

在選絕對溫標爲標準後所引起的 一些實際問題*

王 竹 溪

(北京大學物理系)

提 要

本文對在給定水的三相點的絕對溫度以一定的數值(例如 $T_3=273.1700$)，同時以絕對溫標代替攝氏溫標以後所引起的一些實際問題作了討論。這些問題包括氣體溫度計的改正及電阻溫度計和溫差電偶溫度計的規定。本文指出，在以絕對溫標爲標準以後，尋求冰點的絕對溫度與對氣體溫度計的改正兩種工作統一起來了。又指出，在以絕對溫標爲標準以後，絕對溫度測量的精確度將大大提高。

一. 引 言

在溫度測量的精確度逐漸提高的情況下，科學研究對溫標的選擇之是否合適提出了進一步的要求。在 1887 年國際權度及測量委員會選擇定容氫氣溫度計的攝氏溫標爲標準^[1]。這在標準選擇的精確度上是提高了，但是仍然有些缺點，在科學研究的進一步發展下就顯得不適宜了。這個標準的主要缺點有二：一是這個標準與在理論上由熱力學第二定律所引進的絕對溫標有差異；二是在實用上有許多限制，如使用的不方便，溫度範圍不夠大等。在十九世紀末年和二十世紀初年，電阻溫度計和溫差電偶的技術發展以後，到 1927 年國際權度及測量委員會選擇了以電阻溫度計和溫差電偶溫度計爲基礎的新的國際標準溫標^[2]。在使用新的標準以後，上面所說的兩個缺點中的第二個已經基本上克服了，雖然對於氧點以下的溫度仍然還缺乏標準。但是第一個缺點依然存在，現在所定的標準還是與理論上的絕對溫標有差異。而且在 1927 年的國際標準中，金點 (1063°C)

*1954 年 9 月 29 日收到。

以上的溫度是用絕對溫標的，與金點以下用攝氏溫標為標準不一致。雖然由於在金點以上的溫度的準確度不高，因而兩種溫標不一致在實際上沒有什麼不方便，但是在系統上是有缺點的。使用攝氏溫標的缺點在冰點以下表現得較為嚴重，尤其是在低溫區域。關於這一點喬克^[3]在 1939 年已經說得很清楚了，這裏不必再重複。喬克^[3]建議選絕對溫標為標準，並提議給定冰點的絕對溫度一個一定的數值。

在 1948 年國際權度及測量委員會認為應當選絕對溫標為標準並建議給水的三相點的絕對溫度一個一定的數值，但是溫度量度的國際委員會在確定新的 1948 年國際標準溫標時^[4]，基本上仍然維持 1927 年的標準，對於把標準由攝氏溫標改為絕對溫標的意見採取了保留的態度，聲明等到以後再作決定。

隨着科學的進展，絕對溫標的重要性日益增加，現在已經有必要在精確的溫度測量中用絕對溫標代替攝氏溫標。在熱力學第二定律中我們已經知道只需要一個條件就可把絕對溫標完全確定，並且一向把這個條件選為使汽點與冰點的絕對溫度之差為 100。這樣一個選擇使任何一個溫度在絕對溫標的數值與兩點（即汽點與冰點）發生關係，因而使這個數值的精確度受了限制。為了增加溫度測量的精確度，喬克^[3]建議給某一固定點的絕對溫度一個一定的數值，並且建議選這一固定點為冰點。用了這個選擇以後，任何一個溫度在絕對溫標的數值除了它本身的精確度以外將只與冰點的精確度有關。由於在實驗裝置中冰點的精確度遠較汽點的為高，這樣一個選擇就可大大提高溫度測量的精確度。但是選水的三相點為標準的固定點比選冰點更好，好處有二：一是在實驗裝置中三相點可長期維持在萬分之一度內不變，比冰點更精確；二是三相點不牽涉到外界條件如大氣壓等。（注意冰點的定義是純冰與含有空氣溶解在內的純水在一個大氣壓下達到平衡時的溫度。）這是 1948 年溫度量度的國際委員會建議選三相點為標準的固定點的原因。假如要使這樣所定的絕對溫標與現在通用的在數值上差不多相等，則根據現有的關於三相點的知識，可選水的三相點的絕對溫度（ T_3 ）為

$$T_3 = 273.1700^\circ\text{K}. \quad (1)$$

在選定三相點的絕對溫度以後，其他溫度都需要用氣體溫度計來確定，這就需要把氣體溫標的定義作適當的改變。同時對電阻溫度計和溫差電偶的規定也必須作適當的修改。下面將討論這些問題。

二. 氣體溫度計的改正

現在討論如何由氣體溫度計的讀數得到絕對溫度。考慮一個定壓氣體溫度計，先引進一個定壓絕對溫標 T_p ，即氣體溫度計的讀數，其定義為

$$T_p = T_3 V/V_3; \quad (2)$$

其中 V_3 為氣體在水的三相點時的體積。設 p_0 為氣體的壓強，並用卡末林·昂尼斯的物態方程的 p 展開式：

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots, \quad (3)$$

其中 A, B, C, D 等為第一，第二，第三，第四維里係數，它們都是溫度的函數，可由實驗測定^[5]。用了 (3) 式以後，得

$$\left. \begin{aligned} p_0 V &= A + Bp_0 + Cp_0^2 + Dp_0^3 + \dots, \\ p_0 V_3 &= A_3 + B_3 p_0 + C_3 p_0^2 + D_3 p_0^3 + \dots; \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

其中 A_3, B_3, C_3, D_3 是維里係數在三相點的數值。把上面的 V 和 V_3 代入 (2)，得

$$T_3(A + Bp_0 + Cp_0^2 + Dp_0^3 + \dots) = T_p(A_3 + B_3 p_0 + C_3 p_0^2 + D_3 p_0^3 + \dots). \quad (5)$$

當 $p_0 \rightarrow 0$ 時，物態方程 (3) 變為理想氣體的物態方程：

$$pV = RT, \quad (6)$$

同時 $T_p \rightarrow T$ 。在 (5) 中令 $p_0 \rightarrow 0$ ，得

$$A/A_3 = T/T_3. \quad (7)$$

由 (5) 及 (7) 中消去 A ，得

$$A_3(T - T_p) = (T_p B_3 - T_3 B) p_0 + (T_p C_3 - T_3 C) p_0^2 + (T_p D_3 - T_3 D) p_0^3 + \dots. \quad (8)$$

這就是由觀測的 T_p 而計算絕對溫度 T 的公式，是舊日的公式的推廣^[6]。

同樣的計算也可用到定容氣體溫度計的改正。令定容絕對溫標的定義為

$$T_v = T_3 p/p_3, \quad (9)$$

其中 p_3 是氣體在水的三相點時的壓強。設 V_0 為氣體的體積，並用卡末林·昂尼斯的物態方程的 V 展開式：

$$pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots, \quad (10)$$

其中 A, B', C', D' 等也叫做維里係數。這兩組維里係數的關係是(見附錄)

$$B' = AB, \quad C' = A^2C + AB^2, \quad D' = A^3D + 3A^2BC + AB^3. \quad (11)$$

用了(10)式以後，得

$$\left. \begin{aligned} pV_0 &= A + \frac{B'}{V_0} + \frac{C'}{V_0^2} + \frac{D'}{V_0^3} + \dots, \\ p_3V_0 &= A_3 + \frac{B'_3}{V_0} + \frac{C'_3}{V_0^2} + \frac{D'_3}{V_0^3} + \dots. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

代入(9)，並用(7)，得

$$A_3(T - T_0) = (T_0B'_3 - T_3B')V_0^{-1} + (T_0C'_3 - T_3C')V_0^{-2} + (T_0D'_3 - T_3D')V_0^{-3} + \dots. \quad (13)$$

這就是由觀測的 T_0 而計算絕對溫度 T 的公式。假如要用物態方程(3)來求 T_0 的改正，則公式將變得太複雜，用起來不方便。

以上所得到的公式(8)和(13)是決定絕對溫標的基本公式，也是最精確的公式。氣體溫度計是最可靠的和最精確的測定絕對溫度的儀器。但是氣體溫度計在使用上很麻煩，所以在實用上採用一種國際溫標，以電阻溫度計和溫差電偶為基礎。下面討論這個問題。

三. 電阻溫度計和溫差電偶

參照 1948 年國際標準，茲建議對電阻溫度計作下列規定：

(甲) 在三相點 (T_3) 與銻點 (T_{sb}) 之間，純鉑電阻溫度計的電阻 R 與溫度 T 的關係為 (T_{sb} 的數值約為 903.7)

$$R = a + bT + cT^2, \quad (14)$$

其中三個係數 a, b, c 是由三點的電阻來決定。這三點是：(i) 三相點 $T_3 = 273.1700$ ，(ii) 汽點 $T_1 = 373.16$ ，(iii) 硫點 $T_s = 717.76$ 。

(乙) 在三相點 (T_3) 與氧點 (T_{ox}) 之間, 純鉑電阻溫度計的電阻 R 與溫度 T 的關係為

$$R = a + bT + cT^2 + d(T - T_1)(T - T_3)^3, \quad (15)$$

其中 a, b, c 三常數與 (14) 式中的相同, 第四個常數 d 由氧點 ($T_{\text{ox}} = 90.19$) 的電阻來定. (15) 式中的 T_1 指汽點的絕對溫度.

上面兩個公式 (14) 和 (15) 在應用時也可表為類似於卡倫德 (Callendar) 形式和范杜森 (Van Dusen) 形式如下:

$$R = R_3 + \alpha R_3(T - T_3) + c(T - T_3)(T - T_1), \quad (14')$$

$$R = R_3 + \alpha R_3(T - T_3) + c(T - T_3)(T - T_1) + d(T - T_1)(T - T_3)^3; \quad (15')$$

其中

$$\alpha = \frac{R_1 - R_3}{(T_1 - T_3) R_3}, \quad (16)$$

R_1 和 R_3 分別為汽點和三相點時的電阻. (14') 和 (15') 兩式中的 c 和 d 與 (14) 和 (15) 兩式中的一樣, 而 R_3 和 α 與 a 和 b 的關係為

$$\left. \begin{aligned} a &= R_3 - \alpha R_3 T_3 + c T_3 T_1, \\ b &= \alpha R_3 - c(T_3 + T_1). \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

實際純鉑的電阻接近於下列數值:

$$\frac{R_1}{R_3} = 1.3913, \quad \frac{R_s}{R_3} = 2.6502, \quad \frac{R_{\text{ox}}}{R_3} = 0.2462.$$

用了這些數值之後, (14) 和 (15) 化為

$$R/b = T - 29.98 - 1.364 \times 10^{-4} T^2, \quad (14'')$$

$$R/b = T - 29.98 - 1.364 \times 10^{-4} T^2 - 1 \times 10^{-9} (T - T_1)(T - T_3)^3, \quad (15'')$$

而 b 的數值為

$$b/R_3 = 0.0042916.$$

其次討論溫差電偶溫度計. 在銻點 (T_{sb}) 與金點 (T_{Au}) 之間, 純鉑與鉑銻合金 (銻佔 10% 重量) 所構成的溫差電偶 (簡稱鉑電偶) 的電動勢 E 與一端的

溫度 T 的關係爲

$$E = a + bT + cT^2, \quad (18)$$

其中三個常數 a, b, c 由溫差電偶的一端在三個溫度的電動勢來定, 而另一端經常保持在冰點(不必在三相點)。定三個常數所用的三個溫度是: (i) 銻點, 銻點的溫度數值由純鉑電阻溫度計測定, 須近於 $T_{\text{sb}} = 903.7$, (ii) 銀點 $T_{\text{Ag}} = 1234.0$, (iii) 金點 $T_{\text{Au}} = 1336.2$ 。

實際鉑電偶的電動勢接近於下列數值:

$$E_{\text{sb}} = 5530 \text{ 微伏}, \quad E_{\text{Ag}} = 9117 \text{ 微伏}, \quad E_{\text{Au}} = 10300 \text{ 微伏}.$$

用了這些數值之後, (18) 化爲

$$E = -2439 + 7.323 T + 0.0016545 T^2 \text{ 微伏}. \quad (18')$$

四. 討 論

以上討論了在選擇絕對溫標爲標準以後所引起的一系列問題, 即關於最基本的標準點選擇爲水的三相點, 關於氣體溫度計的改正, 以及關於電阻溫度計與溫差電偶的規定。總結起來, 選擇絕對溫標爲標準有下面一些優點:

(一) 在科學上有統一的標準溫標, 實用的溫標與熱力學第二定律在理論上所規定的溫標一致。

(二) 在規定實用的國際標準溫標時在各個溫度範圍內有統一的溫標, 以避免像現在所定的在金點以下爲攝氏溫標、在金點以上爲絕對溫標那種不合理的情形。

(三) 可以把求某一點的絕對溫度這一問題包含在氣體溫度計的改正之中, 不必像過去求冰點的絕對溫度費如許多的事。氣體溫度計的改正和求某一點的絕對溫度在過去是兩件獨立的事情, 現在是統一起來了。

(四) 溫度測量的精確度大爲提高。由於絕對溫標的零點已經在理論上完全確定了, 所以只要選定某一固定點的絕對溫度, 就可把絕對溫標完全確定。這一點有很重要的實際意義, 因爲我們可以選擇在實際測量中最精確的溫度作爲標準, 那末任何一點的溫度的精確度就只與本身的精確度有關, 不會牽涉到其他點的溫度。但是在過去就不是這樣。在過去, 由於選定了汽點與冰點之間的溫度差爲 100, 就使得冰點的絕對溫度的精確度受汽點的牽制而不能提高。費了多

少年來許多實驗的精力還只能達到 $T_0 = 273.16 \pm .02$ 。但是，我們却可以測量冰點到萬分之一度。由此可見，在採用絕對溫標為標準並且選定水的三相點的絕對溫度以後，溫度測量的精確度將會大大提高。

附錄：兩組維里係數之間的關係

由 (3) 及 (10) 式中消去 p ，得

$$\begin{aligned} A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \frac{E'}{V^4} + \cdots \\ = A + B \left(\frac{A}{V} + \frac{B'}{V^2} + \frac{C'}{V^3} + \cdots \right) + C \left(\frac{A}{V} + \frac{B'}{V^2} + \frac{C'}{V^3} + \cdots \right)^2 + \cdots. \end{aligned}$$

令兩方係數相等，得

$$\begin{aligned} B' &= AB, \quad C' = BB' + CA^2, \quad D' = BC' + 2CAB' + DA^3, \\ E' &= BD' + C(2AC' + B'^2) + 3DA^2B' + EA^4. \end{aligned} \quad (19)$$

由此解出 C' 、 D' ，即得 (11)。

若想得級數展開式的普遍項的關係可應用拉格朗日展開定理。設 (3) 及 (10) 的普遍形式各為

$$pV = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n p^n, \quad (20)$$

及

$$pV = \sum_{n=0}^{\infty} \mu_n V^{-n}. \quad (21)$$

在拉格朗日展開定理中^[7]：

$$\zeta = a + t \varphi(\zeta), \quad f(\zeta) = f(a) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{t^n}{n!} \frac{d^{n-1}}{da^{n-1}} \{f'(a) [\varphi(a)]^n\},$$

令

$$a = 0, \quad t = \frac{1}{V}, \quad \zeta = p, \quad f(\zeta) = \zeta, \quad \varphi(\zeta) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda_n \zeta^n,$$

則得

$$\mu_n = \frac{1}{(n+1)!} \frac{d^n}{dp^n} \left(\sum_{l=0}^{\infty} \lambda_l p^l \right)^{n+1} \Big|_{p=0}.$$

展開得

$$\mu_n = n! \sum_{(\alpha)} \prod_{l=0}^{\infty} \frac{\lambda_l^{\alpha_l}}{\alpha_l!}, \quad (22)$$

其中 $\sum_{(a)} \alpha_i$ 對滿足下列兩條件的正整數(包含零) α_i 求和:

$$\sum_{i=0}^{\infty} i \alpha_i = n, \quad \sum_{i=0}^{\infty} \alpha_i = n + 1. \quad (23)$$

可以證明 (11) 式是 (22) 式的特例。以上應用拉格朗日展開定理來證明 (22) 式是首先由以前我的一個學生陳篤在 1946 年得到的。

參 考 文 獻

- [1] Chappuis, P., *Trav. et Mém. du Bur. Int. Poids et Més.* **6** (1888); **13** (1907).
Henning, F., "Temperaturmessung," *Handbuch der Physik* **9** (1926), 533.
- [2] Burgess, G., *J. Research, Bur. Stand.* **1** (1928), 635.
- [3] Giauque, W. F., *Nature* **143** (1939), 623.
- [4] Stimson, H. F., *J. Research, Bur. Stand.* **42** (1949), 209.
- [5] 見 *Handbuch der Experimentalphysik* VIII/2 (1929), pp. 138-179.
- [6] 見 Holborn, H. L. u. Otto, J., *Zeit. f. Phys.* **33** (1925), 10; **38** (1926), 366.
Roberts, J. K. *Heat and Thermodynamics* (2nd ed. 1933), p. 8. Saha, M. N. and Srivastava, B. N. *Treatise on Heat*, (2nd ed. 1935), p. 15.
- [7] 見 Whittaker and Watson, *Modern Analysis*, p. 133.

SOME PRACTICAL PROBLEMS ARISING FROM THE ADOPTION OF THE ABSOLUTE SCALE OF TEMPERATURE AS STANDARD ,

WANG JWU-SHI

(Peking University)

ABSTRACT

Some practical problems arising from the adoption of the absolute scale of temperature as standard in place of the Celsius scale are discussed. The absolute scale is fixed by assigning a numerical value (say $T_3=273.1700$) to the triple point of water. The problems considered include the correction of gas thermometer readings, the specification of the platinum resistance thermometer and of the platinum thermocouple. It is pointed out that, when the absolute scale has been chosen as standard, the determination of the absolute temperature of the ice point and the correction of gas thermometers become one and the same task. It is further pointed out, that the accuracy in the experimental determination of the absolute temperature will be greatly increased.