

温度测量

TEMPERATURE

[英] T. J. 查恩 著

凌善康 赵琪 李汉霖 李晓然 译

中国计量出版社

温 度 测 量

〔英〕T.J.奎恩 著

凌善康 赵 琪 译
李诤谟 李湜然

中 国 计 量 出 版 社

内 容 提 要

本书为国际温度测量界公认的权威性专著，对 0.5K 到 3000K 范围内的测温原理作了深入而系统的阐述。书中主要内容包括：温度的含义、经典热力学和统计力学中的温度概念；历次温标的建立及演变；用现代技术对热力学温度的准确测定；固定点、比较槽的原理和特性；用电阻法、热电法、辐射测温法和水银温度计作精密的、实用的测温研究。

本书深入研究各种测温仪器的原理、结构、使用方法和误差分析等。对从事精密测温 and 工业测温的工作人员将有很大的帮助；大专院校师生和有关温度测量的科技人员在教学和科研中均可参考使用。

Temperature

T. J. QUINN

ACADEMIC PRESS INC. 1983

温 度 测 量

[英] T. J. 奎恩 著

凌善康 赵 琪 译

李汭谟 李澍然

责任编辑 窦绪阶

—

中国计量出版社出版

(北京和平里11区7号)

北京市通县漂白印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

—

开本 850 × 1168 1/32 印张 13 7/8

字数 372 千字 印数 1—5 000 (精)

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

统一书号 15210·610

定价 4.90 元

科技新书目:127—184

序 言

本书对 0.5 K 到 3000 K 范围内的测温原理作了综合性阐述。在过去 25 年内，测温领域虽无惊人的发展，但是前进的步子是十分扎实的，相当多的进展已经可以评述并能汇集成册了。所以出版这样一本著作的时机已经成熟。新的测温研究很多是关于 30 K 以下的温区，因此，这就给建立“1976 年 0.5~30 K 的临时温标”打下了基础。由此，本书以 0.5 K 作为下限。高温端未作限定，如果待测温度的系统属于热平衡态，则第七章的辐射测温法原则上可用于测量任意高的温度。尽管液氮温度与接近铂熔点温度之间有较宽的温区，但是，对于与温度计的热平衡和热接触的要求却是共同的。这些要求对任何温度下的各种测量都是存在的，这点将贯穿全书。没有清晰的物理学概念，很难将各种测温原理、准确度、范围和基本局限性阐述透彻。为此，在每章之始都简要地阐明该方法与测温学理论、实践有关联的物理学原理。

绪论中概要地讨论了“温度”的含义、测温学的发展史以及基准测温与次级测温的重要区分。第二章介绍了测温方法的国际协议以及国际实用温标的评价与现状。第三章为测定热力学温度的主要方法，包括气体、声学 and 噪声测温技术。第四章为建立温标的各固定点，这里包括各种气体的三相点和沸点，以及金属的凝固点和超导转变点。温度计比较用的均匀温度容器也列入此章中。以下三章为电阻、热电偶和辐射测温的基本实用方法。绪论和以下各章中均详细地介绍标准实验室中所能达到的最高准确度的物理原理和使用方法，同时也给出了工业应用中的某些实例。最后一章为玻璃水银温度计，每章之后均列出综合性的参考文献目录。

在本书的写作过程中，我的朋友们和同事们花费了许多时间

来阅读和修改本书手稿，对此谨表示衷心地感谢。由于他们有益的批评，曾改正了许多错漏之处，作者在此特别要感谢 Jan de Boer (Amsterdam 大学)，Ron Bedford, Hugh Preston-Thomas (NRC)，Ralph Hudson (NBS, BIPM)，J. S. Johnson (Rosemount 工程公司) 和 NPL 温度室的前同事 Keith Berry, Peter Coates, Tony Colclough, Maurice Chattle 和 Richard Rusby。同时要感谢 Jacqueline Monprofit, 以及最后阶段的 Monique Petit 协助手稿的打字工作，Christian Veyradier 帮助制图。感谢国际计量局局长提供了上述设备，此外，作者必须感谢本物理丛书的主编剑桥大学的 Alan Cook 教授对编写本书所给予的莫大鼓励。作者谨以此书献给我的夫人，感谢她在无数的周末和夜晚给予我融洽的帮助。

奎恩 (Terry Quinn)

1983 年于国际计量局

缩 写 表

在本书中经常会提到某些实验室、研究所、各种委员会和组织。为简化起见，只用缩写名，全称只出现一次。以下为缩写的索引：

ASTM American Society for Testing and Materials, 美国试验和材料协会。

BIPM Bureau International des Poids et Mesures, Sevres, 国际计量局, 色佛尔。

CCT Comite Consultatif de Thermometrie, 温度咨询委员会。

CGPM Conference Generale des Poids et Mesures, 国际计量大会。

CIPM Comite International des Poids et Mesures, 国际计量委员会。

CSIRO Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Division of Physics, Syney, 联邦科学和工业研究组织, 物理部, 悉尼。前称 National Measurement Laboratory (NML) 国家测量实验室。

IEC International Electrotechnical Commission, 国际电工委员会。

INM Institut National de Metrologie, Paris, 法国国家计量所, 巴黎。

IMGC Istituto di Metrologia "G. Colonnetti", Turin, 意大利国家计量所, 都灵。

KOL Kamerlingh Onnes Laboratory, Leiden, 荷兰开墨林昂尼斯实验室, 莱顿。

MIM Mendeleev Institute of Metrology, Leningrad. 苏联门捷列夫计量院，列宁格勒。

NBS National Bureau of Standards, Washington, 美国标准局，华盛顿。

NIM National Institute of Metrology, Beijing, 中国计量科学研究院，北京。

NPL National Physical Laboratory, Teddington, 英国国家物理实验室，坦汀顿。

NRC National Research Council, Ottawa, 加拿大国家研究院，渥太华。

NRLM National Research Laboratory of Metrology, Tsukuba, 日本国家计量研究所，筑波。

PRMI Physico-Radio-Technical Measurement Institute, Moscow, 苏联物理技术与无线电技术测量研究所，莫斯科。

PSU Pennsylvania State University, 美国国立宾夕法尼亚大学。

PTB Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, 联邦德国技术物理所，布朗斯瑞克。

温度讨论会论文集参考文献说明

在“温度在科学和工业中的测量和控制 (Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry)”名称下已经举行了六次讨论会。第一届未出版会议论文集，第二届的论文集于1941年由Reinhold出版公司出版，这就是著名的“Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, Volume 1, 1941” (Reinhold)。

第三届论文讨论会于1954年举行，它的论文集名称为“Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, Volume 2, 1955”由Reinhold(New York)和Chapman & Hall (London) 公司出版，主编为H. C. Wolfe。

第四届论文讨论会于1961年举行，它的论文集名称“Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry Volume 3, Parts 1, 2 and 3, 1962”由Reinhold (New York) Chapman & Hall (London) 公司出版，主编为Herzfeld。

第五届论文讨论会于1971年举行，它的论文集名称为“Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, Volume 4, Parts 1, 2 and 3, 1972”由美国仪表学会出版，主编为H. H. Plumb。

第六届论文讨论会于1982年举行，它的论文集名称为“Temperature, its Measurement and Control in Science and Industry, Volume 5, Parts 1 and 2, 1982”由美国物理研究所出版，主编为J. F. Schooley。

因为这些论文讨论会收集了许多测温学方面重要的文章，所以本书中将十分频繁地引证。此类参考文献缩写成如：

Bedford, R. E. (1972). (题目名称). TMCSI, 4, 15-25. 与此相类似, 于1975年4月在英国国家物理实验室(NPL)中举行的欧洲温度测量会议, 其论文集由物理所出版(London)书名为“Conference Series No. 26, Temperature Measurement 1975, 本书在引证时缩写如:

Berry, K. H. (1975). (题目名称). Temperature-75, 27-32.

目 录

第一章 温度的含义和测温学的发展	(1)
1-1 温度:若干基本概念	(1)
1-2 经典热力学中的温度概念	(3)
1-3 统计力学中的温度概念	(8)
1-4 非平衡条件下的温度和负温度	(10)
1-5 T , k 和 R 值	(12)
1-6 测温学的起源	(15)
1-7 基准测温法和次级测温法	(19)
第二章 热力学温标和实用温标	(23)
2-1 引言	(23)
2-2 标准氢温标	(25)
2-3 1927 年国际温标 (ITS-27) 的由来	(26)
2-4 实用温标的原则	(29)
2-5 ITS-27 及其 1948 年修订版的评价	(31)
2-6 热力学温度单位的定义——开尔文	(33)
2-7 1968 年国际实用温标 (IPTS-68)	(35)
2-8 IPTS-68 低温段的唯一性	(41)
2-9 IPTS-68 与热力学温度的偏离	(44)
2-10 1976 年 0.5~30K 临时温标, EPT-76	(48)
2-11 ^3He 和 ^4He 蒸气压温标	(51)
第三章 热力学温度的测量	(61)
3-1 前言	(61)
3-2 气体测温法	(61)
3-3 声学测温技术	(83)
3-4 噪声测温法	(98)
3-5 磁测温技术	(108)
3-6 介电常数和反射率气体测温技术	(113)

第四章 固定点和比较槽	(125)
4-1 引言	(125)
4-2 比较槽和比较炉	(126)
4-3 热管	(133)
4-4 水和硫的沸点	(137)
4-5 低温沸点和三相点	(138)
4-6 超导转变点	(153)
4-7 金属的熔化和凝固	(155)
4-8 水的三相点	(165)
4-9 镓的三相点	(167)
第五章 电阻测温法	(174)
5-1 金属、合金和半导体的电阻	(174)
5-2 纯金属电阻率和温度的关系	(181)
5-3 半导体电阻率与温度的关系	(185)
5-4 高精度铂电阻温度计	(189)
5-5 工业铂电阻温度计	(209)
5-6 铈-0.5%铁电阻温度计	(220)
5-7 锗电阻温度计	(224)
5-8 热敏电阻	(231)
5-9 碳和渗碳玻璃温度计	(235)
5-10 磁场对电阻温度计的影响	(238)
5-11 温度测量中的电阻测量	(245)
第六章 热电偶	(257)
6-1 引言	(257)
6-2 热电测温的基本原理	(259)
6-3 热电偶的类型	(266)
6-4 延长导线和补偿导线	(291)
6-5 热电偶的分度	(292)
6-6 参考端	(298)
6-7 热电偶的热电势与压力的依赖关系	(299)
第七章 辐射测温法	(305)
7-1 引言	(305)
7-2 热辐射特性	(307)

7-3 实用黑体空腔发射率的计算.....	(320)
7-4 实用黑体空腔.....	(338)
7-5 辐射测温用的可复现源——钨带灯.....	(342)
7-6 辐射高温计.....	(356)
7-7 辐射法测量热力学温度.....	(371)
7-8 克服发射问题的实用辐射测温法.....	(373)
7-9 半透明介质的辐射温度计.....	(382)
第八章 玻璃水银温度计.....	(394)
8-1 引言.....	(394)
8-2 玻璃水银温度计.....	(395)
8-3 温度计玻璃.....	(399)
8-4 零位的长期变化和临时低降.....	(400)
8-5 专用温度计.....	(401)
附 录.....	(405)
I. 国际温标: 发表日期和版本.....	(405)
II. IPTS-68: 文本摘录, 第一部分(引言), 第二部分 (定义).....	(405)
III. 工业用铂电阻温度计的电阻比-温度 IEC 表(草案).....	(413)
IV. 热电偶参考表: B、E、J、K、R、S 和 T 型热电偶概 略表.....	(414)
V. 在本附录中所列的多项式是描述 IEC* 热电偶参考表.....	(422)
VI. Nicrosil-Nisil 热电偶概略参考表和参考函数.....	(431)

第一章 温度的含义和 测温学的发展

1-1 温度：若干基本概念

温度是一个物理量。它在相互热接触并处于热平衡的两个系统中具有相同的值。尽管这样表述温度的含义还需要稍作解释并对某些术语下定义（这一点将在下面述及），但是，它已为测温学打下了基础。热接触和热平衡的概念是十分重要的，唯缺少与温度量相联系的数值指示。在说明此问题之前，我们首先必须对温度量本身的特征作进一步的阐明。

在国际单位制*的 7 个基本量中，其中 4 个——质量、长度、时间和温度与人类的生存有着密切的关系。可是令人惊讶的是，其中之一的温度，直到 18 世纪人们对它几乎还没有什么概念。甚至在一个世纪以后，也只认为温度只是一个专门定义而已。经严密的考证，对温度的概念经历如此长期的发展，就毫不奇怪了。时至今日，还只有小部分温度计使用者能直观地来理解所测量的是什么。温度概念的最困难理解之处，在于它不仅是一个强度量，而且是一个与容易理解的广延量无任何关系的强度量。这一点可能是对温度的理解感到困惑的症结所在。压强也是一个强度量，它却比较容易理解，因为它与力有关。因此，压强是一个容易定量说明的强度量的例子。力是能够直接理解的一个物理量，我们可以表述“此力比那力大一倍”。密度（容易定量化），颜色（难于定量化）都属于强度量，都能直接觉察并立刻理解它。

温度虽可以由感觉器官直接觉察，但是更难以捉摸。人们

* 国际单位制 (SI)，第四版 (法文)，BIPM-1981。

对温度的主观判断，使我们得出“此物体比那物体更热些或更冷些”。尽管可以用这种表观的、简单的说法，毕竟也是很不可靠的。例如，依次接触一块木头，一张泡沫塑料，一段铜棒，虽然都在室温下，但是却会感到温度各稍有不同，并很难区别哪一件更热些或更冷些，当然人的手是一支不好的温度计。这里的道理并不简单，关系到人体产生热、冷感觉的方式，这一点已远远超出了本书的讨论范围。

热的概念和温度的概念密切相关，但也是经常容易混淆的。根据一般经验，使某些物质热起来所需要的热量有时比其它物质更多些，为什么会这样，往往不能立刻明了。然而深入一步，我们就会了解到这些日常经验中却包含着物质热特性的许多基本观念，包括热力学诸定律。第零定律（所以称之为“第零”是因为在第一定律和第二定律之后形成的）是关于物体相互热接触的状态。为了清楚地了解其含义，我们首先必须来定义几个名词术语。下面几个定义虽然还不够十分严格正确，但是对物质的温度和热特性的含义所作一般性的表述来说，对测温学入门还是有益的。有关这些热物理学基本问题的详细讨论，读者可以从本章的参考文献中所引证的热力学和统计力学教科书中查阅到。

我们经常谈到“系统”，它是指时间、空间扩展到接近常态测量过程的宏观统一体。一个这样的系统包括非常大量的物质粒子或场量，如光子，或两者均含。在所有情况下，这些系统是属于具有非常大量自由度的动态系统。所谓“孤立”系统是指与外界无任何作用的系统，而“密闭”系统是指与外界无物质交换的系统。如果一个孤立系统保持不变，就是说系统最终所达到的形状或状态将不再变化。此终态称为系统的热平衡态。虽然宏观上终态不再变化，可是微观上组成系统的粒子仍继续不断地作复杂运动。尽管如此，仍然需要几个参量来描述系统热平衡的宏观状态，其中一个参量称之为温度。

如果将两个最初隔离的系统通过一个共同壁相互接触，这时会发生什么情况呢？这就取决于壁的性质，如果此壁只起热变

化，而不起物质变化，我们称此壁为透热壁。这时组合系统最终达到新的热平衡态。接着，将这两个原来的系统分开，则每个系统新的热状态无任何变化。相反，如果壁是不透热的（但对系统做机械功），这就叫做绝热壁。

对于测温学来讲，非常重要的一点是要弄清楚什么是热平衡和热接触。我们已经对这些术语下了定义，严格地说，这些术语只应用于理想化条件下，也就是说，既对系统绝热，又保持接近于热平衡的终态。然而，实际中即使在十分仔细的情况下，也只能做到尽可能地理想化。这是我们应用经典热力学的理由之一。人们只能在一个方面，或几个方面（但不能在所有方面）设计出一个接近理想系统或理想条件的实际系统，而这些理想系统或条件都是以热力学基本定律为基础的。经典热力学的这些预言已毫无例外地为人们所证实。

1-2 经典热力学中的温度概念

在定义了某些术语之后，现在我们可以来阐明测温学的基本定律——热力学第零定律了。

“如果两个系统中每一个系统都与第三个系统处于热平衡，则它们彼此也必定处于热平衡。”

也可以作稍为不同的表述：

“如果三个或更多系统相互热接触，并处于热平衡，则任何两个系统必定与另一个系统处于热平衡。”

我们可以设想某一系统为温度计，依次与另外的系统热接触以发现它们是否处于相同或不同的热状态。

上面已提到，一个孤立系统的热平衡态，只用几个参量就可以完整地加以描述。这些物理量对每个热状态都有一个确定值。在热力学中称此量为状态参量（或状态变量）或热力学参量（或热力学变量）。如果一组独立的参量已经选定（这是必须的）它们足以定义一个热状态。而其它状态参量却是它们的函数。需要来定义系统平衡态的独立参量的数目由经验确定。

在描述各平衡系统热状态的热力学参量中，其中一个参量具有特殊的性质，即它在相互处于热平衡的不同系统中有相同的值，这个参量称为“温度”。因而，一切互为热平衡的系统都有相同的温度。如果进行热接触，则各个处于热平衡并有相同温度的一切系统将达到相互热平衡。现用另一种方式来表达热力学第零定律：即，如果处于热平衡的两个系统，每个都与第三个处于相同的温度下，则这两个系统具有相同的温度。

我们已经说过，一个系统的热平衡态可以由几个状态参量的确定值来唯一地定义。例如，理想气体的状态方程只由两个参量，压强 P 和摩尔体积 V_m 来确定。联系到热力学第零定律，说明在这些状态参量与温度之间有一个函数关系。这个函数关系可以写作：

$$f(P, V_m) = \theta$$

式中 θ 是“经验”温度。这个关系式叫做气体的“状态方程”。它的函数形式不能由热力学来确定，但可由实验确定，或由统计力学推导出。

如何给经验温度赋予数值，这就涉及热力学第一定律和第二定律。第一定律就是能量转化和守恒定律，即假定不仅对系统做功，而且通过壁与外界有热交换。相反，在绝热系统中，内能 U （它是一个强度量）的增加只能由对系统做功来达到。如果系统不是绝热的，那末，系统由热力学状态 A 以特殊的过程变到另一状态 B ，对系统所作的功 W ，当然取决于系统由状态 A 到状态 B 的途径。相反，内能的增加（等于 $U_B - U_A$ ）与做功的途径无关。对于一个非绝热系统，内能的增加（ $U_B - U_A$ ）将不等于 W ，其差值 Q 叫做热量。因此，热量是偏离绝热条件的一个量度。所以，由始态 A 和终态 B 所确定的任何热力学过程，其内能变化由下式给出

$$U_B - U_A = W + Q \quad (1-1)$$

这是由状态 A 到状态 B 的任意过程的热力学第一定律的表达式（热功当量已由焦耳著名的桨轮实验所证实）。

对于无限小过程，第一定律的表达式变为

$$dU = dW + dQ \quad (1-2)$$

式中 dU 代表无限靠近的初、终两态内能值的无限小增量。 dW 和 dQ 分别表示对系统所作的功和给予系统的热量的无限小量。按惯例，热量由较高经验温度的系统传递给较低温度的系统。这就导致第二个重要的热力学通则，热量总是以一定方向流动（从高温流向低温），除非采用特殊步骤使之逆向。这些特殊步骤总是包括附加上外部对系统做功。这就是热力学第二定律的基础，它可表述为：

“不可能设计这样一种热机，在循环工作时把热量从低温热源传到高温热源而不引起其它变化”。这是热力学第二定律的克劳修斯表述。

第二定律还有其它表述，如开尔文表述，它类似于克劳修斯表述，但更适应于工程。Caratheodory 表述则更倾向于用热机行为来表达基本定律，使热力学置于更公理化的基础上。第二定律的开尔文表述为：

“不可能设计出这样一种热机，在循环工作时，从单一热源吸取热量，使之完全变为相等的机械功而不产生其它影响”。热机在循环工作时，不论是克劳修斯或开尔文表述，均要求确认在完成过程之前后系统的能态应完全相同，因此，热和功的总量必须相互平衡。所以，克劳修斯和开尔文所考虑的过程只是原则上能够永远继续下去的过程。Caratheodory 的第二定律表述：

“一系统的任一平衡态的附近有绝热过程所不能达到的状态。”

已经表明，这种表述所得到的结果与开尔文和克劳修斯的完全相同。这个问题这里将不深入讨论，有兴趣于此的读者可参阅热力学教科书，特别是 Buchdaht 所著的热力学，可进一步了解 Caratheodory 的原理。

作为热力学领域基础的一个物理量——温度，它的实际定义是直接和上述热力学基本定律相联系的；由热力学第一定律开