9. Absoluter Nullpunkt - Absolute Zero

1 Grundlagen

1.1 Historische Entwicklung

Die Untersuchungen über das Verhalten der Gase haben sich als der Weg zur Erkenntnis über das Wesen der Temperatur und Wärme erwiesen. Im Jahre 1661 leitete R. Townley aus Experimenten von R. Boyle die heute als Boyle-Mariotte'sches Gesetz bekannte Verknüpfung ab, die zwischen dem Volumen V und dem Druck p eines Gases (bei fix gehaltener Temperatur t und Teilchenzahl ν) gilt:

$$pV = \text{konstant}$$
 (1)

Unabhängig davon machte E. Mariotte im Jahre 1676 die gleiche Entdeckung. Im Jahre 1703 stellte G. Amontons fest, dass der Druck eines Gases linear mit der Celsius-Temperatur 1 t zunimmt:

$$p(t) = p_0(1 + \alpha_p t) \tag{2}$$

$$p(t) = \text{Konstante} \cdot (t - t_0),$$
 (3)

wobei das Volumen V und die Stoffmenge ν jeweils konstant gehalten wurden. G. Amontons hat als erster vermutet, dass angesichts von 2 und dem schwer vorstellbaren Auftreten eines negativen Drucks, ein absoluter Nullpunkt der Temperatur existiert. 1 und 2 sind Erkenntnisse über den Zusammenhang zwischen den vier Zustandsgrössen p, V, ν und t. Zwei dieser Grössen sind extensive Zustandsgrössen (V und $\nu)$, welche also von der Grösse eines konkreten Systems abhängen. Klarer wird es, wenn man die entsprechenden Zusammenhänge zwischen den drei intensiven Grössen Druck p, Teilchendichte n und Temperatur t betrachtet. Statt wie in 1 und 2 dargestellt sehen dann die Erkenntnisse von Boyle-Mariotte und Amontons folgendermassen aus:

$$p(n) = \text{Konstante} \cdot n \quad (t \text{ konstant})$$
 (4)

$$p(t) = \text{Konstante} \cdot (t - t_0) \quad (n \text{ konstant}) \quad (5)$$

Nun war also klar, dass der Druck p als Funktion von Temperatur und Teilchendichte eine Fläche beschreibt, wie sie in Fig. 1 durch die schwarz gezeichneten Geraden aufgespannt wird, zumindest in einem gewissen Bereich (grau dargestellt) von t und n. Die mathematische Beschreibung dieser Fläche lautet:

$$p = kn(t - t_0),$$
 k und t_0 sind universelle Konstanten. (6)

Ein Vergleich experimenteller Daten hat dann ergeben, dass für eine Vielzahl von Gasen die beiden

1 Basics

1.1 History

The study of the behaviour of gases turned out to be the path to understanding the nature of temperature and heat. In the year 1661, R. Townley inferred from Boyle's experiments what is nowadays known as Boyle–Mariotte law. It links the volume V and pressure p of a gas (while keeping the temperature t and the number of gas particles ν fixed) by

$$pV = \text{constant}$$
 (1)

Independently, E. Mariotte made the same discovery in 1676. In the year 1703, G. Amontons found that the pressure of a gas increases linearly with temperature t when measured on the Celsius scale¹:

$$p(t) = p_0(1 + \alpha_p t) \tag{2}$$

$$p(t) = \operatorname{constant} (t - t_0),$$
 (3)

whereas the volume V and the number of particles ν was kept constant. G. Amontons was the first to suspect that in view of 2 and the difficult to imagine occurrence of negative pressure, an absolute zero of temperature exists. 1 and 2 are insights into the relationship between the four state variables p,V,ν and t. Two of these variables are extensive state variables $(V \text{ and } \nu)$, which thus depend on the size of a concrete system. It becomes clearer if we consider the corresponding relationships between the three intensive quantities pressure p, particle density n and temperature t. Instead of the relationships 1 and 2, the findings of Boyle-Mariotte and Amontons can then be reproduced as follows

$$p(n) = \text{constant} \cdot n \quad (t \text{ constant})$$
 (4)

$$p(t) = \text{constant} \cdot (t - t_0) \quad (n \text{ constant}) \quad (5)$$

Now it became clear that the pressure p as a function of temperature and particle density can be described as an area in the p-t-n space. This is shown in Fig. 1, where the area is spanned by the black lines. This is at least true for a range of values (shown in gray) of t and n. The mathematical description of this area is:

$$p = kn(t - t_0)$$
 $k \text{ und } t_0 \text{ are are universal constants.}$ (6)

A comparison of experimental data then showed that the two constants k and t_0 in Eq. 6 take identical values for a variety of gases. Thus Eq. 6 must be a universal gas equation. If one defines a new temperature scale (absolute temperature) with

$$T = t - t_0, (7)$$

¹Glücklicherweise benutzte Amontons die auf dem Quecksilber basierende Celsiustemperatur. Mit einem Wasserthermometer hätte er ein nichtlineares Verhalten registriert.

¹Fortunately Amontons used the Celsius temperature scale based on mercury. With a water thermometer he would had registered a non-linear behavior.

Konstanten k und t_0 in 6 dieselben sind. Es muss sich also um eine universelle Gasgleichung handeln. Definiert man mit

$$T = t - t_0 \tag{7}$$

eine neue Temperaturskala (absolute Temperatur), so lautet die universelle Gasgleichung

$$p = k_{\rm B} n T, \tag{8}$$

wobei sich herausstellt, dass die Konstante k gleich der Boltzmannkonstante $k_{\rm B}=1,381\times 10^{-23}~{\rm J/K}$ ist. Multipliziert man die Gleichung mit dem Gasvolumen V und ersetzt die Teilchenzahl nV=N durch $\nu N_{\rm A}$, so erhält man die universelle Gasgleichung in der bekannten Form:

$$pV = \nu RT. \tag{9}$$

 $R = k_{\rm B} N_{\rm A} = 8.314~{\rm J/mol\,K}$ heisst universelle Gaskonstante.

one obtains the universal gas equation

$$p = k_{\rm B} n T, \tag{8}$$

where k equals the Boltzmann constant $k_{\rm B}=1.381\times 10^{-23}{\rm J/K}$. Multiplying this equation with the gas volume V and replacing the number of particles nV=N by $\nu N_{\rm A}$, the universal gas equation is obtained in the familiar form:

$$pV = \nu RT. \tag{9}$$

Here, $R = k_{\rm B} N_{\rm A} = 8.314 {\rm J/mol\,K}$ is called the universal gas constant.

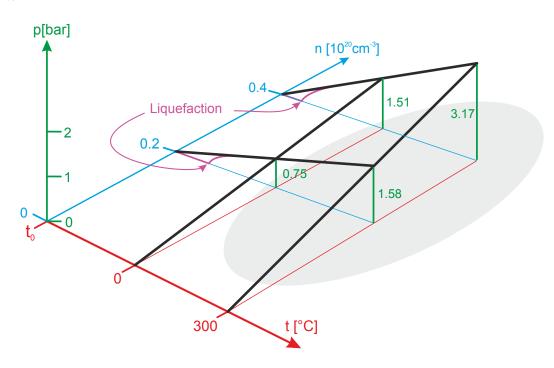


Fig. 1: Ideales Gas: Gasdruck p als Funktion der Temperatur t und der Partikeldichte n. Für "ideale Gase" ist diese Beziehung durch die Gleichung 8 gegeben. Die mit Gleichung 8 berechneten Werte sind daher in guter Näherung für verschiedene Gase gültig. / Ideal gas. Gas pressure p as function of temperature t and particle density n. For "ideal gases" this relationship is given by equation 8. The values calculated with equation 8 are therefore valid, to a good approximation, for different gases.

1.2 Die modernen Temperaturskalen

Im Jahre 1954 wurde eine neue Definition der Temperatureinheit festgelegt. Die Einheit der neuen, sog. thermodynamischen Celsius-Temperatur wurde gleich definiert wie die Einheit der absoluten Temperatur (nur die Nullpunkte sind verschieden). Statt wie ursprünglich das Temperaturintervall zwischen dem Eispunkt und dem Siedepunkt von Wasser durch 100 zu dividieren, hat man neu das Intervall zwischen

1.2 The modern temperature scales

In 1954 a new definition of the temperature unit was introduced. The unit of the new, so-called thermodynamic Celsius temperature was defined analogously to the unit of the absolute temperature (only the zero points are different). Instead of dividing the temperature interval between the freezing point and the boiling point of water by 100 as before, the interval between absolute zero and the triple point of water,

dem absoluten Nullpunkt und dem Tripelpunkt von Wasser $\Delta_{0,E}(t)$ in 273,16000 ... Teile zerlegt (der Eispunkt liegt 0,01 °C unterhalb des Tripelpunktes von Wasser. Es gilt also:

$$1 \text{K} = \frac{\Delta_{0,E}(T)}{273, 16000...}$$

was bezüglich des Zahlenwertes identisch ist mit der Temperatureinheit der Celsius-Skala. Wir stehen demnach heute vor der Situation, dass die Celsius-Temperatur des absoluten Nullpunktes sehr genau angegeben werden kann ($t_0=-273,150\pm0,005$ °C)), dafür muss aber eine relativ grosse experimentelle Unsicherheit in der Definition der Temperatureinheit in Kauf genommen werden.

2 Aufgaben

- 1. Eichung des Drucksensors.
- 2. Man messe den Druck in einem abgeschlossenen, mit Heliumgas gefüllten Volumen V bei der Temperatur t_K von kochendem Wasser und t_E von Eiswasser. Daraus berechne man die durch 6 implizierte Temperatur t_0 des absoluten Nullpunkts.
- 3. Bestimme die Temperatur von siedendem Stickstoff (Gasvolumen mit Druckanzeige als Thermometer).

Achtung: Es darf nur unter Aufsicht des Assistenten/der Assistentin mit Flüssigstickstoff hantiert werden. Bei Arbeiten mit Flüssigstickstoff ist eine Schutzbrille, Kryo-Handschuhe und geeignete Kleidung zu tragen! Die weiteren Sicherheitsvorschriften aus der Sicherheitseinführung sind unbedingt einzuhalten.

3 Durchführung

Fig. 2 zeigt die Apparatur. Sie besteht aus einem Glaskolben, der über ein Glasrohr mit einem Drucksensor verbunden ist und sich dort (an der Stelle 6) über eine Öffnung evakuieren und mit Gas befüllen lässt. Die Evakuierung erfolgt über das Ventil 2 mit einer Drehschieberpumpe. Der Ballon sorgt beim Füllen des Kolbens für einen gleichmässigen, aber kleinen Überdruck.

3.1 Druckmessung mit dem Sensor

Zur Druckmessung steht ein piezoresistiver Drucksensor zur Verfügung. Dieser benötigt eine Speisung mit einer Konstantspannungsquelle $(5\ V)$ und liefert dann im Bereich von 0 bis 1 bar ein zum Druck p

 $\Delta_{0,E}(t)$, is divided in 273.16000 ... (the freezing point is 0.01 °C below the triple point of water). Therefore:

$$1 \text{K} = \frac{\Delta_{0,E}(T)}{273.16000...}$$

which - with respect to the numerical value - is identical to the temperature unit of the Celsius scale. Nowadays the Celsius temperature of the absolute zero point can be given with very good precision $(t_0 = -273.150 \pm 0.005^{\circ}\text{C})$, but a relatively large experimental uncertainty in the definition of the temperature unit has to be accepted.

2 Tasks

- 1. Calibration of the pressure sensor.
- 2. Measure the pressure in a constant volume V filled with helium gas at the temperature of boiling water t_K and ice water t_E . Using these two results, calculate the temperature t_0 of the absolute zero which is implied by Eq. 6.
- 3. Determine the temperature of liquid nitrogen (use the closed gas volume and its pressure as thermometer).

Attention: Liquid nitrogen may only be handled under the supervision of the assistant. When working with liquid nitrogen, protective goggles, cryogenic gloves and suitable clothing must be worn! The further safety regulations from the safety introduction must be strictly observed.

3 Implementation

Fig. 2 shows the experimental arrangement. A glass bulb and a pressure sensor are connected with a glass tube. Through the opening 6 close to the pressure sensor, the bulb can be evacuated and filled with gas. The evacuation is done through valve 2 with a rotary valve pump. The balloon generates a small, constant over pressure during the filling procedure.

3.1 Pressure measurement with the sensor

For pressure measurements, a piezoresistive pressure sensor is available. This sensor requires a constant voltage source (5 V) and then outpus - in a range of

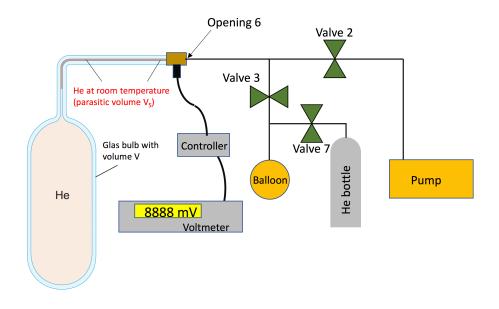


Fig. 2: Experimental setup (not to scale!) / experimental setup (not to scale!)

proportionales Gleichspannungssignal U. Die Empfindlichkeit $\Delta U/\Delta p$ des Sensors beträgt etwa 150 mV/bar. Die Linearität des Sensors MS5401-BM ist bis auf $\pm 0,05\%$ FS gewährleistet. "FS" bedeutet "Full Scale". D.h. der auf eine Nichtlinearität des Sensors zurückzuführende Signalfehler beträgt höchstens 0,05% von 150 mV, also 0,075 mV. Abweichungen der Sensortemperatur gegenüber jener bei dessen Eichung können folgende Sensorsignalabweichung hervorrufen: ± 0.08 mV/°C bei p=0. Zusätzlich kann sich die Steigung der Kennlinie um $\pm 0.1\%$ °C ändern. Wir gehen davon aus, dass sich die Sensortemperatur zwischen Eichung und Messung um weniger als 1 °C ändert.

0 to 1 bar - a DC voltage signal which is proportional to the pressure. The sensitivity of the sensor is about 150 mV/bar. The linearity of the sensor MS5401-BM is guaranteed up to $\pm 0.05\%$ FS (FS=full scale). This means, that the sensor signal error due to nonlinearity is at most 0.05% of 150 mV, thus 0.075 mV. Deviations in the temperature at which the sensor was calibrated and at which the measurement is done, may amount up to ± 0.08 mV/°C at p=0. In addition the slope of the curve may vary by $\pm 0.1\%$ °C. We assume that the sensor temperature between calibration and measurement deviates by less than 1 °C.

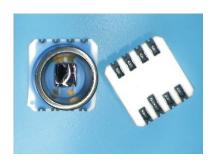


Fig. 3: Piezoresistiver Sensor / piezoresistive sensor



Fig. 4: Der Sensor wurde an ein metallisches Adapterstück geklebt. / The sensor was glued to a metallic adapter piece.

3.2 Eichung des Drucksensors

Einen ersten Eichpunkt (U_L, p_L) erhält man, indem man den Sensor dem Luftdruck (im Labor) aussetzt, das Sensorsignal U_L abliesst und mit dem Quecksilberbarometer den (zugehörigen) Luftdruck p_L misst.

3.2 Calibration of the pressure sensor

A first calibration point (U_L, p_L) is obtained by exposing the sensor to air pressure (in the laboratory), reading the sensor signal U_L and measuring the (corresponding) air pressure p_L with the mercury baro-

Dabei muss natürlich die Apparatur an der Stelle 6 (siehe Fig. 2) offen sein. Um einen Eichpunkt (U_t, p_t) bei tiefem Druck zu erhalten, verbindet man den Glaskolben an der Stelle 6 mit der Drehschieberpumpe und pumpt mehrere Minuten bis der Enddruck p_t erreicht wird. Die hier eingesetzte Drehschieberpumpe erreicht so einen Druck deutlich unter 0,2 mbar, so dass man $p_t = 0, 1\pm 0,1$ mbar setzen darf. Nun bestimmt man die Gleichung der Geraden durch die beiden Eichpunkte (U_t, p_t) und (U_L, p_L) . Diese Gerade ist die Kennlinie (Eichkurve) des Sensors. Mit dieser Gleichung lässt sich fortan aus dem jeweils abgelesenen Sensorsignal U der Druck p berechnen.

$$p = p_0 + CU \tag{10}$$

3.3 Experimenteller Teil zur Bestimmung der Temperatur des absoluten Nullpunktes

- Zuerst muss der Kolben mit He-Gas gefüllt werden. Dazu evakuiert man den Kolben mit der Drehschieberpumpe (ca. 7 bis 10 Minuten pumpen). Ist der Kolben (nach der vorausgegangenen Sensoreichung) bereits evakuiert, so erübrigt sich natürlich dieser Schritt.
- 2. Nun trennt man durch Schliessung von Ventil 2 die Pumpe vom Glaskolben. Durch kurzes Öffnen von Ventil 7 bei der Gasflasche füllt man den Ballon mit Helium (Fussballgrösse ist mehr als genug) und lässt danach das Helium über Ventil 3 in den Glaskolben strömen. Wegen des dünnen Glasrohrs sollte man Ventil 3 frühestens nach zwei Minuten wieder schliessen
- 3. Um Luftanteile, die sich eventuell in den Schläuchen befunden haben und nun im Kolben sind, endgültig zu entfernen, wiederholt man Schritt 1 und 2.

meter. Of course the apparatus at position 6 (see Fig. 2) must be open. To obtain a calibration point (U_t, p_t) at low pressure, connect the glass bulb at position 6 to the rotary vane pump and pump for several minutes until the final pressure p_t is reached. The rotary vane pump used here reaches a pressure significantly below 0.2 mbar, so that $p_t = 0.1 \pm 0.1$ mbar can be assumed. Now the equation of the straight line is determined by the two calibration points (U_t, p_t) and (U_L, p_L) . This straight line is the characteristic curve (calibration curve) of the sensor. With this equation the pressure p can be calculated from the sensor signal U.

$$p = p_0 + CU \tag{10}$$

3.3 Experimental part of the determination of the absolute zero

- 1. First, the bulb has to be filled with helium gas. For that, the bulb has to be evacuated with the rotary vane pump (takes about 7-10 minutes). In case the bulb is already evacuated (because of the previous sensor calibration), this step is not necessary anymore.
- 2. Next, the pump is disconnected from the pump by closing valve 2. By opening valve 7 close to the gas bottle, the balloon is filled with helium gas (football size is more than enough). By opening valve 3 for at least two minutes, the helium gas flows into the glas bulb. Due to the tiny inner diameter of the glass capillary, you should wait for at least two minutes before closing valve 3.
- 3. To make sure that there is no remaining air in the bulb (which might have been in some parts of the tubes), the steps 1 and 2 are repeated.







Fig. 5: Kolben im Wasserdampf / Bulb in water vapor

- 4. Nachdem man nun zum zweiten Mal Helium eingefüllt hat, entfernt man den Schlauch an der Stelle 6, so dass das überschüssige Helium austreten kann. Der Kolben bleibt dort vorläufig offen. Wegen des kleinen Kapillardurchmessers (vernachlässigbare Diffusion), und weil später der Druck im Kolben durch Erwärmen des Gases erhöht wird (somit strömt Gas aus der Kapillare aus), ist die Annahmen, dass sich nur Heliumgas im System befindet, gerechtfertigt.
- 5. Nun wird der Kolben durch den Dampf über kochendem Wasser auf die Siedetemperatur t_K des Wassers aufgeheizt (siehe Fig. 5). Nachdem das Wasser schon einige Minuten gekocht hat, kann man durch kurzzeitiges Schliessen der Öffnung 6 mit dem Finger testen, ob das Helium schon die Endtemperatur t_K erreicht hat. Führt das Schliessen zu keinem Druckanstieg, so strömt kein Helium mehr aus, die Helium-Temperatur steigt nicht mehr, sie hat die Temperatur t_K erreicht. Nun schliesst man die Öffnung 6, liesst den Druck p_K (= Labor-Luftdruck), bzw. das Sensorsignal U_K ab und schaltet erst danach den Wasserkocher ab. Man hat nun ein geschlossenes Gasvolumen und kennt bereits bei einer Temperatur t_K den Druck p_K . Die Siedetemperatur des Wassers bestimmt man mit Hilfe des gemessenen Luftdrucks und einer Tabelle ("Boiling point of water") neben dem Barometer.
- 4. After filling helium for the second time, remove the hose at point 6 so that the excess helium can escape. The bulb remains open there for the time being. Because of the small capillary diameter (negligible diffusion), and because later the pressure in the bulb is increased by heating the gas (thus gas flows out of the capillary), the assumption that there is only helium gas in the system is justified.
- 5. Now the bulb is brought into a chamber with boiling water and is heated up by the vapor to the boiling point t_K of water (see Fig. 5). After the water has been boiling for several minutes, one can test whether the helium has already reached the final temperature. If one closes the opening with a finger and the pressure starts to increase, the helium is still warming up. If the pressure stays constant after closing the opening, the helium has reached the final temperature t_K . Close the opening and note down the pressure p_K (= Lab pressure), respectively the sensor signal U_K before turning off the kettle. Now one has a closed gas volume and knows already the pressure p_K at one well defined temperature t_K . The boiling point of water is determined by the measured air pressure in the lab: Close to the barometer there is a table with the values of the boiling point of water as function of ambient pressure.



Fig. 6: Kolben im Eiswasser / Bulb in ice water

- 6. Als letztes kühlt man den Glaskolben mit Eiswasser auf 0 °C ab (siehe Fig. 6). Zuerst hebt man vorsichtig den Glaskolben an, dann entfernt man (unter Umständen mit den Hitze-Handschuhen) vorsichtig den Kocheraufsatz und den Kocher. Man stellt nun den leeren grossen Glasbecher unter den Kolben, und führt den Glaskolben langsam nach unten in den Becher hinein, bevor man diesen mit Eis füllt. Zur Verbesserung des thermischen Kontaktes zum Kolben füllt man nun noch kaltes Was-
- 6. Finally, cool the glass bulb to 0 °C with ice water (see Fig. 6). First, carefully lift the glass bulb, then remove (possibly with heat gloves) the "vapor chamber" on top of the water cooker, and then the cooker itself. Now place the large empty glass beaker under the flask and slowly move the flask downwards into the beaker before filling it with ice. To improve the thermal contact with the bulb, add some cold water to the ice. The pressure signal should now stabilize very quickly (in about 2 minu-

ser nach. Das Drucksignal sollte sich nun sehr schnell (in ca. 2 Minuten) auf dem Wert U_E stabilisieren. Jetzt hat man den zweiten Messpunkt (t_E, p_E) und somit genügend Daten zur Bestimmung des absoluten Nullpunktes.

tes) at the value U_E . Now you have the second measuring point (t_E, p_E) and thus enough data to determine the absolute zero point.

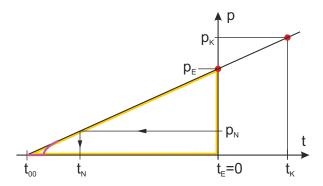


Fig. 7: Weil die Teilchendichte n im Kolben ungefähr konstant ist, ist der Druck p in erster Näherung linear in t gemäss Gleichung 5. / Because the particle density n in the bulb is almost constant, p(t) is, in a first approximation, a linear function of t according to eq. 5.

3.4 Berechnung der Temperatur des absoluten Nullpunktes

In der Praxis ist es oft sinnvoll, in einem ersten Schritt eine grobe Auswertung der Messungen zu machen. Erhält man Resultate, die unerklärlich weit vom Erwarteten abweichen, weiss man sofort, dass ein gravierender Mess- oder Überlegungsfehler vorliegen muss. Liegt das Resultat im Rahmen des Erwarteten, so lohnt sich der Aufwand einer genaueren Berechnung und man hat gewönlich auch schon einen Anhaltspunkt für die Richtigkeit der genauen Auswertung. In erster Näherung kann man annehmen, dass bei diesem Experiment ν und V, bzw. n konstant sind und mit Glg. 5 einen Näherungswert t_0' für t_0 berechnen. Bei Eiswassertemperatur gilt nach Glg. 5:

$$p_E = k \left(t_E - t_0 \right) \tag{11}$$

Bei der Temperatur des kochenden Wassers gilt:

$$p_K = k \left(t_K - t_0 \right) \tag{12}$$

Setzt man $t_E = 0$ °C, erhält man daraus die Näherungsformel¹ für t_0 :

$$t_0 \approx t_0' = -\frac{p_E}{p_K - p_E} t_K$$
 (13)

Bei genauer Betrachtung muss man berücksichtigen, dass man es hier mit zwei Volumina zu tun hat. Zum einen mit dem Heliumvolumen V im Glaskolben selbst und zum andern mit dem in Fig. 2 dunkler gezeichneten Heliumvolumen V_S im Rohr zwischen Glaskolben und der Anschlussstelle 6. Das Helium in diesem "schädlichen Raum" hat Zimmertemperatur

3.4 Calculation of the temperature of absolute zero point

In practice it is often useful to make a rough analysis of the measurements as a first step. In case the results are far away from expectation, one knows immediately that there must be a serious error in our measurements or our considerations. If the results are in the expected range it is worth making an effort to do a more accurate evaluation and one usually already has an indication for the correctness of it. As a first approximation, one may assume that ν and V (i.e. n) in this experiment are constant and calculate an approximate value t_0' for t_0 with (5). Under the same assumption one can calculate the approximate value of nitrogen temperature $t_{\rm LN2}$ with Eq. 5. The following formula applies for the temperature of ice water according to Eq. 5:

$$p_E = k(t_E - t_0) (11)$$

At the temperature of boiling water:

$$p_K = k(t_K - t_0) \tag{12}$$

By setting $t_E = 0$ °C, we obtain the approximate formula¹ for t_0 :

$$t_0 \approx t_0' = -\frac{p_E}{p_K - p_E} t_K$$
 (13)

When looking at the system, one has to consider that one is dealing with two volumes. On one side the volume V of the glass bulb itself and on the other side the volume from the helium tube between bulb and

 $^{^1}$ Weil $t_E=0$ °C gesetzt wurde, müssen hier die Temperaturen jeweils ebenfalls in °C eingesetzt werden!

 $^{^{1}\}mbox{Because}~t_{E}$ =0 °C was used to derive this formula, all the temperatures have to be expressed in °C as well!

 t_L (Lufttemperatur im Labor). Deshalb wird beim Aufwärmen mit steigendem Druck eine gewisse Menge Helium in das Volumen V_S wandern und so den Druck p_K gegenüber dem Idealfall von $V_S=0$ schwächen. Eine zusätzliche Schwächung tritt durch die thermische Ausdehnung des Glaskolbens auf.

$$V = V_0 (1 + \gamma t)$$

Ein zu kleiner p_K -Wert bedeutet gemäss (13), dass der Näherungswert t'_0 dem Betrag nach zu gross ist.

$$|t_0| < |t_0'| \tag{14}$$

Bei der Kühlung des Glaskolbens mit Eiswasser muss im Glaskolben mit Volumen V_0 , wie auch im schädlichen Raum mit Volumen $V_S = \epsilon \, V_0$ die Gasgleichung (6) gelten. Ebenso muss bei der Erwärmung des Glaskolbens mit kochendem Wasser in beiden Volumina die Gasgleichung (6) erfüllt sein. Zudem ist die Gasmenge in beiden Fällen gleich. So erhält man fünf Gleichungen. Wir bezeichnen die Heliumatomdichte bei der Temperatur t_K im Glaskolben mit n_K , im schädlichen Raum mit n_{sK} , dieselben Dichten bei der Temperatur t_E mit n_E und n_{sE} .

Nach der Kühlung des Glaskolbens mit Eiswasser lauten die Gleichungen

$$p_E = k \, n_E \, \left(t_E - t_0 \right) \tag{15}$$

$$p_E = k \, n_{sE} \, (t_L - t_0) \ .$$
 (16)

Nach der Erwärmung des Glaskolbens mit kochendem Wasser gilt

$$p_K = k \, n_K \, \left(t_K - t_0 \right) \tag{17}$$

$$p_K = k \, n_{sK} \, \left(t_L - t_0 \right) \, . \tag{18}$$

Die Bedingung für gleiche Gasmenge bei beiden Temperaturen lautet dass die Anzahl der Atome für "Kolben im Eiswasser" gleich der Anzahl der Atome für "Kolben im Wasserdampf" ist:

$$n_E V_0 + n_{sE} \varepsilon V_0 = n_K (1 + \gamma t_K) V_0 + n_{sK} \varepsilon V_0$$
 (19)

Nach Division von Glg. 19 mit V_0 und Multiplikation mit k erhält man

$$k n_E + k n_{sE} \varepsilon = k n_K (1 + \gamma t_K) + k n_{sK} \varepsilon$$
 . (20)

Nun können wir die Gleichungen 15 bis 18 und 20, als Gleichungssystem für die fünf Unbekannten $k\,n_E,\,k\,n_{sE},\,k\,n_K,\,k\,n_{sK}$ und t_0 betrachten, wobei wir uns eigentlich nur für t_0 interessieren. Ersetzt man in 20 mit Hilfe von 15 bis 18 die Produkte $k\,n_{\dots}$, so gelangt man zur gesuchten Gleichung für t_0

$$\frac{p_E}{t_E - t_0} \, + \, \frac{\varepsilon(p_E - p_K)}{t_L - t_0} \, - \, \frac{(1 + \gamma t_K) p_K}{t_K - t_0} \, = \, 0 \, \, . \, \, (21)$$

Durch Umformung erhält man folgende quadratische Gleichung für t_0 :

connection 6, V_S , drawn darker in Fig. 2. The helium in this region is at room temperature t_L (air temperature of the laboratory). Therefore, as pressure increases while warming up, a certain amount of this volume moves into the helium volume V_S and thus decreases the p_K pressure compared to the ideal case of $V_S = 0$. An additional reduction occurs due to the thermal expansion of the glass bulb.

$$V = V_0 (1 + \gamma t)$$

A too small p_K -value means, according to (13), that the magnitude of the approximation t'_0 is too large.

$$|t_0| < |t_0'| \tag{14}$$

When cooling the bulb with ice water, the bulb (with Volume V_0), as well as in the harmful space (with volume $V_S = \epsilon V_0$) both have to obey the gas equation (6). Likewise, when heating the glass bulb with boiling water, the gas equation (6) must be fulfilled in both volumes. In addition, the gas volume is the same in both cases. Thus one obtains five equations. We denote the helium atom density at the temperature t_K in the glass flask with n_K , in the harmful space with n_{SK} , the same densities at the temperature t_E with n_E and n_{SE} .

After cooling the bulb with ice water, the equations:

$$p_E = k n_E \left(t_E - t_0 \right) \tag{15}$$

$$p_E = k n_{sE} (t_L - t_0)$$
. (16)

In water vapor at temperature t_K , the equations are

$$p_K = kn_K \left(t_K - t_0 \right) \tag{17}$$

$$p_K = k n_{sK} (t_L - t_0).$$
 (18)

The condition for equal amount of gas at both temperatures is that the number of atoms for "bulb in ice water" is the same as the number of atoms for "bulb in water vapor":

$$n_E V_0 + n_{sE} \varepsilon V_0 = n_K (1 + \gamma t_K) V_0 + n_{sK} \varepsilon V_0. \tag{19}$$

Multiplying equation 19 with $\frac{k}{V_0}$ provides

$$kn_E + kn_{sE}\varepsilon = kn_K(1 + \gamma t_K) + kn_{sK}\varepsilon.$$
 (20)

With 15 to 18 and 20, one has a system of five equations for $k n_E$, $k n_{sE}$, $k n_K$, $k n_{sK}$ and t_0 . If one uses 15 to 18 to substitute the corresponding unknown physical quantities in 20, one obtains an equation for the absolute zero t_0 .

$$\frac{p_E}{t_E - t_0} + \frac{\varepsilon(p_E - p_K)}{t_L - t_0} - \frac{(1 + \gamma t_K)p_K}{t_K - t_0} = 0 . (21)$$

By transforming this equation, one gets a quadratic equation for t_0 :

$$at_0^2 + bt_0 + c = 0, (22)$$

mit / with

$$\begin{array}{lcl} a & = & (1+\varepsilon)p_E - (1+\varepsilon + \gamma t_K)p_K \\ b & = & \varepsilon(p_K - p_E)(t_E + t_K) + (1+\gamma t_K)p_K(t_E + t_L) - p_E(t_L + t_K) \\ c & = & p_E t_L t_K + \varepsilon(p_E - p_K)t_E t_K - (1+\gamma t_K)p_K t_E t_L \ . \end{array}$$

Und weil / And because t_E :

$$a = (1+\varepsilon)p_E - (1+\varepsilon+\gamma t_K)p_K$$

$$b = \varepsilon(p_K - p_E)t_K + (1+\gamma t_K)p_K t_L - p_E(t_L + t_K)$$

$$c = p_E t_L t_K$$

$$t_0 = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}.$$

Die physikalisch sinnvolle Variante davon ist die Celsius-Temperatur des absoluten Nullpunkts.

Die wahrscheinlich dominierende Fehlerquelle ist die Unsicherheit bei der Druckmessung, da die Temperaturen mit einem sehr genauen Verfahren realisiert werden. Man überlege sich, wie man Näherungswerte für die partiellen Ableitungen $\partial t_0/\partial p_E$ und $\partial t_0/\partial p_K$ erhalten kann, falls man die obigen Formeln zur Berechnung von t_0 eh schon programmiert hat.

The solution, which makes sense from a physical point of view, is the Celsius temperature of the absolute zero.

The main source of error is the uncertainty of the pressure values, because the temperatures are established by very reliable procedures. Think about how to obtain numerical values of the partial derivations $\partial t_0/\partial p_E$ und $\partial t_0/\partial p_K$, if one has programmed already the above formulas for t_0 .





Fig. 8: Kolben in flüssigem Stickstoff / Bulb in liquid nitrogen

3.5 Messung und Berechnung der Temperatur des flüssigen Stickstoffs

Unser Glaskolben kann nun als Gasthermometer² verwendet werden. Wir halten den Kolben in das Medium, dessen Temperatur bestimmt werden soll, lesen den Druck ab und berechnen daraus die Temperatur. In guter Näherung hat dieses Thermometer die in Fig. 7 dargestellte lineare Charakteristik. Doppelter Druck bedeutet doppelte Kelvintemperatur. Man taucht nun den Glaskolben zur Gänze in flüssigen Stickstoff, liesst das Drucksignal U_N ab und berechnet den Druck p_N . Einen Näherungswert t'_{LN2} =

3.5 Measurement of the temperature of liquid nitrogen

The closed bulb with the built-in pressure sensor forms a gas thermometer². If the bulb is in good contact with the medium, its temperature one wants to know, one reads the pressure and uses the calibration to determine the temperature. In good approximation, this thermometer has the linear characteristic, shown in Figure 7. Double pressure means double absolute temperature.

One submerges the bulb entirely in liquid nitrogen, reads the pressure signal U_N and calculates the pressure V_N

23. März 2022

 $^{^2{\}rm Dieses}$ hat im Vergleich zu anderen Thermometern einen sehr grossen linearen Arbeitsbereich.

 $^{^2{\}rm which}$ has, compared to other thermometers, a very large linear operating range

für die Temperatur $t_{\rm LN2}$ des siedenden Stickstoffs erhält man, wenn man (geometrisch gesprochen) die nun bekannten Abmessungen des gelben Dreiecks in Fig. 7 benutzt, um aus p_N die Temperatur $t_{\rm LN2}$ zu berechnen. Hierbei kann man ja jetzt statt t_0' den genaueren Wert t_0 verwenden. Nach dem Strahlensatz der Geometrie gilt ja

$$\frac{p_E}{t_E - t_0} \approx \frac{p_N}{t'_{\text{LN2}} - t_0} \tag{23}$$

$$t'_{\rm LN2} \approx \frac{p_N}{p_E} (t_E - t_0) + t_0 \ .$$
 (24)

Mit $t_E = 0$ ist dann

$$t'_{\rm LN2} \approx (1 - \frac{p_N}{p_E}) t_0$$
 (25)

Wir schreiben kein Gleichheitszeichen, da hier die Gefässausdehnung und das schädliche Volumen noch nicht berücksichtigt wurden. Für eine genaue Berechnung von $t_{\rm LN2}$ verlangt man analog zu obiger Rechnung für t_0 die Einhaltung von Glg. 6 bei Stickstofftemperatur im Glaskolben und im schädlichen Volumen

$$p_N = kn_N \left(t_{\rm LN2} - t_0 \right) \tag{26}$$

$$p_N = k n_{sN} \left(t_L - t_0 \right), \tag{27}$$

sowie die Konstanz der Gasmenge, welche besagt dass für beide Temperaturen die Anzahl der Atome für "Kolben im Eiswasser" gleich der Anzahl der Atome für "Kolben im Flüssigstickstoff" ist:

$$n_E V_0 + n_{sE} \varepsilon V_0 = n_N (1 + \gamma t_{\text{LN2}}) V_0 + n_{sN} \varepsilon V_0. \tag{28}$$

Nach Multiplikation mit $\frac{k}{V_0}$ erhält man

$$kn_E + kn_{sE}\varepsilon = kn_N(1 + \gamma t_{LN2}) + kn_{sN}\varepsilon.$$
 (29)

In den drei Gleichungen 26, 27 und 29 sind nur noch drei Unbekannte: $k\,n_N,\,k\,n_{sN}$ und $t_{\rm LN2}$. Der Rest ist inzwischen bekannt. Ersetzt man in 29 mit Hilfe von 15, 16, 26 und 27 die vier Produkte $k\,n_{\dots}$, so erhält man die gesuchte Gleichung für $t_{\rm LN2}$

$$\frac{p_E}{t_E - t_0} + \frac{\varepsilon(p_E - p_N)}{t_L - t_0} - \frac{(1 + \gamma t_{\text{LN2}})p_N}{t_{\text{LN2}} - t_0} = 0.$$
(30)

Das exakte Resultat für $t_{\rm LN2}$ lautet:

sure p_N . An approximate value for the temperature $t_{\rm LN2}$ can be determined from the data one has on the yellow triangle in Fig. 7. The theorem of intersecting lines states that

$$\frac{p_E}{t_E - t_0} \approx \frac{p_N}{t'_{\rm LN2} - t_0} \tag{23}$$

$$t'_{\rm LN2} \approx \frac{p_N}{p_E} (t_E - t_0) + t_0 \ .$$
 (24)

With $t_E = 0$, one gets

$$t'_{\rm LN2} \approx (1 - \frac{p_N}{p_E})t_0$$
 (25)

We do not write an equal sign, because the thermal expansion of the bulb volume V and the waste volume V_S were not taken into account. Instead of using t'_0 we used the more precise (and already determined) value t_0 .

For an accurate calculation of $t_{\rm LN2}$, one uses the ideal gas equation 6 for both the volume of the glass bulb V and the parasitic volume V_S :

$$p_N = k n_N (t_{\rm LN2} - t_0) \tag{26}$$

$$p_N = k n_{sN} (t_{LN2} - t_0),$$
 (27)

The condition for equal amount of gas atoms at both temperatures requires that the number of gas atoms for "bulb in ice water" is the same as the number of gas atoms for "bulb in liquid nitrogen":

$$n_E V_0 + n_{sE} \varepsilon V_0 = n_N (1 + \gamma t_{LN2}) V_0 + n_{sN} \varepsilon V_0.$$
 (28)

A multiplication with $\frac{k}{V_0}$ delivers

$$kn_E + kn_{sE}\varepsilon = kn_N(1 + \gamma t_{LN2}) + kn_{sN}\varepsilon.$$
 (29)

In the three equations 26, 27 and 29 are only three unknown physical quantities: $k\,n_N$, $k\,n_{sN}$ and $t_{\rm LN2}$. If one uses 15, 16, 26 and 27 to substitute the four products $k\,n_{...}$ in 29, one gets the equation for $t_{\rm LN2}$

$$\frac{p_E}{t_E - t_0} + \frac{\varepsilon(p_E - p_N)}{t_L - t_0} - \frac{(1 + \gamma t_{\text{LN2}})p_N}{t_{\text{LN2}} - t_0} = 0.$$
(30)

The exact expression for $t_{\rm LN2}$ is:

$$A \equiv \frac{p_E}{t_E - t_0} + \frac{\varepsilon(p_E - p_N)}{t_L - t_0}$$

$$t_{\text{LN2}} = \frac{A t_0 + p_N}{A - \gamma p_N} .$$