

# REDEFINIREA UNITĂȚII DE TEMPERATURĂ PRIN DETERMINAREA CONSTANTEI BOLTZMANN

*Dumitru Marius NEAGU*

INSTITUTUL NAȚIONAL DE METROLOGIE

**Rezumat.** În prezent, unitatea de măsură a temperaturii, kelvinul, este definită pe baza unei proprietăți de material. Se intenționează să se procedeze în același mod ca și la definirea altor unități : să se definească unitatea printr-o relație cu o constantă fundamentală și să se stabilească valoarea acestei constante. Pentru unitatea kelvin, constanta corespunzătoare este constanta Boltzmann, deoarece temperatura apare totdeauna în expresia energiei termice  $kT$  din legile fundamentale ale fizicii termodinamice. În acest scop,  $k$  trebuie determinată cu o incertitudine sensibil mai mică decât cea cu care este determinată în prezent. Pentru a se asigura că o astfel de redefinire a unității va menține incertitudinea relativă de aproximativ  $3 \cdot 10^{-7}$  atinsă pentru realizarea unității de temperatură în prezent, constanta Boltzmann trebuie cunoscută cu o incertitudine apropiată. Incertitudinea relativă standard care poate fi realizată în prezent pentru determinarea constantei Boltzmann trebuie redusă, într-o prima etapă de la  $15 \cdot 10^{-6}$  la  $2 \cdot 10^{-6}$  și cu un ordin de mărime, în etapa a doua.

**Cuvinte cheie:** unitatea de măsură a temperaturii kelvin, constanta Boltzmann, incertitudine standard relativă

**Abstract.** The present definition of the kelvin links the unit of temperature with a material property. It would be advantageous to proceed in the same way as with other units: to relate the unit to a fundamental constant and fix the value of this constant. For the kelvin, the corresponding constant is the Boltzmann constant,  $k$ , because temperature always appears as "thermal energy"  $kT$  in fundamental laws of physics. For this purpose,  $k$  must first be determined with distinctly lower uncertainty than presently possible. To ensure that such a redefinition would maintain the relative uncertainty of about  $3 \cdot 10^{-7}$  currently achieved for the realization of the temperature unit, the Boltzmann constant must be known with similar accuracy. The relative standard uncertainty which can be achieved today in determining the Boltzmann constant must be reduced from  $15 \cdot 10^{-6}$  to  $2 \cdot 10^{-6}$  in a first step and by another order of magnitude in a second step.

**KeyWords:** unit of temperature kelvin, Boltzmann constant, relative standard uncertainty

## 1. INTRODUCERE

Unitatea de măsură a temperaturii termodinamice, kelvin, este definită în prezent prin temperatura punctului triplu al apei. Astfel, unitatea kelvin este dependentă de o proprietate de material.

Definirea unității de temperatură kelvin pe baza unei proprietati de material (punctul triplu al apei) nu este satisfăcătoare întrucât s-au semnalat modificări imprezvizibile în spațiu și timp ale caracteristicilor acestei substanțe speciale, conducând la fluctuații ale temperaturii punctului triplu.

Tendința actuală este să se definească unitatea de măsură a temperaturii termodinamice printr-o relație cu o constantă fundamentală (constantă Boltzmann) și să se stabilească valoarea acestei constante.

Se poate redefini unitatea kelvin ca diferența de temperatură rezultată prin modificarea energiei interne cu  $20\,709\,755$  J pentru un gaz ideal cu  $1030$  de particule punctiforme fără grade de libertate [1].

În principiu, constanta Boltzmann poate fi determinată cu ajutorul oricarui termometru etalon primar prin măsurarea energiei  $kT$  la o temperatură cunoscută (ideal, la punctul triplu al apei). Valoarea actuală a lui  $k$  a fost determinată la NIST cu

ajutorul unui termometru acustic cu gaz prin măsurarea vitezei sunetului într-un gaz. Valoarea CODATA a lui  $k$  este bazată pe acest termometru și are valoarea:

$$k = 1,380\,650\,3 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

cu cea mai mică incertitudine standard cunoscută până acum la punctul triplu al apei

$$u = 2,4 \times 10^{-29} \text{ J/K}$$

Institutul PTB din Germania a construit o altă variantă a termometrului cu gaz, termometrul cu gaz cu constantă dielectrică care funcționează cu heliu, cu perspective în reducerea substanțială a incertitudinii, datorită faptului că polarizabilitatea atomului de heliu poate fi calculată foarte exact cu ajutorul mecanicii cuantice.

Termometria zgomotului are un rol important în stabilirea Scării Provizorii de Temperatură Joasă (Provisional Low Temperature Scale, PLTS-2000). Cu ajutorul etalonului de tensiune Josephson, termometria zgomotului poate fi dezvoltată pentru determinarea constantei Boltzmann la temperaturi ridicate.

Tabelul 1. Unități fundamentale ale SI, incertitudini de realizare (ordin de mărime) și constantele fundamentale de care sunt legate

Unitate fundamentală	An de definire	Incertitudine relativă de realizare	Constanta fundamentală de legătură prin definiție	Constanta fundamentală de legătură estimată
Kilogram	1889	$10^{-8}$		$N_A, h, m_{Au}, \Phi_0$
Amper	1948	$10^{-7}$		$e$
Secunda	1967	$10^{-14}$	$^{133}\text{Cs}$	
Kelvin	1967	$10^{-7}$		$k$
Mol	1971	$10^{-7}$		$N_A$
Cândela	1979	$10^{-4}$		
Metru	1983	$10^{-11}$	$c_0$	

Măsurarea radiației spectrale, pe baza legii radiației a lui Planck, chiar dacă nu poate atinge incertitudini mici comparabile, poate ajuta la redefinirea kelvinului pe baza constantei Boltzmann. Măsurarea radiației spectrale este considerată singura metodă de diseminare a scării de temperatură bazată pe noua definiție, în special la temperaturi mari. Un alt termometru etalon primar utilizat pentru determinarea constantei  $k$  este bazat pe legea Stefan-Boltzmann și măsoară radiația totală fără a ține seama de spectrul radiației.

## 2. UNITĂȚI ȘI CONSTANTE FUNDAMENTALE

Tendința actuală este de a se înlocui artefactele și prototipurile folosite la definirea unităților și de a se redefini unitățile prin relații cu constantele fundamentale considerate invariante în timp și spațiu.

Tabelul 1 arată că relația dintre unități și constantele fundamentale a fost deja stabilită în definirea secunde și a metrului prin tranziția hiperfină a izotopului  $^{133}\text{Cs}$  și a vitezei luminii în vid  $c_0$  [1]. Prin fixarea constantelor Josephson și von Klitzing,  $K_J$  și respectiv,  $K_K$ , amperul poate fi definit pe baza legii lui Ohm. Pentru a se asigura trasabilitatea la sarcina elementară a electronului,  $e$ , au fost făcute mai multe experimente care se bazează pe efectele cuantice la nivel microscopic [3] (de exemplu efectul de tunel al electronului singular sau transportul undelor de suprafață).

Candela este strâns legată de măsurarea puterii în condiții geometrice și spectrale speciale și deci, în final, se bazează pe măsurări electrice și mecanice.

Pentru înlocuirea kilogramul prototip au fost depuse eforturi substanțiale pentru fixarea valorii numărului lui Avogadro  $N_A$ , al constantei lui Planck  $h$ , a unității de masă atomică  $m_{Au}$  și a fluxului magnetic cuantic  $\Phi_0$ .

Definirea unității de temperatură kelvin pe baza unei proprietăți de material (punctul triplu al apei) nu este mușumitoare întrucât s-au semnalat

modificări imprevizibile în spațiu și timp ale caracteristicilor acestei substanțe speciale, conducând la fluctuații ale temperaturii punctului triplu. Această situație a fost evidențiată de cele 2 comparații recente ale celulelor de punct triplu al apei. În timpul comparației EUROMET [3] numai jumătate din cele 27 celule investigate au avut o deviație față de celula martor de  $\pm 50 \mu\text{K}$  (incertitudine relativă  $\pm 1,8 \cdot 10^{-7}$ ). Două dintre ele au avut o deviație mai mare de  $200 \mu\text{K}$  și nu au fost incluse în analiza rezultatelor. Un alt studiu efectuat de NRC – Canada pentru alte 27 celule diferite [4] a raportat un drift pe termen lung de  $4 \mu\text{K}$  pe an, explicat prin migrația atomilor de siliciu din pereții de sticlă ai celulelor. Nouă celule au fost excluse datorită unor comportării stranii (instabilități inexplicabile) sau a prezentei aerului în interiorul lor. Influență compoziției izotopice a apei a fost stabilită la cel puțin  $10 \mu\text{K}$  [5]. Astfel, deși incertitudinea relativă de materializare a unității kelvin este destul de mică ( $3 \cdot 10^{-7}$ ), trasabilitatea unității kelvin la măsurarea energiei termice  $kT$ , bazată pe valoarea constantei Boltzmann, stabilită cu o incertitudine corespunzătoare, va fi considerată o îmbunătățire a definiției unității de temperatură kelvin.

Tabelul 2. Incertitudinile relative de determinare a constantei Boltzmann realizate în prezent și posibilitatea reducerii lor pe termen mediu (~ 5 ani) utilizând diferite metode ale termometriei primare

Metoda	Prezent	Viitor
Termometria cu gaz acustică	2 ppm	1 ppm
Termometria cu gaz cu constanta dielectrică	15 ppm	2 ppm
Termometria de radiație totală	32 ppm	5 ppm
Termometria de radiație spectrală		50 ppm
Termometria de zgomot Johnson		10 ppm
Rezonator cu cavitate cvasi-sferică	40 ppm	10 ppm
Termometria cu gaz cu indice refractiv	300 ppm	30 ppm

În tabelul 2 sunt evidențiate toate metodele termometriei primare care pot fi folosite pentru de-

terminarea constantei Boltzmann. Există posibilitatea ca în următorii 5 ani să se determine această constantă cu o incertitudine relativă de circa 1 ppm în cazul termometriei acustice cu gaz (AGT) și de 2 ppm în cazul termometriei cu gaz cu constantă dielectrică.

### 3. TERMOMETRIA CU GAZ

Termometria cu gaz se bazează pe 3 metode diferite: termometria cu gaz la volum constant (CVGT), termometria acustică cu gaz (AGT) și termometria cu gaz cu constantă dielectrică (DCGT). Toate metodele au fost utilizate pentru determinarea constantei Boltzmann la punctul triplu al apei.

Aceste metode se bazează pe diferite relații simple între proprietatea unui gaz ideal și temperatura termodinamică  $T$  (figura 1). Metodele AGT și DCGT se bazează pe variația cu temperatură  $T$  a unei proprietăți a gazului (viteza sunetului  $c$  și, respectiv, constanta dielectrică  $\varepsilon$ ), în timp ce CVGT necesită cunoașterea numărului de moli din gazul prezent în volumul analizat.

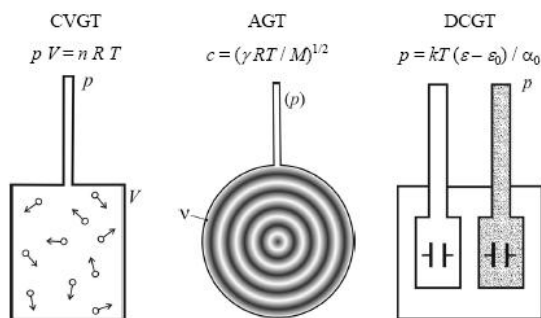


Fig.1. Principiile metodelor CVGT, AGT și DCGT.

#### 3.1. Termometria cu gaz la volum constant (CVGT)

CVGT [2, 6-8] se bazează pe ecuația de stare a gazului ideal (fig.1). Considerând practic dificilă determinarea numărului de moli de gaz, toate experimentele CVGT au fost efectuate prin determinarea cantității de gaz utilizând un volum de referință la o temperatură cunoscută, măsurând presiunea. S-au stabilit trei factori de influență semnificativi: absorbția gazului, măsurarea volumului rezervorului, dilatarea rezervorului la presiune. Cea mai mică incertitudine relativă standard de determinare a constantei Boltzmann cu ajutorul metodei CVGT este în prezent de 10 ppm.

#### 3.2 Termometria acustică cu gaz (AGT)

AGT se bazează pe relația dintre viteza sunetului în gaz,  $c$ , și temperatura termodinamică a gazului,  $T$ . Relația pentru un gaz ideal este:

$$c^2 = \gamma RT / M \quad (1)$$

unde  $c$  este viteza sunetului în gaz (argon sau heliu),  $\gamma$  este raportul căldurilor specifice (izocoră și izobară),  $R$  este constanta molară a gazului și  $M$  este masa molară a gazului.

Sunt utilizate 2 metode pentru măsurarea vitezei sunetului [2, 10]. Prima metodă, mai veche, folosește un interferometru acustic cilindric cu frecvență fixă și cale variabilă. În prezent se utilizează a doua metodă cu un rezonator sferic cu frecvență variabilă și cale fixă.

Viteza este măsurată în rezonatorul acustic sferic, o cavitate care rezonază când este excitată de sunet la o frecvență cunoscută cu exactitate. Prin măsurarea vitezei sunetului  $c$  la temperatura punctului triplu al apei,  $T_{tp}$ , iar apoi la o altă temperatură  $T_x$ , aceasta poate fi determinată din raportul vitezelor, deoarece:

$$\frac{c_x^2}{c_{tp}^2} = \frac{T_x}{T_{tp}} \quad (2)$$

Astfel, dacă  $\gamma$  și  $M$  sunt cunoscute mai exact, atunci produsul  $RT$  poate fi dedus cu exactitate bună. În acest mod se propune determinarea constantei molare a gazului  $R$ , deci, implicit, a constantei Boltzmann,  $k$ , din măsurările făcute la punctul triplu al apei. Determinarea constantei Boltzmann cu ajutorul AGT se bazează pe relația:

$$k = \frac{Mu^2}{N_A \gamma_0 T_{tp}} \quad (3)$$

care este valabilă pentru un gaz ideal,  $u_0$  fiind viteza sunetului la frecvența zero și presiunea limită zero. Avantajele AGT constau în influența secundară (de ordinul 2) a măsurărilor de presiune și în influența foarte mică a deformării aparatului aflat sub presiune.

Incertitudinea standard relativă [11] a fost estimată la  $1,8 \cdot 10^{-6}$ . Deși conceptual metoda AGT de determinare a constantei Boltzmann este destul de simplă au fost întâmpinate foarte multe dificultăți în realizarea acestui proiect, printre care: proiectarea și fabricarea unei cavități speciale cu toleranțe foarte mici, stabilizarea foarte bună a temperaturii, determinarea razei cavității (pentru a obține viteza din frecvența de rezonanță) și a dilatării termice, determinarea purității și a compoziției izotopice a gazului și măsurarea presiunii sale, etc.

Componentele principale ale incertitudinii de determinare a constantei Boltzmann prin metoda AGT derivă din necesitatea realizării punctului triplu al apei, extrapolarea la presiune zero și determinarea volumului cavității rezonatoare. Valorile estimate ale acestor componente sunt: determinarea dimensiunilor rezonatorului sferic – 0,39 ppm, trasabilitatea la punctul triplu al apei – 0,36 ppm, masa moleculară a gazului de lucru (argon) – 0,42 ppm și corecțiile pentru frecvența zero și pentru presiune limită zero – 0,69 ppm. Utilizarea heliului în locul argonului este recomandabilă din cauza numărului mai mic al parametrilor expansiunii viriale și al incertitudinii neglijabile pentru masa moleculară. Cel mai nou proiect în domeniu utilizează rezonatori cvasi-sferici care au avantajele rezonatorilor sferici, simplificându-se modul de determinare al dilatării cavității rezonante prin folosirea rezonanței cu microunde.



Fig. 2. Rezonatorul acustic sferic utilizat de AGT la NIST (SUA)[10]

### 3.3. Termometria gazului cu constantă dielectrică (DCGT)

Ideea de bază a DCGT este să se înlocuiască densitatea din ecuația de stare a gazului prin constanta dielectrică a sa. Determinarea constantei Boltzmann se bazează pe relația:

$$k = \frac{\alpha_0}{\varepsilon - \varepsilon_0} \frac{p}{T_{tp}} = \frac{R}{A_\varepsilon} \frac{\alpha_0}{3\varepsilon_0} \quad (4)$$

unde  $R$  este constanta molară a gazului,  $A_\varepsilon$  polarizabilitatea molară,  $\alpha_0$  este polarizabilitatea

dipolului electric static al particulelor de gaz,  $\varepsilon_0$  constanta electrică a vidului.

Polarizabilitatea dipolului electric static al particulelor de gaz  $\alpha_0$  este cunoscută cu o incertitudine relativă sub 1 ppm pentru heliu [6]. Raportul  $R/A_\varepsilon$  poate fi determinat prin extrapolarea izotermei, măsurate la punctul triplu al apei, la presiune zero [7]. Deoarece susceptibilitatea dielectrică  $\chi = \varepsilon/\varepsilon_0 - 1$  a heliului este foarte mică ( $7 \cdot 10^{-5}$  la 0,1 MPa și la 273,16 K), nu este posibilă măsurarea directă a constantei dielectrice a gazului,  $\varepsilon$ . Aceasta se determină prin măsurarea variației relative  $(C(p) - C(0))/C(0)$  a capacității  $C$  a unui condensator care se afla în gaz la presiunea  $p$  măsurată. Este dificil de stabilit această variație relativă a capacității deoarece condensatorul se deformează la presiune.

Incetitudinile relative standard estimate de laboratorul din PTB [7] pentru aceste trei componente sunt de 3 ppm, 5 ppm și, respectiv 13 ppm.



Fig. 3. Sistemul CVGT la PTB [7]

## 4. CONCLUZII

Pentru redefinirea unității de măsură a temperaturii termodinamice, kelvin, s-au experimentat 7 metode de determinare a constantei Boltzmann, obținându-se incertitudini standard relative în domeniul (2...300) ppm. Două metode au posibilitatea unei reduceri substanțiale a incertitudinii de determinare a constantei Boltzmann, având în vedere incertitudinile estimate specificate mai sus. Acestea sunt termometria acustică cu gaz și termometria cu gaz cu constantă dielectrică. Astfel, o valoare cât mai exactă a constantei Boltzmann propuse pentru redefinirea unității de temperatură kelvin va fi determinată prin aceste două metode fundamentale diferite și confirmată prin alte (termometria de

radiație – metode optice) măsurări cu incertitudini mai mari. În final, o nouă definiție a unității kelvin poate fi propusă ca: “Kelvinul este diferența de temperatură care rezultă din modificarea energiei termice  $kT$  cu  $1,380\ 65X\ X \cdot 10^{-23}$  Jouli”.

Pentru stabilirea metodei de referință utilizate în laboratoarele naționale pentru determinarea constantei Boltzmann, cercetările vor continua, având ca obiectiv reducerea incertitudinii standard la 1 ppm pe termen scurt, iar pe termen mediu la 0,1 ppm.

## BIBLIOGRAFIE

- [1]. Quinn T. J., *Metrologia* **31**, 1994/95, pp. 515–527,
- [2]. Quinn T. J., *Temperature*, 2nd ed., London, Academic Press Ltd., 1990,
- [3]. Renaot E., Elgourdou M., Bonnier G., *Metrologia* **37**, 2000, pp. 693–699,
- [4]. Hill K. D., *Metrologia* **38**, 2001, pp. 79–82,
- [5]. White D. R., Dransfield T. D., Strouse G. F., Tew W. L., Rusby R. L., Gray J., “Effects of Heavy Hydrogen and Oxygen on the Triple-Point of Water”, *Proceedings of TEMPERATURE: Its Measurement and Control in Science and Industry (TMCSI)*, Vol. 7, Chicago, edited by Ripple D. C., 2003, pp. 221–226,
- [6]. Pavese F., Molinar G., *Modern Gas-Based Temperature and Pressure Measurements*, New York and London, Plenum Press, 1992,
- [7]. B. Fellmuth, J. Fischer, C. Gaiser, N. Haft. “Dielectric-constant gas thermometry and determination of the Boltzmann constant”, *Proceedings of TEMPMEKO 2004, 9th International Symposium on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science*,
- [8]. Schooley J. F., Edsinger R. E., “Thermodynamic gas thermometry in the range 230 °C to 660 °C”, *TMCSI*, Vol. 6, Toronto, edited by Schooley J. F., 1992, pp. 27–30,
- [9]. Colclough A. R., “Gas constant, X-ray interferometry, nuclidic masses, other constants, and uncertainty assignments”, *Precision Measurement and Fundamental Constants II, NBS Special Publication 617*, edited by Taylor B. N., Phillips W. D., 1984, pp. 263–275,
- [10]. Moldover M. R., Trusler J. P. M., Edwards T.J., Mehl J. B., Davis R. S., “Measurement of the Universal Gas Constant  $R$  using a spherical acoustic resonator”, *J. Research NBS* **93 (2)**, 1988, pp. 85–144,
- [11]. Mohr P. J., Taylor B. N., “CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 1998”, *Reviews of Modern Physics* **72 (2)**, 2000, pp. 351–495,
- [12]. Ripple D. C., Defibaugh D. R., Moldover M.R., Strouse G. F., “Techniques for primary acoustic thermometry to 800 K”, *TMCSI*, Vol. 7, Chicago, edited by Ripple D. C., 2003, pp. 25–30,
- [13]. Strouse G. F., Defibaugh D. R., Moldover M. R., Ripple D. C., “Progress in primary acoustic thermometry at NIST: 273 K to 505 K”, *TMCSI*, Vol. 7, Chicago, edited by Ripple D. C., 2003, pp. 31–36,
- [14]. Benedetto G., Gavioso R. M., Spagnolo R., Marcarino P., Merlone A., *Metrologia* **41**, 2004, pp. 74–98.

---

### Revizia științifică a articolului:

Dragoș BOICIUC, doctor inginer, cercetător științific principal I, Director al Institutului Național de Metrologie, e-mail: [dragos.boiciuc@inm.ro](mailto:dragos.boiciuc@inm.ro).

### Despre autor:

Dumitru Marius NEAGU, absolvent al Universității „Politehnica” din București, Facultatea de Electrotehnică, cercetător științific principal III la Institutului Național de Metrologie, Laboratorul de Termometrie, Doctorand al Universității „Politehnica” din București, specializarea inginerie biomedicală, e-mail: [marius.neagu@inm.ro](mailto:marius.neagu@inm.ro).