溫度量測學

編纂者：曾　增　春

科技圖書股份有限公司

溫度量測學

編纂者：曾　增　春

科技圖書股份有限公司

自　　序

溫度是科學上的一個基本變量，不論在熱力學、熱傳導、流體力學、空氣動力學、太空航空學、化學或物理學上皆不可一日無之。在實際的工程應用上，溫度的量測或控制則是一個絕對重要的環節。本書所介紹的就是各種用以測量不同環境溫度的感知器與常用系統。

本書之論編成，主要取材於下列書籍；特列出以誌謝意

(一) Fundamentals of Temperature，Pressure，and Flow Measurements，1977 年第二版，R．P．Benedict 著，

(二) Measurement system，1975 年，E．O．Doebelin 著，

(三) Process Instruments and Controls Handbook，第二版 D．M．Considine 主編。

(四) Instument Enginers Handbook，Vol．I Process Measurement Bela G．Liptak 主編。

編譯者　曾增春誌

目　　錄

第十三章 暫態溫度量測

第一章　早期在熱度量測上的努力

1.1　熱與冷的一般認識

在我們極想像所能溯及的遠古，人類已經認識到熱度。例如：熾熱的太陽、冱寒的水、如火炙的沙漠、清涼的森林、燒燙的油脂、酷冷的冰塊等等。

因為痛楚的限制，人們不可能在極熱或極冷的情況裏作分辨溫度高低的工作。就是在不疼痛的溫區內，人們所能感覺的也只是相對的溫度而已。因此在科學的觀點上，人類的感覺不足以担當溫度感知與量測的重任。

1.2　歷史回顧

根據一些史料的記載，第一位發明儀器以測量熱與冷的人物應該是伽利略（Galileo Galilei）。他的弟子之一 Vincenzo ViViani 在"伽利略的生平"一書中說道"---1592 年抄，伽利略接任 Padna 數學會主席期間，他發明了一種玻璃內裝入水與空氣的溫度計---- "。此外，威尼斯的 Francesco Sagredo 在 1613 年 5 月 9 日寫給伽利略的信說"---- 鄙人已將閣下所發明用以量測熱度的儀器作成數種較便利的型式，如此在不同位置的溫度差異就可測出了 ----- "。此種溫度計會受大氣壓力的影響，於今稱之為氣溫度計。

"溫度計（thermometer）"這個字眼首度出現於 J．Leurechon 在 1624 年所著的一本書"La Recreation Mathematique" 。這位作者在書中對溫度計的描述是"----- 一種玻璃製成的儀器，上端有一小管球、接下來是一長頸，好一點的是細管，底端則是一個灌滿水的瓶子 ----- 那些想以數字或度數來表示溫度變化的人，就沿細管畫上一條綫，再將它分為八度，根據哲學家們 ----- "。

1654 年左右，一位塔斯卡尼（Tuscany 義大利的一行政區）的大公爵 Ferdinand 二世，把溫度計做成常見的式樣。他在球泡與桿管內灌滿酒精並加以密封，這就是第一具不受大氣壓影響的溫度感知儀器。

1664 年，Robert Hooke 在溫度計上添上零點，" ----- 當球泡置於凝固中的蒸餾水中時，桿管內的液柱高度即定為零點 -----"。

一位身兼數學家與科學家的荷蘭人 Christian Huygens 注意到早期高溫學家遇到的困境。在一封 1665 年 1 月 2 日的信裏他寫到" ----- 替熱與冷訂定一種普遍而確定的標準是一項很好的構想，確保球泡與桿管的容積維持某一明確的比例並以水開始凍結的溫度為度數起始點，以水的沸點則更好 ----- "。

又 1665 年 Robert Boyle 說" ----- 我們極需一個標準 ----- 目前我們不知如何稱呼這些溫度差量，我們的感覺也無以憑藉，而溫度計又如此漫無標準。因此實際上，我們無法像測量時間、距離、重量的去解決冷度的量測 ----- "。

顯示這期間在溫度計的刻度分畫上完全任意而行的情形可見於 L. Magalotti 所著的書中所描述 1667 年 Acadimia del Cimento " ----- 下一件事就是以分規將管頸部分十等分，在每個分畫上以白色瓷釉為記。並且你也可以在各分畫之間標上綠色玻璃或黑色瓷釉，這種次要的分畫以 Eye 所做的最好、多多練習可較容易地 ----- "。

末及 1694 年，Carlo Renaldini 繼伽利略後也担任數學會主席，他建議以冰的熔點與水的沸點為溫度計刻度的二固定點，他在此二定點間作 12 等分，但好消息總不若壞消息傳播得快速，Renaldini 對測溫術的貢獻在受到賞識之前就已被遺忘、湮滅了。

1701年，牛頓又自行定義了以兩個可複製的固定點（恒溫點）為基礎的溫度刻度，在這"界石"之間就不會發生因多種不同的溫度刻度所造成的曖昧情況了。其中的一個定點選在冰的熔點，且定此為零點；另一點則選為一個健康的英國人腋窩的溫度，並標為 12。依照牛頓所謂"熱的等分"，水的沸點將在 34 的刻度上。

1706 年，阿姆斯特丹的一位儀器製造家 Daniel Gabriel

Fahrenheit 開始製造溫度計。他寫道：" ----- 當我知道水在一個明確的熱度上沸騰之後，我立刻感到一股自行製造一具溫度計的強烈慾望，使我能以自己的雙眼來觀察這種美妙的自然現象，並以實驗使自己相信這個眞理 ----- "。Fahrenheit 首次使用 Florentine 溫標（90，0，90）；然後他又設計了一種 0，12，24 的刻度，最後，爲了便於細分，他定了三個刻度：0，48，96 。如他所說的" ----- 在我的溫度計裏 48° 是一個健康男人的血液溫度與人工所能達到最冷溫度的中間值，這種最冷的溫度可由水，冰、結晶氨是或普通的塩等物質的混合物中得到，"對所有 Fahrenheit 的儀器，" ----- 它們刻畫的度數彼此一致，其變化量應在固定界限內 ----- "。正常大氣壓力下，Fahrenheit 發現水的熔點與沸點分別爲 32 及 212 ，這種華氏溫標很快地被採用爲最值得信賴的溫度標示。

1742 年，烏普沙拉（Uppsala ，瑞典東部一城市）大學的一位天文學教授 Anders Celsius 假設一種以水的沸點爲 0 ，冰的熔點爲 100 的溫標，次年里昂的 Christin 也提出了我們所熟悉的百分溫標（現在稱爲攝氏溫標 Celsius Scale）。圖 1·1 顯示華氏溫標與攝氏溫標間的一些關係。

漸漸地，我們曉得不是一個，不是兩個，也不是任何個數有限的固定點就可定義一個可接受的溫標——不論這些點是否經過明智的挑選。爲了避免定點外曖昧不清的情況，一種標準的內插方式與步驟是必要的。在十八世界末葉，定點間內插方式的種類就和當時吹玻璃的科學家們一樣多如牛毛，而所使用的測溫物質的類別亦多得不勝枚擧。因此一般說來，沒有任何兩支憑經驗標示的溫度計在彼此達到熱平衡時可得到相同的讀數。

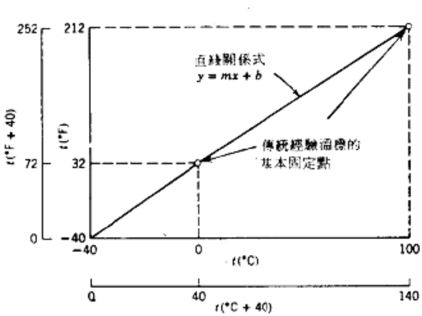

圖1·1 常用經驗溫標的關係式。對F與C溫標 $y = mx + b$，其中 $m = \Delta F / \Delta C = 180 / 100 = 9/5$，$b = 32$，由此得 F＝9／5（C）＋32與C＝5／9（F－32）。對（F＋40）與（C＋40）溫標，$y = mx + b$，其中的 $m = \Delta F / \Delta C = 180/100 = 9/5$，$b = 0$，由此得 F＝9／5（C＋40）－40與C＝5／9（F＋40）－40（對稱關係式）

第二章　氣體溫度計

在十九世紀初葉，根據Boyle、Gay-Lussac、Clapeyron 及 Regnault 諸人的研究結果，人們利用氣體的膨脹原理製成一支溫度計。這種所謂的氣體溫度計很快地得到人們的信賴，並漸漸成爲比較各型溫度計的標準。

2.1 Boyle-Mariotte定律

1662年Robert Boyle經過很謹愼的觀察後，他發現在等溫與有限壓力變化下，不論壓力在哪一個水平，定量氣體的壓力與體積的乘積是一個常數。在歐洲，Edme Mariotte也於1676年發表了同樣的觀察結論。此Boyle -Mariotte定律可表爲

$$(pv)_t = K_t, \tag{2.1}$$

其中的下標 t 表示狀態變化只在等溫狀況中進行，K 爲常數，其下標 t 表示儘管等溫的 pv 値的確保持不變，但此數值仍隨溫度水平而變。

今日，我們知道Boyle的認識相當有分寸，因爲沒有任何眞實氣體完全符合（2・1）式。

2.2 Charles-Gay-Lussac定律

Jacques-Alexandre C-sar Charles在1787年、Joseph Louis Gay-Lussac在1802年曾經發現同體積的等壓眞實氣體（例如氧、氮、氫、二氧化碳及空氣）的溫度提升量相同時，體積的膨脹量亦相同。Charles-Gay-Lussac定律可表爲

$$\frac{1}{v_0}\left(\frac{v-v_0}{t-t_0}\right)_p = \alpha_{0p}, \tag{2.2}$$

其中的下標"p"表示狀態變化是在等壓狀況中進行的，"o"表示變數以某一確定的參考點算起（通常爲水的冰點），α爲一常數，其下標"op"表示儘管任何氣體的定壓體膨脹係數爲一常數，但其值可隨參考點或壓力水平而改變。t 代表以任何經驗溫標所標示的溫度。

同樣的，定量氣體的體積保持不變時，壓力的變化和溫度變化成比例關係。因此Charles - Gay - Lussac 定律也可表爲

$$\frac{1}{p_0}\left(\frac{p-p_0}{t-t_0}\right)_v = \alpha_{0v}, \tag{2.3}$$

其中的下標"v"表示狀態的變化是在定容狀況中進行。α的下標"ov"表示α值可隨參考點或容積的不同而變。今日我們知道沒有任何完全符合Charles - Gay - Lussac 定律的眞實氣體。

2.3 Clapayron的狀態方程式

Emile Clapeyron 在1834 年首度把Boyle - Mariotte 及Charles - Gay - Lussac定律結合成氣體狀態方程式。依所選擇的相關變數是壓力遨是容積可得到不同的Clapeyron 方程式。

先考慮一單相、單元素的物質，我們可得

$$v = f(p, t)$$

或

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t dp + \left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p dt. \tag{2.4}$$

但由（2·1）式

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_t = -\frac{v}{p}. \tag{2.5}$$

由（2·2）式

$$\left(\frac{\partial v}{\partial t}\right)_p = \alpha_{0p}v_0. \tag{2.6}$$

將（2·4），（2·5）和（2·6）三式結合起來可得

$$\frac{dp}{p}+\frac{dv}{v}=\frac{dt}{v/(\alpha_{0p}v_0)}. \tag{2.7}$$

由（2·2）式

$$\frac{v}{\alpha_{0_p} v_0}=\left(t-t_0+\frac{1}{\alpha_{0p}}\right) \tag{2.8}$$

將此式代入（2·7）式，並積分後可得

$$\ln p+\ln v=\ln\left(t-t_0+\frac{1}{\alpha_{0p}}\right)+\ln R_p, \tag{2.9}$$

其中R為積分常數，下標p表示Charles-Gay-Lussac定律的定壓形式。取（2·9）式的反對數，得

$$pv=R_p\left(t-t_0+\frac{1}{\alpha_{0p}}\right), \tag{2.10}$$

其中積分常數R_p在參考狀態上決定，即

$$R_p=p_0 v_0 \alpha_{0p}, \tag{2.11}$$

（2·10）式括弧內的量表示從氣體溫度計零點算起的溫度（以氣體定壓體膨脹係數表之），因為〔$t-t_0+(1/\alpha_{0p})$〕相當於以一個新的溫標來標示溫度。此溫標的零點比經驗溫標的零點低了〔$(1/\alpha_{0p})-t_0$〕，但它們的分畫大小相同。

如果以壓力p作為相關變數，則

$$p=f(v,t)$$

或

$$dp=\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv+\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_v dt. \tag{2.12}$$

和前面相似的步驟，最後可得

$$pv=R_v\left(t-t_0+\frac{1}{\alpha_{0v}}\right), \tag{2.13}$$

其中Rv也是個積分常數，下標v表示使用了Charles-Gay-Lussac定律的定容形式（2·3）。此Rv可在參考狀態求得

$$R_v=p_0 v_0 \alpha_{0v}. \tag{2.14}$$

（2·13）式括弧內的量表示從氣體溫度計零點算起的溫度（以氣體之定容壓力係數表之）。這種氣體溫度計的溫度讀數不是固定不變，它隨①用以決定α的氣體，②決定α值的方法，③決定t與t_0的溫

度計等諸因素的不同而有所差別。

方程式（2·10）與（2·13）稱Clapeyron 的狀態方程式。今日我們知道沒有任何眞實氣體的熱力學狀態完全符合Clapeyron 方程式。

2.4 Regnault理想氣體

Victor Regnault 在1845 年發現任何眞實氣體在大氣壓力下從冰點加溫至蒸汽點的過程中，平均體膨脹係數為每度C1／273 ，而Gay-Lussac 估計則為每度C1／267 。Regnault 也發現任何眞實氣體在定容下從冰點加熱至蒸汽點的過程中，平均定容壓力係數亦約為每度C1／273 。

然而Regnault 同時了解所有永久氣體的定壓體膨脹係數只是約略相等，其容積係數也只是約等於其壓力係數。為簡單計，他假設了一種完全合於Boyle-Mariotte和 Charles-Gay-Lussac 定律的虛構物質，即他所稱的"理想氣體"，其熱力學狀態符合Clapeyron 方程式。當然對理想氣體 $\alpha_{op}=\alpha_{ov}=\alpha^{o}$ ，因此$R_p=R_v=R$ 。Regnault 理想氣體的狀態方程式就變成

$$pv=R\left(t-t_0+\frac{1}{\alpha^{0}}\right), \tag{2.15}$$

其中括弧內的量表示在理想氣體絕對溫標上的溫度，此溫標的零點比經驗溫標低（$1/\alpha_o-t_o$）

理想氣體的積分常數（$R=p_oV_o\,\alpha^o$）可以另一種觀點來觀察。假使（2·15）式的兩邊都同乘該氣體的分子量（M·W），那麼M·W·×v表示此氣體的摩耳體積。由亞佛加厥假設：同溫同壓的情況下，所有氣體的摩耳體積都相等。那麼M·W·×R亦皆相同。又分子量與積分常數R都與溫度、壓力無關。因此M·W·×R就成為通用氣體常數，以R代表。若干典型的M·W·，R與R列於表2·1 。

今日我們知道沒有滿足Regnault條件的眞實氣體。但是Regnalt發現在嚴密遵循所指定的實驗步驟與條件下，不同氣體溫度計的讀數差異相當有限。因此就以氣體溫度計導出一系列參考溫度，這些溫度

構成了測溫術的一個實用的"標準"。但膨脹式氣體溫度計的壓力必須明確，壓力式氣體溫度計的比容必須明確，二者所使用的測溫物質亦需經過規定，此外還應該遵循一定的測試步驟，在以上的前提下才能眞正地定義一種參考溫度。

表 2-1　幾種常見氣體的氣體常數

氣體	分子量	氣體常數, R $\frac{\text{ft lbf}}{{}^\circ R\ \text{lbm}}$	氣體常數, R $\frac{J}{\text{kg}\ K}$
空氣 —	28.96	53.36	287.1
二氧化碳, CO_2	44.01	35.11	188.9
氮, N_2	28.01	55.17	296.8
氧, O_2	32.00	48.29	259.8
水, H_2O	18.02	85.77	461.4

其中 $R = \frac{\mathbf{R}}{\text{MW}}$

而 $\mathbf{R} = 1545 \frac{\text{ft lbf}}{\text{lbm mol}\ {}^\circ R}$

$= 8315 \frac{J}{\text{kg mol}\ K}$

第三章　溫度的熱力學觀

3.1　Kelvin的熱力學溫標

Willian　Thomson（晚於Load　Kelvin）於1848年認定了Sadi　Carnot 在1824　年所作有關可逆熱機的分析可作為定義絕對溫標的基礎，因為這種利用兩個等溫過程、兩個絕熱過程的可逆卡諾引擎的效率僅是兩個經驗溫度的函數，而和使用的工作介質無關（見圖3·1）。Thomson 假設絕對熱力學溫度函數Θ可表為

$$\frac{\delta Q}{Q}=\frac{d\Theta}{\Theta}=f(t)\,dt, \tag{3.1}$$

其中Θ是經驗溫度 t 的任意函數，Kelvin　採用焦耳的一個建議而設定一個新的溫度函數。他令$\Theta\simeq[t-t_o+(1/\alpha_{op})]\simeq[t-t_o+(1/\alpha_o)]$，又根據Regnault　對多種氣體體膨脹係數的觀察而採用273為$1/\alpha$的理想常數值。若以O°C為參考溫度（t_o=o），則Kelvin 的絕對溫標與習見的攝氏溫標之間的關係為

$$\Theta_c=t(^\circ\mathrm{C})+273. \tag{3.2}$$

更深入地比較Θ溫標與經驗溫標的分量時（即令$\Theta_{steam}-\Theta_{ice}=t_{steam}-t_{ice}$），Kelvin　成功地建立絕對熱力學溫標的完整意義。他總結地說道"為了在溫度的讀數上選擇一單位或度數，我們可以令某一明確的溫度（例如冰熔解的溫度）為任何我們所希望的數目。或許我們也可以選取兩個固定的溫度（例如在緯度45°、29.9218　in　Hg　冰的熔點與水的沸點）之間的溫度差並令此溫差為一任意數目，例如100。只有後者在目前科學狀態較易於做到，這是因為新溫標的建立必須與人們所熟悉的實際測溫術相銜接。但在理論的觀點上，前者遠勝於後者，而且終將被採行。

Kelvin　知道除非能發明某種可實現這種絕對溫度的實驗方法，