

THERMODYNAMISCHE TEMPERATURSKALA, IHRE REALISIERUNG ZWISCHEN 90° UND 1500°K

HELMUT MOSER

Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Braunschweig, Deutschland

Seit Lord Kelvin im Jahre 1852 gezeigt hat, daß sich auf den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik eine Temperaturskala gründen läßt, die unabhängig von speziellen Stoffeigenschaften ist, war es nicht mehr zweifelhaft, daß dieser thermodynamischen Skala die Zukunft gehören würde. Sie ist denn auch bis auf den heutigen Tag die Grundlage aller Temperaturmessungen geblieben, und es sind besonders um die Jahrhundertwende große Anstrengungen gemacht worden, die praktischen Methoden der Temperaturmessung an die thermodynamische Skala anzuschließen.

Um thermodynamische Temperaturen zahlenmäßig angeben zu können, genügt der zweite Hauptsatz allein nicht. Dazu ist noch die Festlegung der Temperatureinheit, die sich nicht ohne Zwang in das C.G.S.-System einordnen läßt, *per definitionem* erforderlich. Dies ist bis vor einigen Jahren nach dem Vorschlag von Celsius (1742) dadurch geschehen, daß man das Temperaturintervall zwischen dem normalen Eisschmelzpunkt und dem normalen Wassersiedepunkt in 100 Grade eingeteilt hat, obwohl bereits Lambert (1760), Lord Kelvin u.a. darauf hingewiesen haben, daß für die Festlegung der Temperatureinheit ein einziger Fixpunkt genügt, wenn diesem ein bestimmter Temperaturwert zugeordnet wird. Dieser Gedanke ist im Jahre 1954 dadurch verwirklicht worden, daß die 10. Generalkonferenz für Maß und Gewicht¹ in Paris beschlossen hat, die thermodynamische Temperaturskala auf einen einzigen Fixpunkt, nämlich den mit sehr großer Genauigkeit reproduzierbaren Wassertripelpunkt, zu gründen und diesem den Temperaturwert 273,16°K zuzuteilen. Der Wassertripelpunkt dient seitdem als Bezugstemperatur für alle thermodynamischen Temperaturmessungen. Er liegt um 0,01 grd höher als der normale Eisschmelzpunkt, von dem aus, wie bisher, die Celsiustemperaturen gemessen werden.

Diese Neudefinition der Temperatureinheit ist z.Z. mehr von prinzipieller als von praktischer Bedeutung, denn der Wert 273,16°K ist so gewählt, daß die Temperaturdifferenz zwischen dem normalen Eisschmelzpunkt und Wassersiedepunkt innerhalb der Unsicherheit der heutigen thermodynamischen Meßverfahren 100,00 grd bleibt. Es ist jedoch möglich, daß mit Verfeinerung dieser Verfahren Abweichungen von dieser Differenz bis zu $\pm 0,005$ grd gefunden werden, da der normale Wassersiedepunkt nach der Neudefinition kein Fundamentalpunkt mehr ist.

1. FUNDAMENTALE MEßVERFAHREN

Der zweite Hauptsatz der Thermodynamik liefert viele Gesetzmäßigkeiten, auf die sich eine thermodynamische Temperaturmessung stützen

könnte (z.B. Carnotscher Kreisprozeß, Joule–Thomson-Effekt, Clausius–Clapeyronsche Gleichung). Es ist bemerkenswert, daß oberhalb von 90°K bisher von diesen Möglichkeiten der Temperaturmessung kaum Gebrauch gemacht wurde, einerseits weil die darauf zu gründenden Meßverfahren in der Durchführung zu schwierig und umständlich sind, andererseits weil die zu erwartende Meßgenauigkeit nur gering ist. Die wenigen Methoden, die praktisch für die direkte Messung thermodynamischer Temperaturen in Frage kommen, stützen sich fast ausschließlich auf Beziehungen, die nicht aus dem zweiten Hauptsatz ableitbar, sondern entweder auf statistischem Wege theoretisch begründet sind oder auf einem Erfahrungssatz beruhen. Trotzdem ist es nicht zweifelhaft, daß die mit ihnen gemessenen Temperaturen mit den thermodynamischen identisch sind.

Gasthermometer

Das gasthermometrische Verfahren ist im Temperaturbereich von 90°K bis 1500°K das genaueste und bei weitem am häufigsten angewendete. Es stützt sich auf die zunächst empirisch gefundene und später mit Hilfe der kinetischen Gastheorie begründete Tatsache, daß das Produkt aus dem Druck p und dem Volumen v eines Gases bei hinreichender Verdünnung (idealer Gaszustand) für alle Gase eine eindeutige Funktion der Temperatur T ist:

$$pv = CT \quad (1)$$

Unter dieser Voraussetzung läßt sich über einen Carnotschen Kreisprozeß beweisen, daß die so gefundene Temperatur mit der thermodynamischen identisch ist.

Da sich, wie oben bemerkt, die Temperatureinheit nicht ohne Zwang auf andere Einheiten des C.G.S.-Systems zurückführen läßt, kann eine thermodynamische Temperatur mit Hilfe der Zustandsgleichung (1) nur relativ zu einer Bezugstemperatur T_b bestimmt werden. Jede gasthermometrische Messung geschieht daher in der Weise, daß die Zustandsgrößen p , v und T in zwei verschiedenen thermodynamischen Zuständen gemessen werden und das Verhältnis T/T_b gebildet wird, wobei die Konstante C (Gl.(1)) herausfällt. Als Bezugstemperatur T_b wird zweckmäßigerweise die Temperatur des Wassertripelpunktes gewählt, deren Wert (273,16°K) durch Definition festliegt (s.o.). Je nachdem, ob bei der Zustandsänderung das Volumen v oder der Druck p konstant gehalten wird, unterscheidet man die *speziellen Methoden konstanten Volumens oder konstanten Druckes*. In beiden Fällen muß das Gasthermometergefäß von T_b auf T erwärmt oder abgekühlt werden, wobei im allgemeinen störende Sorptionseffekte auftreten. Diese können mit der neueren *speziellen Methode "konstanter Gefäßtemperatur"* weitgehend vermieden werden. Das Gasthermometergefäß befindet sich bei diesem Verfahren dauernd auf der zu messenden Temperatur T und ist über eine Kapillare mit einem auf der Bezugstemperatur T_b gehaltenen und zunächst mit Quecksilber gefüllten Zusatzgefäß verbunden. Die Zustandsänderung wird durch Freigabe des ausgemessenen Zusatzvolumens bewirkt, wobei ein Teil des Gases im Thermometergefäß in das Zusatzgefäß strömt und dessen Temperatur annimmt.

Die Reduktion der mit realen Gasen durchgeführten Messungen auf den idealen Gaszustand bereitet im allgemeinen keine Schwierigkeiten. Sie

geschieht entweder mit Hilfe von Korrekturen, die aus den 2. Virialkoeffizienten der Gase bestimmt werden*, oder durch Extrapolation der bei verschiedenen Anfangsdrücken gasthermometrisch gemessenen Temperaturen auf den Druck Null. Es hat sich gezeigt, daß auf diese Weise selbst bei 1000°C innerhalb der Meßunsicherheit von $\pm 0,1^\circ\text{C}$ mit verschiedenen Gasen gleiche Temperaturwerte erhalten werden, wodurch die Unabhängigkeit der Ergebnisse von speziellen Stoffeigenschaften genügend gesichert ist.

Bezüglich Einzelheiten der bei hohen Genauigkeitsansprüchen komplizierten und besonders in höheren Temperaturen schwierig durchzuführenden gasthermometrischen Messungen muß auf die Originalliteratur verwiesen werden². Es möge hier nur erwähnt werden, daß sich nach Ansicht des Verfassers bei dem heutigen Stand der Meßtechnik zwischen -180° und $+200^\circ\text{C}$ eine Genauigkeit von mindestens $\pm 0,01$ grad, bei 500°C von etwa $\pm 0,02$ grad und bei 1000°C von etwa $\pm 0,1$ grad bei sorgfältiger Ausschaltung systematischer Fehler erreichen läßt. Das dürften die höchsten Genauigkeiten sein, mit denen thermodynamische Temperaturen im Bereich von -180° bis 1200°C derzeit gemessen werden können. Leider hat die Angleichung der praktischen Internationalen Temperaturskala an die thermodynamische Skala bis zu diesem Genauigkeitsgrad noch nicht erfolgen können, so daß bei praktischen Temperaturmessungen besonders in höheren Temperaturen mit erheblich größeren Unsicherheiten gerechnet werden muß (vgl. *Abb. 1*). Der Grund liegt darin, daß die heutige Angleichung im wesentlichen noch auf gasthermometrischen Messungen beruht, die vor 1914 durchgeführt worden sind und den heute möglichen Genauigkeitsgrad nicht erreicht haben. Spätere vereinzelte Messungen verschiedener Autoren lassen zwar die Richtung erkennen, in der eine Änderung der Internationalen Temperaturskala vorgenommen werden müßte; sie sind jedoch zu wenig zahlreich und noch nicht genügend in Übereinstimmung, um jetzt schon eine entsprechende internationale Vereinbarung zu ermöglichen. Es ist zu hoffen, daß sich dieser Zustand in den nächsten Jahren ändern wird.

Optisch pyrometrische Verfahren mit schwarzem Strahler

Die Strahldichte eines schwarzen Strahlers—im allgemeinen realisiert durch einen Hohlraumkörper mit kleiner Öffnung—ist unabhängig von speziellen Stoffeigenschaften und eine eindeutige Funktion der thermodynamischen Temperatur. Je nachdem, ob die Gesamt- oder die Teilstrahldichte gemessen wird, unterscheidet man:

(a) *Teilstrahlungs-pyrometer*

Die Meßgrundlage liefert die Plancksche Strahlungsformel

$$V_T = \frac{\exp c_2/\lambda T_b - 1}{\exp c_2/\lambda T - 1} \quad (2)$$

* Erforderlich ist die Kenntnis der zweiten Virialkoeffizienten K_b und K_T bei der Bezugstemperatur T_b und der zu messenden Temperatur T , wobei K_b experimentell im allgemeinen mit ausreichender Genauigkeit ermittelt werden kann. K_T braucht umso weniger genau bekannt zu sein je höher T ist. So entspricht z.B. einer Unsicherheit des K_T von 10 Prozent am Goldpunkt nur ein Fehler der thermodynamischen Temperatur dieses Punktes von $0,04^\circ$ bis $0,06^\circ\text{C}$.

Man bestimmt das Verhältnis V_T der Teilstrahldichten eines schwarzen Strahlers bei den Temperaturen T und T_b und bei gleicher Wellenlänge λ . Die Konstante c_2 kann aus atomaren und allgemeinen Konstanten der Physik berechnet werden. Dieses Verfahren bildet einen Teil der Internationalen Temperaturskala (vgl. 2).

(b) *Gesamtstrahlungs-pyrometer*

Durch Integration der Planckschen Strahlungsformel über alle Wellenlängen erhält man das Stephan-Boltzmannsche Gesetz, das sich auch aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ableiten läßt. Aus diesem Gesetz folgt für das Verhältnis V_G der Gesamtstrahldichten eines schwarzen Strahlers bei den Temperaturen T und T_b die Beziehung:

$$V_G = \frac{T^4}{T_b^4} \quad (3)$$

Vorteilhaft ist bei diesem Verfahren die große Strahlintensität und die Unabhängigkeit von einer Strahlungskonstanten; indessen ist es bei genauen Messungen schwierig, die Strahlung über alle Wellenlängen vollständig zu erfassen und Absorptionseffekte genügend auszuschalten.

Die optisch pyrometrischen Verfahren dienen hauptsächlich oberhalb des Goldstarrungspunktes (internationaler Wert $1336,15^\circ\text{K} = 1063^\circ\text{C}$) zur Realisierung der thermodynamischen Temperaturskala. Die Verfeinerung dieser Meßverfahren, insbesondere durch Entwicklung objektiver Pyrometer, hat dazu geführt, daß mit ihnen heute oberhalb des Goldpunktes eine größere Genauigkeit erreicht werden kann, als es mit Hilfe von Gasthermometern möglich erscheint. Es muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß sich jede optische Temperaturmessung auf eine gasthermometrische gründen muß, da es praktisch nicht möglich ist, den Wassertripelpunkt wegen der geringen Strahlintensität als Bezugstemperatur der optischen Skala zu wählen. Diese stützt sich vielmehr auf den Goldpunkt, der kein Fundamentalkpunkt der thermodynamischen Skala ist und dessen gasthermometrischer Bestimmung daher erhöhte Bedeutung zukommt.

“Rausch”-Thermometer

Auf den Zusammenhang, der zwischen den durch die Wärmebewegung bedingten statistischen Schwankungen und der thermodynamischen Temperatur besteht, läßt sich ein weiteres fundamentales Meßverfahren gründen. Aus der statistischen Thermodynamik folgt, daß die mittlere quadratische Spannungsschwankung \overline{V}^2 zwischen den Enden eines elektrischen Widerstandes R im Frequenzbereich Δf der thermodynamischen Temperatur T sowie Δf und R proportional ist (Nyquist). Bringt man daher einen Widerstand R auf die Temperatur T und reguliert man einen auf der Bezugstemperatur T_b befindlichen Widerstand R_b so lange, bis an beiden Widerständen im gleichen Frequenzbereich dieselbe quadratische Rauschspannung \overline{V}^2 herrscht, so gilt:

$$\frac{T}{T_b} = \frac{R_b}{R} \quad (4)$$

Garrison und Lawson³ haben im Jahre 1949 eine auf dieser Grundlage beruhende Temperaturmeßeinrichtung beschrieben und bei 1000°C eine

THERMODYNAMISCHE TEMPERATURSKALA

Genauigkeit von 1 bis 2 grd erreicht. Ob sich diese steigern läßt, kann heute noch nicht übersehen werden; immerhin ist ein prinzipiell neuer Weg der Realisierung der thermodynamischen Temperaturskala aufgezeigt worden.

2. PRAKTISCHE MEßVERFAHREN
(INTERNATIONALE TEMPERATURSKALA)

Die unter 1 beschriebenen fundamentalen Meßverfahren zur Realisierung der thermodynamischen Temperaturskala sind im allgemeinen schwierig und z.T. nur mit großem experimentellem Aufwand durchführbar. Sie werden daher praktisch selten angewendet. Wesentlich leichter realisierbar ist die Internationale Temperaturskala, die erstmalig im Jahre 1927 von der 7. Generalkonferenz für Maß und Gewicht festgelegt und im Jahre 1948 von der 9. Generalkonferenz in einigen Punkten abgeändert wurde⁴.

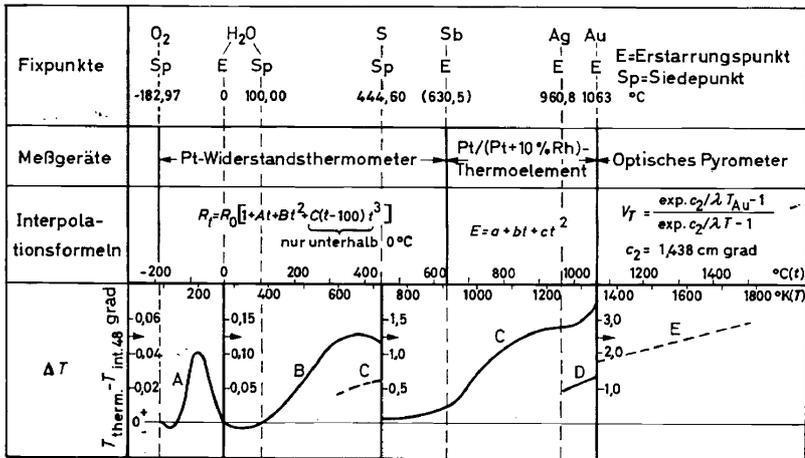


Abb. 1. Internationale Temperaturskala 1948: A, Mittel aus Leidener und P.T.R.-Messungen⁵; B, nach M.I.T.-Messungen⁶; C, nach P.T.B.-Messungen⁷; D, nach Messungen im Tokyo Institute of Technology⁸; E, extrapoliert mit $T_{Au} = 1064,76^\circ$ statt 1063°C , $c_2 = 1,4388^{(9)}$ statt $1,438 \text{ cm grad}$

Die Internationale Temperaturskala 1948 bildet heute die Grundlage aller praktischen Temperaturmessungen. Sie wird verwirklicht einerseits durch eine Anzahl gut reproduzierbarer Fixpunkte, denen bestimmte Temperaturwerte zuerteilt sind, andererseits durch Interpolationsinstrumente, die an diese Fixpunkte nach bestimmten Vorschriften angeschlossen werden. Ihre Reproduzierbarkeit ist wesentlich größer als die der thermodynamischen Skala. An diese ist die internationale Skala dadurch angeglichen, daß ihren Fixpunkten gasthermometrisch gemessene Werte zugrunde gelegt werden, die jedoch im wesentlichen noch aus den Jahren vor 1914 stammen. Einzelheiten sind aus Abb. 1 zu ersehen.

In Abb. 1 sind insbesondere auch die Abweichungen ΔT zwischen der Internationalen Temperaturskala 1948 und der thermodynamischen Skala eingetragen, mit denen man auf Grund neuerer gasthermometrischer

Messungen rechnen muß und die z.T. nicht unerheblich sind*. Im allgemeinen liefert die Internationale Temperaturskala etwas zu tiefe thermodynamische Temperaturen. Hinsichtlich der Größe der Abweichungen beider Skalen bestehen leider zwischen verschiedenen Beobachtern noch gewisse Differenzen, die erst aufgeklärt werden müssen, bevor eine bessere Angleichung der internationalen Skala an die thermodynamische erfolgen kann. Solange dies nicht geschehen ist, wird man bei der Bestimmung thermodynamischer Temperaturen mit Hilfe eines praktischen Meßverfahrens der Internationalen Temperaturskala mit Unsicherheiten zu rechnen haben, die den in *Abb. 1* dargestellten maximalen Abweichungen entsprechen. Benutzt man ein anderes, nichtthermodynamisches Meßverfahren oder Gerät (z.B. Quecksilberthermometer), so kommen natürlich die Fehler bei dessen Anschluß an die internationale Skala noch hinzu.

Literatur

- ¹ *C.R. des Séances de la dixième Conférence Générale des Poids et Mesures, Paris 1955*, S. 79
- ² Über Messungen bis 1911 vgl. A. L. Day u. R. B. Sosman: *High Temperature Gas Thermometry*, Carnegie Institute, Washington (1911);
Messungen unterhalb 0°C bei W. H. Keesom u. B. G. Dammers, *Comm. Kamerlingh Onnes Lab. Univ. Leiden No. 239e* (1935);
W. Heuse u. J. Otto, *Ann. Physik.*, **14** (5), 31 (1932);
Messungen am Schwefelpunkt bei B. E. Blaisdell u. J. Kaye, *Temperature-Symposium*, New York (1941), S. 127;
Messungen am Silber- und Goldpunkt bei J. Oishi, M. Awano u. T. Mochizuki, *J. Phys. Soc. Japan*, **11**, 311 (1956);
H. Moser, J. Otto u. W. Thomas. *Z. Physik*, **147**, 59 (1957)
- ³ J. B. Garrison u. A. W. Lawson. *Rev. Sci. Instr.*, **20**, 92 (1949), ferner R. Aumont, J. Rosnand u. B. Vodar. *Compt. rend.*, **238**, 1293 (1954)
- ⁴ *C.R. des Séances de la neuvième Conférence Générale des Poids et Mesures, Paris 1949*, S. 57 u. 89
- ⁵ Nach Keesom u. Dammers und Heuse u. Otto²; vgl. auch J. Otto, *Physik. Bl.* **5**, 505 (1948)
- ⁶ Nach Blaisdell u. Kaye²; vgl. auch E. Schmidt. *Naturwissenschaften*, **34**, 17 (1947); ferner *Procès Verbaux des Séances du Comité Consultatif de Thermométrie, Paris 1948*, T 48
- ⁷ Nach Moser, Otto u. Thomas, sowie Moser u. Rahlfs, s. *Annexe zu Procès Verbaux des Séances du Comité Consultatif de Thermométrie, Paris 1959*
- ⁸ Nach Oishi, Owano u. Mochizuki²
- ⁹ Nach E. R. Cohen u. J. W. M. DuMond, *Handbuch der Physik*, Bd. XXXV, Berlin-Göttingen-Heidelberg (1957), S. 1, 84; ferner H. Moser, U. Stille u. C. Tingwaldt. *Optik* **14**, 291 (1957)

* Die in *Abb. 1* dargestellten ΔT -Werte zwischen Schwefel- und Goldpunkt bedürfen auf Grund der neuesten Messungen über die Ausdehnung des Quarzglases (Gasthermometergefäß), die in die Temperaturmessung eingeht, einer Korrektur. Sie müssen beim Goldpunkt um etwa 0,3°C, beim Silberpunkt um etwa 0,2°C und beim Antimonpunkt um etwa 0,05°C erniedrigt werden, während sie beim Schwefelpunkt unverändert bleiben.