartość kelwina jest odniesiona do właściwości konkretnej substancji. Idea takiego podejścia wydaje się słuszna, ponieważ wykorzystujemy naturalne zjawisko występujące w przyrodzie, będące niezmiennie w miejscu i w czasie. Punkt potrójny wody (stan równowagi termodynamicznej trzech faz skupienia: wody, lodu oraz pary wodnej) ma też dobrą odtwarzalność, jak pokazują porównania międzynarodowe, około $30\text{ }\mu\text{K}$. Taka definicja ma jeszcze jedną ważną zaletę, bowiem na jej podstawie praktyczne odtworzenie jednostki jest stosunkowo proste, gdyż wystarczy łatwa do wykonania komórka punktu potrójnego wody.

Nowa definicja kelwina i warunki jej przyjęcia

Jednak obecnie obowiązująca definicja jest również źródłem pewnych problemów. Przede wszystkim żaden pomiar temperatury nie może być bardziej dokładny niż niepewność, z jaką temperatura punktu potrójnego wody może być odtworzona. Sama woda, która zostanie użyta,



musi także spełniać pewne warunki. Po pierwsze, musi być idealnie czysta, bez jakichkolwiek zanieczyszczeń innymi związkami czy pierwiastkami. Zanieczyszczenia powodują bowiem, że temperatura punktu stałego różni się od wartości nominalnej. Po drugie, nawet na czystą chemicznie wodę składać się mogą różne izotopy wodoru i tlenu. W zależności od stężeń izotopologów (cząsteczek wody o różnym składzie izotopowym), temperatura punktu potrójnego wody różni się. Dlatego w 2005 roku Międzynarodowy Komitet Miar przyjął rekomendację, zgodnie z którą tylko woda idealnie zgodna pod względem składu izotopowego ze standardem Vienna Standard Mean Oceans Water (VSMOW) ma temperaturę punktu potrójnego równą 273,16 K. Oczywiście, każda próbka wody w pewnym stopniu różni się od przyjętego standardu. Wartość odtwarzana jednostki temperatury zależy zatem od użytego egzemplarza komórki wody, wobec tego obecna definicja nie zapewnia stałości wartości kelwina.

W 2005 roku Międzynarodowy Komitet Miar przyjął również rekomendację w sprawie rozpoczęcia prac nad redefinicją czterech podstawowych jednostek układu miar SI (kilograma, ampera, mola i kelwina) w odniesieniu do wartości stałych fizycznych. Planowana redefinicja kelwina zakłada rezygnację z posługiwania się punktem potrójnym wody, wartość tej jednostki będzie oparta o stałą Boltzmanna. Główną zaletą takiego rozwiązania jest oczywiście potrzeba uniezależnienia jednostek podstawowych od zjawisk fizycznych, zachodzących w wybranych substancjach. Pozwoli to na uwolnienie kelwina od definicyjnej niepewności, którą posiada obecnie za sprawą punktu potrójnego wody.

Przyjęte brzmienie nowej definicji kelwina jest następujące [2]:

“The kelvin, symbol K, is the SI unit of thermodynamic temperature. It is defined by taking the fixed numerical value of the Boltzmann constant k to be 1.380649×10^{-23} when expressed in the unit J K^{-1} , which is equal to $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2} \text{K}^{-1}$, where the kilogram, metre and second are defined in terms of h , c and $\Delta\nu_{\text{Cs}}$ ”.

Jednakże, aby wprowadzić nową definicję kelwina, najpierw trzeba wyznaczyć wartość stałej Boltzmanna. Do tego celu stosuje się metody pomiaru temperatury termodynamicznej. W odróżnieniu od np. termometrii rezystancyjnej, metody te mają swoje źródło u podstaw termodynamiki (np. kinetyczno-molekularna teoria gazów czy równania stanu). We wzorach fizycznych temperatura często występuje w towarzystwie stałej Boltzmanna k , na przykład we wzorze opisującym zależność między średnią energią kinetyczną cząsteczek a temperaturą. Używając metod pomiaru temperatury termodynamicznej w dokładnie określonym punkcie temperatury możemy zmierzyć wartość stałej Boltzmanna. Oczywiście, temperatura podczas eksperymentu będzie ustalona w zgodności do

MST-90. Dzięki temu zapewniona zostanie spójność nowej definicji ze starą. Punkt potrójny wody nadal będzie wynosił 273,16 K, lecz wartość ta będzie obciążona niepewnością, z którą wyznaczono stałą Boltzmanna. Aby ta niepewność była wystarczająco mała, Komitet Doradczy CIPM ds. Termometrii przyjął w 2014 roku rekomendację definiującą warunki przyjęcia nowej wartości:

- niepewność standardowa względna wyznaczenia wartości k jest mniejsza niż 10^{-6} ,
- wyznaczenie k jest oparte o przynajmniej dwie zupełnie różne metody oraz przynajmniej jeden wynik osiągnięty każdą z tych metod musi być mniejszy niż $3 \cdot 10^{-6}$.

Wyznaczenie wartości stałej Boltzmanna i techniki pomiaru temperatury termodynamicznej

Obecnie istnieje kilka metod pomiaru temperatury termodynamicznej. W dalszej części pracy zostaną przedstawione cztery z nich, które zostały szczególnie rozwinięte w ostatnich latach w kontekście pomiaru wartości stałej Boltzmanna.

Termometria akustyczna

Jak dotychczas, na najlepszą dokładność pomiaru pozwalają termometry gazowe akustyczne AGT (Acoustic gas thermometers). Wykorzystują one wynikającą z teorii kinetyczno-molekularnej gazów zależność prędkości rozchodzenia się dźwięku w gazie od temperatury [3], zgodnie z równaniem:

$$v^2 = \frac{\gamma RT}{M} \quad (1)$$

gdzie: M – masa molowa gazu, $R = N_A k$ – stała gazowa, γ – stosunek ciepła właściwego gazu przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości (dla gazu jednoatomowego $\gamma = 5/3$), T – temperatura, N_A – liczba Avogadra.

Powyższe równanie jest prawdziwe dla gazu doskonałego, który jest modelem matematycznym opisującym zachowanie gazów rzeczywistych w granicy $p \rightarrow 0$. Dlatego też pomiary wykonywane są przy kilku wartościach ciśnienia gazu w rezonatorze, a następnie wyniki ekstrapolowane do ciśnienia zerowego.

Badany gaz (najczęściej hel lub argon) zamyka się w specjalnym rezonatorze, w którym wymusza się fale dźwiękowe i poszukuje się takiej częstotliwości dźwięku, dla której występuje rezonans. Oprócz częstotliwości fali w rezonansie, do wyznaczenia prędkości dźwięku potrzebna jest również droga, jaką przebywa. Niezbędny jest

więc również pomiar wymiarów rezonatora, który osiąga się poprzez rezonans elektromagnetyczny w zakresie częstotliwości mikrofalowych. Ze względu na konieczność połączenia rezonansu dźwięku oraz fal elektromagnetycznych quasi-sferyczny kształt rezonatora jest optymalny.

Termometria akustyczna przyniosła najdokładniejsze oszacowanie stałej Boltzmanna. W 2017 roku zespół naukowców z LNE-CNAM (Francja) przedstawił wyniki swoich badań, w wyniku których otrzymano wartość $k = 1,380\,648\,78 \cdot 10^{-23}$ J/K, ze standardową niepewnością względną $6 \cdot 10^{-7}$.

Termometria stałej dielektrycznej

Inną metodę pomiaru wykorzystują termometry DCGT (Dielectric constant gas thermometers). Technika ta jest rozwijana, z największymi sukcesami, przez naukowców z PTB (Niemcy). Idea pomiaru polega na zastąpieniu gęstości w równaniu stanu gazu idealnego:

$$pV = nRT \Rightarrow p = kT \frac{\rho}{m_c} \quad (2)$$

przez przenikalność elektryczną poprzez wykorzystanie równania Clausiusa-Mosottiego [3], które określa wpływ polaryzowalności substancji na jej przenikalność elektryczną, wskutek czego otrzymujemy równanie [1]:

$$\varepsilon = \frac{\alpha_0 p}{kT} + \varepsilon_0 \quad (3)$$

gdzie: p – ciśnienie gazu, V – objętość, n – ilość gazu w molach, k – stała Boltzmanna, ρ – gęstość, m_c – masa cząsteczki gazu, ε_0 – przenikalność elektryczna próżni, α_0 – polaryzowalność.

Jak wynika z powyższego równania, można wykonać pomiar przenikalności elektrycznej gazu do wyznaczenia temperatury termodynamicznej, bądź stałej Boltzmanna, o ile znamy wartość temperatury. Tak więc, elementem termoczułym jest w tym przypadku kondensator, w którym dielektrykiem jest gaz utrzymywany pod dokładnie kontrolowanym ciśnieniem. Oczywiście również w tym przypadku stosuje się ekstrapolację do ciśnienia zerowego. Taki pomiar jest jednak możliwy tylko wtedy, kiedy znamy wartość polaryzowalności tego gazu z wystarczającą dokładnością. Obecnie warunek ten spełnia wyłącznie hel, dlatego jest on jedynym gazem stosowanym w pomiarach tą techniką [4]. Jednak jego polaryzowalność jest bardzo mała, wskutek czego pomiary należy przeprowadzać przy dużych ciśnieniach (do 7 MPa), aby uzyskać odpowiednią rozdzielczość. W rezultacie materiał, z którego zbudowany jest kondensator, ulega odkształceniom, co ma negatywny wpływ na dokładność pomiaru. Dlatego do budowy kondensatora został

wykorzystany węgiel wolframu, który jest w większym stopniu odporny na działanie ciśnienia.

Najdokładniejszy, jak dotychczas, pomiar wartości k , dzięki tej metodzie, został wykonany przez zespół z PTB. Otrzymano wartość $k = 1,380\,6482 \cdot 10^{-23}$ J/K, ze standardową niepewnością względną $19 \cdot 10^{-7}$.

Termometria szumowa

Kolejnym rodzajem przyrządów do pomiaru temperatury termodynamicznej są termometry szumowe JNT (Johnson noise thermometers). Wykorzystują one zjawisko tzw. szumu termicznego występującego w opornikach. Jest to zakłócenie sygnału elektrycznego spowodowane oddziaływaniem elektronów swobodnych z jonami w sieci krystalicznej przewodnika. Zjawisko to opisuje wzór Johnsona-Nyquista:

$$\bar{U}^2 = 4kTR\Delta f \quad (4)$$

gdzie: \bar{U}^2 – średniokwadratowe napięcie szumu termicznego, Δf – pasmo częstotliwości szumu, R – rezystancja opornika.

Elementem czułym na temperaturę jest w tym przypadku rezystor generujący szum termiczny, którego poziom trzeba zmierzyć. Jednak konstrukcja takich przyrządów stwarza spore trudności. Podstawowym problemem jest konieczność wyeliminowania szumu powstającego w innych elementach elektronicznych układu pomiarowego (połączeniach, wzmacniaczach, itp.) oraz zapewnienie stałości pasma. Sporą niedogodnością jest również konieczność stosowania długiego czasu pomiaru, z uwagi na statystyczną naturę wielkości mierzonej [3].

Powyższe problemy stoją na przeszkodzie w uzyskaniu niepewności pomiaru zbliżonych do metody AGT. Najlepsze oszacowanie stałej Boltzmanna uzyskano w NIM (Chiny). Otrzymano wartość $k = 1,380\,6497 \cdot 10^{-23}$ J/K, ze standardową niepewnością względną $27 \cdot 10^{-7}$.

Termometria dopplerowska

Ostatnią z opisywanych tu technik pomiarowych jest termometria dopplerowska DBT (Doppler broadening thermometry). Punktem wyjścia w jej przypadku jest teoria kinetyczna gazów. Przez próbkę gazu (najczęściej amoniaku, pary wodnej lub dwutlenku węgla), zamkniętego w tzw. komórce absorpcyjnej, jest przepuszczana wiązka lasera. Wskutek absorpcji fotonów przez poruszające się w różnych kierunkach cząsteczki gazu powstaje linia absorpcyjna, której szerokość widmowa ulega poszerzeniu. Jego wartość jest zależna od średniej prędkości molekuli, a więc także od temperatury [3]:



$$\Delta v_D = \sqrt{\frac{2kT}{m_e c_0^2}} v_0 \quad (5)$$

gdzie: Δv_D – poszerzenie spektralne, v_0 – częstotliwość nominalna, c_0 – prędkość światła w próżni.

Pomiar wartości stałej Boltzmanna jest więc dokonywany poprzez umieszczenie komórki absorpcyjnej w stałej temperaturze, a następnie analizie spektroskopowej widma wiązki. Podobnie, jak w innych technikach wykorzystujących model gazu doskonałego, stosuje się ekstrapolację do ciśnienia zerowego. Zaletą tej techniki jest brak wpływu czystości i składu izotopowego gazu na pomiar, ponieważ jest on dokonywany w wąskim przedziale pasma. Kluczową rolę odgrywa tu prawidłowa analiza sygnału, identyfikacja efektów pobocznych, filtrowanie, itp.

Pomimo dużego postępu dokonanego w doskonaleniu tej metody wydaje się, że uzyskanie niepewności względnej poniżej 10 ppm nie jest możliwe w najbliższych latach. Najlepszym osiągniętym dotychczas oszacowaniem stałej Boltzmanna tą techniką szczyci się Uniwersytet w Neapolu, który osiągnął wynik $k = 1,380\,631 \cdot 10^{-23}$ J/K, ze standardową niepewnością względną $24 \cdot 10^{-6}$. Niepewność tego oszacowania jest zbyt duża, aby spełnić wymagania CCT.

Wpływ redefinicji kelwina na przyszłość termometrii

Jak wynika z przedstawionych wyników, udało się zmierzyć wartość stałej Boltzmanna ze spełnieniem warunków CCT. Najlepszą niepewność uzyskano dzięki technice AGT, a uzyskany wynik został potwierdzony dzięki metodom DCGT oraz JNT. W 2017 roku Komitet Danych dla Nauki i Techniki (CODATA) ustanowił więc nową wartość tej stałej, która wynosi $k = 1,380\,649\,03 \cdot 10^{-23}$ J/K, ze standardową niepewnością względną $3,7 \cdot 10^{-7}$. Wartość ta jest średnią ważoną z wszystkich wyników spełniających wymagania CCT, uzyskanych za pomocą powyżej opisanych technik pomiarowych. To otworzyło drogę dla redefinicji kelwina. Dla jej potrzeb użyta zostanie wartość $k = 1,380\,649 \cdot 10^{-23}$ J/K, która będzie przyjęta bez niepewności [5], a niepewność jej wyznaczenia zostanie przeniesiona na punkt potrójny wody.

Najważniejszą korzyścią, jaką przynosi redefinicja kelwina, jest danie podstaw pod dalszy rozwój termometrii. Dzięki niezależności jednostki od punktu stałego staje się możliwy rozwój nowych, dokładnych metod pomiaru

temperatury, szczególnie w zakresie temperatur bardzo niskich i bardzo wysokich. W tych zakresach, w konsekwencji obowiązywania wciąż aktualnej definicji, duże znaczenie odgrywa propagacja niepewności odtworzenia punktu potrójnego wody. Nowa definicja likwiduje ten problem.

Jednakże, redefinicja kelwina nie wprowadza żadnych natychmiastowych zmian do sposobu realizacji skali temperatury. Międzynarodowa Skala Temperatury z 1990 roku, jak również PLTS-2000, nadal będą głównym źródłem spójności pomiarowej. Charakteryzują się one dobrą odtwarzalnością, a ich realizacja jest łatwiejsza niż jakiegokolwiek innej z termodynamicznych technik pomiarowych. Wskutek redefinicji punkt potrójny wody utraci swój dotychczasowy status, lecz pozostanie jednym z punktów stałych skali MST-90, która pozostanie w użyciu. Zostaną jednak udostępnione wartości $T - T_{90}$ oraz $T - T_{2000}$, dzięki którym umożliwiona zostanie konwersja ze skali definiowanych na temperaturę termodynamiczną.

W dłuższej perspektywie czasowej, w miarę rozwoju nowych technologii pomiarowych, metody pomiaru temperatury termodynamicznej staną się coraz bardziej przystępne i szerzej stosowane. Będą one stopniowo wypierać skalę MST-90, w pierwszej kolejności zapewne w zakresie temperatur skrajnych, tj. poniżej 1 K oraz powyżej 1300 K. Istnieją bowiem nowe techniki pomiarowe, które wkrótce zapewnią podobną dokładność do skali definiowanych. Być może w dalszej przyszłości pojawi się potrzeba zastąpienia MST-90 i PLTS-2000 nową skalą.

Literatura

- [1] BIPM: Supplementary Information for The International Temperature Scale of 1990.
- [2] Machin G., The kelvin redefined. *Measurements Science and Technology*, vol. 29 (2018), s. 022001.
- [3] Fischer J., Low uncertainty determinations and the kelvin redefinition. *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 373 (2016).
- [4] Fischer J., Progress towards a new definition of the kelvin. *Metrologia*, vol. 52 (2015), s. S364-S375.
- [5] Newell D. B. i in., The CODATA 2017 values of h , e , k , and N_A for the revision of the SI. *Metrologia*, vol. 55 (2017), s. L13-L16.

Artykuł jest tekstem referatu (z drobnymi zmianami redakcyjnymi), przedstawionego na XIII konferencji naukowo-technicznej PPM'18, która odbyła się w dniach od 4 do 6 czerwca 2018 roku w Szczyrku.