

熱力学温度を、熱力学的原理から直接実現する温度計のことを、1次温度計と呼びます。これに対して別に求められた熱力学温度の値を元に、温度と出力の関係を決定する事で初めて使える温度計を2次温度計と呼びます。普段目にする、ガラス製温度計や、デジタル表示の電子式温度計などは全て2次温度計です。では熱力学的原理から直接温度を測る1次温度計とは、どのような原理に従った温度計でしょうか。

ボイル (Robert Boyle、1627 - 1691 年・英) は温度が一定の場合、気体の体積は圧力に反比例することを発見しました (ボイルの法則)。また、シャルル (Jacques Alexandre Césaire Charles、1746 - 1823 年・仏) は圧力が一定の場合、気体の体積は温度に比例することを発見しました (シャルルの法則)。(なお、温度に対して体積がゼロになる温度が、後の絶対零度に相当します。) この二つの関係から、気体の圧力と体積の積に対する熱力学温度の比は一定である事が導かれます (ボイル-シャルルの法則。但し、実在の気体では高圧・低温度では液化するなど、法則から外れるので、気体分子の大きさや分子同士に働く力を無視した、理想的な気体である事を前提としています)。式にすると

$$\frac{PV}{T} = \text{一定} \quad (\text{ただし圧力: } P, \text{ 体積: } V, \text{ 熱力学温度: } T)$$

これは一定量の気体の圧力、体積、熱力学温度の関係を表した式ですが、任意の気体の量に一般化すると、 n モルの気体に対して

$$PV = nRT \quad (1)$$

なる関係式が得られます。これを理想気体の状態方程式といいます。ここに R は気体定数と呼ばれる定数です。 T について解くと

$$T = \frac{PV}{nR}$$

すなわち、一定体積の元で気体の圧力を測定すれば熱力学温度が決定できることとなります (実際には理想気体との差があるため様々な補正を行います)。1次温度計にはいくつか種類がありますが、代表的なものがこのように気体の状態方程式から温度を決定する温度計で、ここで紹介したものは定積気体温度計と呼ばれます。ではこの定積温度計が実際どのようなものかという、図1に示すような、実験室をまるまる占有する巨大な装置になってしまいます。巨大なだけでなく取扱も難しく、また測定できる温度範囲に制約があります。そこで温度範囲によって1次温度計を使い分けることとなります。これではあまりに大変なので、安定な温度定点 (国際温度目盛) と、その間を補完する温度計 (補



図1. 産総研が開発した
定積気体温度計

完温度計)の種類を定めることで温度測定の一貫性をもたらした、というのが前報までの話でした。温度定点は再現性に優れた現象が選ばれ、各国の機関で十分比較精査された温度値が付与されていますが、1次温度計自体の測定精度向上により見直される可能性があります。実際、国際温度目盛は1927年に初めて制定されましたが、その後20年程度の周期で大きな見直しを加えられ、新たな定点が加わったり再現性が劣るものは削除されたり、また同じ温度定点も温度が見直されたりしてきました。一里塚の位置は変わらずそこにあるのに、測量技術の進歩によって以前に思われていた位置とは違うことが判った、というようなものです。このような訳で、1次温度計で直接測定した以外の温度は「国際温度目盛」と称してあくまで熱力学温度の近似値である、という立場をとっているのです。そして90年に定められた国際温度目盛も、その後の測定技術の向上により見直しが進もうとしています。一方で定義の出発点である水の三重点は、再現性には優れるものの、他の数ある温度定点同様、熱によりもたらされる物質の状態である事に変わりなく、(歴史的経緯以外には)熱力学温度の定義と結びつける必然性はありません。このような事から、物質による定義ではなく、他の標準同様不変物理定数による定義にしよう、という考えに到ったのです。

さて新定義ですが、気体分子1個の運動エネルギーと圧力、温度の関係から考えてみます。図2のように、一辺 L の立方体の中でただ1個の気体分子が熱エネルギーを得て運動し、対面する二つの壁AとBの間を衝突しながら往復しているとします。

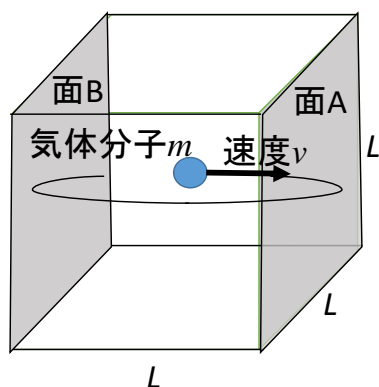


図2. 気体分子が対面衝突する運動

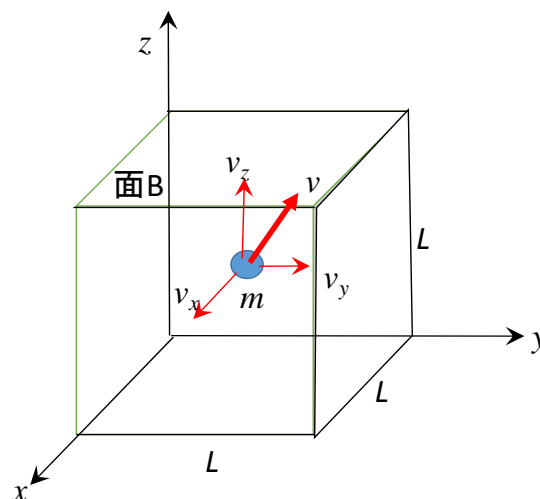


図3. 気体分子が3次元運動と速度成分

気体分子と壁との衝突は弾性衝突とします。分子の質量を m 、運動速度を v とすると、衝突によって分子の速度は v から $-v$ に変化し、その結果分子から壁に $2v$ の力積を与えていることとなります。これが気体による圧力の根源であり、熱力学温度の本質です。Aで発射した分子はBに、そしてAに、と交互に次々と突き当たります。壁の間隔は L なので、

Aに衝突してから再びAと衝突する時間間隔は $2L/v$ となります。壁Aが周期的に受ける気体分子からの力積を平均化すると、次元は力（ $N = \text{kg} \cdot \text{m/s}^2$ ）となり壁が受ける力 f は

$$f = \frac{\text{力積}}{\text{衝突頻度}} = \frac{2mv}{2L/v} = \frac{mv^2}{L} \quad (2)$$

で与えられます。ここまで気体分子が直線上を往復する場合を考えましたが、3次元に一般化してみます。図3に示すとおり気体分子のある瞬間の速度の各軸成分（ v_x, v_y, v_z ）

は三平方の定理から $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ が成り立ちます。気体分子は衝突の度に方向を変え、その都度大きさが変わりますが、平均化した $\bar{v}_x, \bar{v}_y, \bar{v}_z$ の各成分の大きさは対称性から

同じになると考えられます。すなわち $\bar{v}_x^2 = \bar{v}_y^2 = \bar{v}_z^2 = \frac{1}{3}\bar{v}^2$

(2)式の v^2 を上記の平均値で置き換えると

$$\bar{f} = \frac{m\bar{v}^2}{3L}、\text{これが壁に働く力になります。それを面積}L^2\text{で割ると圧力}p\text{になります。}$$

すなわち、 $p = \frac{\bar{f}}{L^2} = \frac{m\bar{v}^2}{3L^3}$ 立方体の体積 $V = L^3$ であることから $p = \frac{m\bar{v}^2}{3V}$ であることが導かれます。これは1個の気体分子による圧力なので、気体の個数倍すると、 n モルの気体分子については、アボガドロ数 N_A 倍の分子個数となり、その時の圧力 P は

$$P = nN_A \frac{m\bar{v}^2}{3V} \quad (3)\text{となります。ここで気体の状態方程式である(1)式}PV = nRT$$

に(3)式を代入すると $N_A \frac{m\bar{v}^2}{3} = RT$ (4)となります。

ここで気体分子1個の平均運動エネルギーが $\frac{1}{2}m\bar{v}^2$ であることと(4)式から、

$$\frac{1}{2}m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \text{が得られます。ここで係数} \frac{R}{N_A} \text{を} k_B \text{とすると、熱力学温度は気体分}$$

子の運動エネルギーに結びつけられることとなります。ここに k_B を熱力学、統計力学の確立に寄与したボルツマン (Ludwig Eduard Boltzmann, 1844 - 1906年・オーストリア) にちなんでボルツマン定数と呼んでいます。単位はJ/Kで、文字通り1ケルビンが何ジュールのエネルギーに相当するか示しています。

新定義ではボルツマン定数を介して、熱運動する粒子のエネルギーとの関連で熱力学温度をあらわすこととなります。式の変形にスペースを費やしましたが、全て古典力学と、3次元ベクトルだけで導け、質量の新定義に比べると判りやすいのではないのでしょうか。

文責: 臼田孝 本文章は個人の見解であり筆者が属する如何なる組織を代弁するものでもありません。引用明記のない写真・図版は筆者または産業技術総合研究所に帰属します。