

Redefinicja jednostek układu SI – na przykładzie kelwina

Część I

Andrzej Zięba¹
AGH Kraków

1. Wstęp

Oparcie definicji jednostek układu SI na ustalonych wartościach stałych fizycznych (tzn. takich, którym przypisujemy zerową niepewność) jest największą zmianą sposobu definiowania jednostek miar, nie tylko od powstania układów SI, MKSA, czy CGS, ale od czasów najdawniejszych. W końcu jednostki miar były definiowane od zawsze przez przyjęcie jakiegoś arbitralnego, materialnego wzorca, niezależnie od tego, czy był nim „łokieć” kupca w średniowiecznych Sukiennicach, czy obowiązujący dotąd platynowo-irydowy wzorec kilograma.

Definiowanie jednostek przy pomocy ustalonych wartości stałych fizycznych bierze początek z idei „naturalnych jednostek miary” [1], zapoczątkowanych przez Stoneya (1881) i Plancka (1899). Impulsem do obecnych zmian było wykorzystanie w metrologii dwóch makroskopowych zjawisk kwantowych – efektu Josephsona i kwantowego zjawiska Halla. Pozwalają one skonstruować wzorce napięcia i rezystancji [2], dla których ustalenie wartości stałej Plancka h i ładunku elektrycznego e zapewnia zwiększenie bezwzględnej dokładności pomiaru o dwa rzędy wielkości w porównaniu do wzorców klasycznych. Potem pojawiły się prace rozważające ustalenie zespołu stałych: h , e , liczby Avogadra N_A i stałej Boltzmann [3]. Prace te były oficjalnie analizowane przez organy Konwencji Metrycznej [4]. Kulminacją kilkunastu lat prac jest rezolucja Międzynarodowej Konferencji Miar, przyjęta 16 listopada 2018 r. [5], która zadekretowała ustalenie czterech stałych fizycznych o wartościach:

$$h = 6,62607015 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$e = 1,602176634 \cdot 10^{-19} \text{ A}\cdot\text{s}$$

$$k_B = 1,380649 \cdot 10^{-24} \text{ J/K}$$

$$N_A = 6,02214076 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol,}$$

czego konsekwencją są nowe definicje kilograma, ampera, kelwina i mola. Zmiany mają formalnie wejść w życie w dniu 20 maja 2019 r.

Obowiązujące dotąd definicje: metra i sekundy pozostają niezmienione. Prekursorem obecnych zmian było ustalenie prędkości światła na wartości $c = 299\,792\,458 \text{ m/s}$ w definicji metra. Definicja sekundy na podstawie częstotliwości przejścia nadsubtelnego w atomie cezu, $\Delta\nu_{\text{Cs}} = 9\,192\,631\,770 \text{ Hz}$, jako jedyna odwołuje się do konkretnej substancji (Cs) i jest realizowana przy pomocy jednego typu przyrządu – zegara atomowego. Zagadnienie kandel, która

¹ Andrzej.Zieba@fis.agh.edu.pl

z przyczyn pozamerytorycznych jest zadekretowana jako siódma podstawowa jednostka układu SI, pozostaje poza zakresem tego artykułu [6].

Problematyka redefinicji jednostek układu SI jest obszerna. Zagadnienia związane z ustaleniem stałych e i h autor przedstawiał poprzednio [7, 8]. Aktualny artykuł koncentruje się na problemie nowej definicji jednostki temperatury – kelwina. Na tym przykładzie można omówić ideę i realizację redefinicji, zarówno od strony teoretycznej, jak i doświadczalnej. Dodatkowym powodem jest chęć zaprezentowania ważnego wyniku teoretycznego – obliczenia z zasad pierwszych podatności elektrycznej atomu helu, wyznaczonej doświadczalnie przez polskich chemików kwantowych². Dokładna teoretyczna znajomość tej wielkości jest niezbędna dla jednej z metod wyznaczenia stałej Boltzmann.

2. Stała Boltzmann

Stała Boltzmann jest podstawową stałą termodynamiki statystycznej. Najprościej ją zdefiniować jako współczynnik w wyrażeniu na średnią energię kinetyczną gazu doskonałego,

$$\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} k_B T. \quad (1)$$

Nazwa stałej upamiętnia Ludwika Boltzmann (1844-1906), najważniejszego twórcę termodynamiki statystycznej. W szczególności, Boltzmann wprowadził statystyczną definicję entropii, $S = k_B \ln \Omega$, w której stała k_B odgrywa zasadniczą rolę.

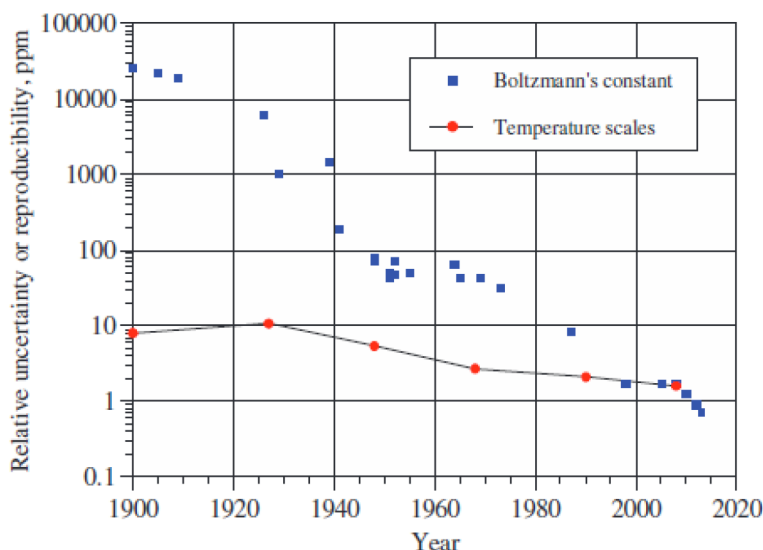
Nazwę „stała Boltzmann” wprowadził Max Planck, który przy jej pomocy zapisał wzór na widmo promieniowania ciała doskonale czarnego,

$$I(\lambda) = \frac{2c^2 h}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}. \quad (2)$$

Z dopasowania do istniejących w tym czasie danych doświadczalnych Planck wyznaczył wartość k_B mniejszą tylko o 2,5% od przyjętej obecnie. Dalsze ugruntowanie znaczenia stałej Boltzmann w fizyce przyniosły prace Smoluchowskiego i Einsteina nad fluktuacjami termicznymi. Badacz francuski Jean Perrin wyznaczył wartość k_B przy pomocy 13. różnych metod. Traktował to jako ilościowy dowód na atomową strukturę materii i za to osiągnięcie otrzymał nagrodę Nobla 1926 r.

Rysunek 1 z pracy [9] przedstawia postępujące zmniejszanie się niepewności pomiaru stałej Boltzmann, od Plancka do naszych czasów. Wykres ten pokazuje, że dopiero w XXI wieku dokładność wyznaczenia k_B przewyższyła dokładność wyznaczenia temperatury przy pomocy standardowych metod opartych o temperaturę punktu potrójnego wody i inne punkty termometryczne. Stanowi to doświadczalną podstawę do zmiany definicji kelwina.

² Temat ten będzie przedstawiony w drugiej części artykułu



Rys. 1. Względna niepewność wyznaczenia stałej Boltzmanna (w jednostkach ppm, ang. *part per million* czyli 10^{-6}) jako funkcja czasu [8] oraz krzywa obrazująca odtwarzalność praktycznych skal temperatury w pobliżu 100°C .

3. Istota redefinicji kelwina – przykład termometru gazowego

Przypomnijmy, że dotychczasowa definicja³ kelwina brzmi:

$$\text{kelwin jest } 1/273,16 \text{ częścią temperatury termodynamicznej} \\ \text{punktu potrójnego wody} \quad (4)$$

Nowa definicja może zostać zapisana⁴ w sposób następujący [5]:

$$\text{kelwin, jednostka temperatury termodynamicznej, jest zdefiniowana przez} \\ \text{przyjęcie ustalonej wartości stałej Boltzmanna równej } 1,380649 \cdot 10^{-23} \\ \text{w jednostkach } \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ czyli } \text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}, \text{ przy czym kilogram, metr} \\ \text{i sekunda są zdefiniowane poprzez ustalone wartości } h, c \text{ i } \Delta v_{\text{Cs}}. \quad (5)$$

Aby lepiej zrozumieć istotę i konsekwencje zmiany definicji, spróbujmy przeanalizować, w jaki sposób przy jednej i drugiej definicji można by wyznaczyć pewną temperaturę, na przykład temperaturę wrzenia wody. W tym celu musi zostać użyty termometr pierwotny, którego działanie opiera się na fundamentalnym równaniu fizyki, niezależnym od wyboru konkretnej substancji. Termometry wtórne wykorzystują temperaturową zależność konkretnej substancji, np. rozszerzalność temperaturową rtęci lub temperaturową zależność rezystancji platyny

³ Definicja skrótowa – pełna określa ponadto skład izotopowy wody. Przypomnijmy też, że punkt potrójny to stan równowagi termodynamicznej trzech faz – stałej, ciekłej i gazowej.

⁴ W oryginale: *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 $1.380649 \cdot 10^{-23}$ when expressed in the unit $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$, which is equal to $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$, where the kilogram, metre and second are defined in terms of h, c and Δv_{Cs} .*

i musi być cechowany przy wykorzystaniu termometru absolutnego lub punktów stałych skali temperatur⁵.

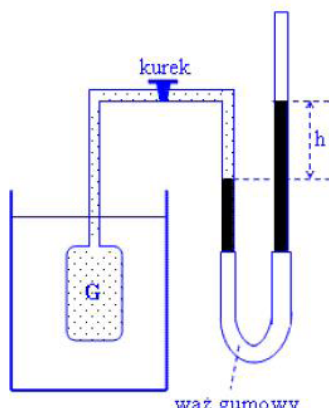
Przykładem termometru pierwotnego jest termometr gazowy wykorzystujący równanie stanu gazu doskonałego,

$$\frac{pV}{T} = nR. \quad (6)$$

W równaniu tym p , V , T i n oznaczają kolejno: ciśnienie, objętość, temperaturę i liczbę moli gazu zamkniętego w zbiorniku, zaś uniwersalna stała gazowa jest iloczynem liczby Avogadra i właśnie stałej Boltzmanna, $R = N_A k_B$. Wprawdzie parametry realnych gazów spełniają równanie (6) ze skończoną dokładnością, ale jest ono ściśle w granicy gęstości gazu dążącej do zera. Rysunek 2 przedstawia termometr gazowy zrealizowany jako demonstracja fizyczna⁶.

W przypadku dotychczasowej definicji kelwina i termometru gazowego o stałej objętości wartości V i n są stałe. Temperatura jest proporcjonalna do ciśnienia, podstawą działania termometru staje się wzór

$$T = \text{const} \cdot p. \quad (7)$$



Rys. 2. Model termometru gazowego. Wg [10]

Należy zmierzyć ciśnienia p_0 w temperaturze punktu potrójnego wody (TP H_2O), oraz ciśnienie p w badanej temperaturze. Jej wartość obliczamy jako

$$T = 273,16 \cdot p/p_0.$$

⁵ Ten ważny podział termometrów (czyli metod pomiaru temperatury) nie znajduje odzwierciedlenia w polskim nazewnictwie. Przyjęte tu nazwy są tłumaczeniem terminów: *primary thermometer* oraz *secondary thermometer*.

⁶ Warto wiedzieć, że termometry gazowe złożone z manometru, zbiorniczka i łączącej te elementy metalowej kapilary są szeroko stosowane w przemyśle (zob. firma WIKA z Włocławka).

W przypadku nowej definicji kelwina mierzyć musimy trzy wielkości: p , V i n , szukana temperatura wynosi

$$T = \frac{pV}{nN_A k_E}. \quad (8)$$

Przynajmy, że nie jest to ani wygodny, ani dokładny sposób pomiaru temperatury. Mierzyć trzeba nie jedną, ale kilka wielkości, przy czym trudno o dokładny pomiar objętości i liczby moli gazu. Ale materialny wzorzec w postaci komórki punktu potrójnego wody przestaje być potrzebny.

Przykład termometru gazowego jest przydatny w zrozumieniu jeszcze jednej sprawy. Jeżeli potrafimy zmierzyć p , V i n , możemy wyznaczyć, przy znanej wartości N_A , eksperymentalną wartość stałej Boltzmanna,

$$k_B = \frac{pV}{nN_A T}. \quad (9)$$

W ogólności, pomiar każdym termometrem pierwotnym można traktować jako metodę wyznaczania stałej Boltzmanna. Wartości k_B nie da się natomiast wyznaczyć przy pomocy termometrów empirycznych.

Reasumując, redefinicja kelwina wymaga zmierzenia, jak najdokładniej i różnymi metodami, wartości stałej Boltzmana, a następnie przyjęcie jej jako stałej, po zaokrągleniu zależnym od wartości niepewności. Zapewni to zgodność ze starą definicją kelwina. Przyjęte zostały następujące warunki dotyczące zbioru wyników pomiaru:

- (i) stała Boltzmanna winna być zmierzona co najmniej dwoma metodami z niepewnością mniejszą niż 3 ppm,
 - (ii) wartość uśredniona CODATA winna osiągnąć niepewność poniżej 1 ppm.
- (10)

W drugiej części artykułu zostaną przedstawione trzy metody, przy pomocy których udało się osiągnąć wymaganą dokładność wyznaczenia stałej Boltzmana, a także konsekwencje zmiany definicji kelwina. Ale to już znajdziecie w kolejnym numerze Fotonu.

Referencje

- [1] Patrz np. hasło „natural units” w Wikipedii.
- [2] Dudek, M. Mosiądz, M. Orzepowski, *Wzorce wielkości elektrycznych oparte na zjawiskach kwantowych*. Metrologia. Biuletyn Głównego Urzędu Miar, nr 3 (2009), 3-16.
- [3] Mills I. M., Mohr P. J., Quinn T. J., Taylor B. N., Williams E. R., *Redefinition of the kilogram, ampere, kelvin and mole: a proposed approach to implementing CIPM recommendation 1 (CI-2005)*. Metrologia 43 (2006) 227-246.
- [4] Recommendation 1 (CI-2005): *Preparative steps towards new definitions of the kilogram, the ampere, the kelvin and the mole in terms of fundamental constants*.
- [5] On the revision of the International System of Units (SI). Resolution 1. Resolutions adopted at 26e CGPM, Versailles, 13-16 Novembre 2018.

- [6] A. Zięba, *O świecy zwanej kandelą*, Foton **102** (2008) 34-38.
- [7] A. Zięba, *Kwantowy układ SI i jego jednostki elektryczne*. Foton **127** (2014) 26-35.
- [8] A. Zięba, *Kwantowy układ SI – podstawy fizyczne i perspektywy przyjęcia*. Metrologia i Probiernictwo. Biuletyn Głównego Urzędu Miar. Nr **1-2** (2015), 14-19.
- [9] D. R. White, J. Fisher, *The Boltzmann constant and the new kelvin*. Metrologia **52** (2016) S213-S216.
- [10] <http://e-fizyka.info/index.php?t=13&id=260&opis=Termometr>.

