

温度とは何か？

1 経験的な温度

人間は生まれながらにして、生きてゆくために不可欠の感覚として、熱い冷たい、暑い寒い感覚を持っている。これを定量的に万人共通の大きさとして表すために、温度が導入された。長さや重さと同様に、華氏 (°F)、摂氏 (°C)、絶対温度目盛 (°K) など様々な温度目盛が使われてきた。しかし、長さや重さと違うのは、足し算ができないことである。100 °Cの鉄球2つを合わせても200 °Cにならないのである。このため、温度目盛を刻むのは物差しを作るように簡単にはいかない。実際にアルコール温度計で温度を測るときには、アルコールの体積変化が温度変化に比例すると信じて使っているので、アルコール温度計の温度目盛は実は怪しい。

2 熱力学的温度目盛

ある原子数からなる一塊の物質を考えると、その物質はある量の熱エネルギー U を持っている。たくさんの熱エネルギーを持つ物質は温度が高いと想像される。しかし、温度は決して物質の持つエネルギーを表しているわけではない。実際に、同じ物質の水と鉄に同じ量の熱を加えても、けっして同じ温度に加熱されない。温度がエネルギーと等価なら温度目盛は不要である。では、そもそも

温度とは何なのか？

私たちが温度について、確かに知っていることは、熱は温度の高い方から低い方に伝搬すること、温度の異なる物体は接触させておくと、やがて温度が等しい熱平衡になることである。これを熱力学第0法則という。このことは、温度が人間の勝手な思い込みではなく、意味のある物理量であることを示している。

前のコラムで、物質のミクロな状態の数 W に対応する量として、エントロピー $S = k_B \ln W$ を導入した。熱平衡にある系では、エントロピー S は最大になっている。今、2つの物体 A, B を接触させて、熱平衡に達したとしよう (図1)。物体 A, B の持つエネルギーとエントロピーをそれぞれ、 U_A, S_A および U_B, S_B とする。A と B は既に熱平衡に達し

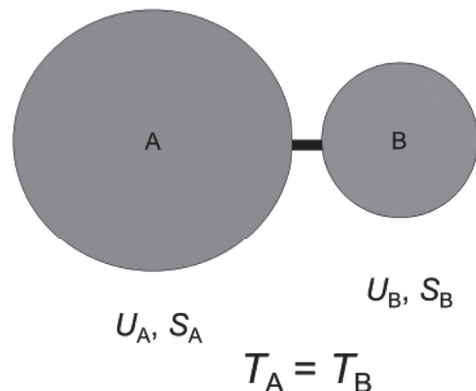


図1 熱平衡にある物体 A と B

るので、A から B へ微小な熱 δq が移動しても既に最大化している状態の数 W はほとんど変化しない。したがって、 $S = S_A + S_B$ 、 $U = U_A + U_B$ としたときに、

$$\begin{aligned} dS/dU_A &= dS_A/dU_A + (dS_B/dU_B) (dU_B/dU_A) \\ &= 0. \end{aligned}$$

ここで、全エネルギー U は一定なので、

$$dU_B = -dU_A.$$

故に、 $dS_A/dU_A = dS_B/dU_B$ となり、A と B が熱平衡に達したときに、等しくなるべき物理量が導かれる。これにより、熱力学的な温度 T を $T = dU/dS = \delta q/dS$ で定義することにする。すなわち実は、温度とは系のエントロピーを単位量だけ増加させるために必要な熱エネルギーの大きさであったのである。

ここでは導出しないが、高等学校理科で習う理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に表される温度 T が、まさしくこの熱力学的温度であることも示される。すなわち、原理的には理想気体を使えば、正確な温度目盛を持つ温度計を作ることができる。

3 温度目盛の基準変更

昨年 2018 年 11 月 16 日にベルサイユで開催された国際度量衡委員会の通常総会において、4 つの基本物理量に関わる物理定数について、測定量から定義量への変更が行われることが採択された。ニュースでも、19 世紀末に作られたキログラム原器がようやくその役目を終えたことが報じられたので、ご存知の読者もあるだろう。4 つの物理量は、プランク定数 (h)、素電荷 (e)、ボルツマン定数 (k_B)、アボガドロ定数 (N_A) である。これらはもはや測定値ではなくなったので、2019 年 5 月 20 日を期して全世界で一斉に、それぞれ厳密に $h = 6.62607015 \times 10^{-34}$ Js, $e =$

$1.602176634 \times 10^{-19}$ C, $k_B = 1.380649 \times 10^{-23}$ JK⁻¹, $N_A = 6.02214076 \times 10^{23}$ mol⁻¹ となる。もちろん、これらの値はこれまで実際に使われてきた値とほとんど同じなので、使用上の変化は何も起こらない。化学にとって重要な気体定数 R も $N_A k_B$ で与えられるので、これからは厳密に $R = 8.31446262$ JK⁻¹mol⁻¹ になる。

測定値から定義値への変更というのは、これまで任意の目盛で測定していた関連物理量を、これらの定義された物理量を単位に目盛を作って測定するというを意味する。これまで使われてきた温度目盛は、いずれも私たちの日常生活に合わせて経験的に作られたものであった。現在の熱力学的温度目盛も、空気を排除して、氷、液体の水、水蒸気が共存できる温度定点（三重点）を 273.16 K と定義することによって刻まれている。しかし、今年 5 月 20 日以降は、この水の三重点が測定値ということになる。実際に水はそれに含まれる水素と酸素の同位体の比によって、三重点も変わることが知られていたもので、より厳密な温度目盛になったと言える。

本コラムで紹介したように、物質の温度は $\delta q/dS$ で与えられるべきものであることが分かっているので、エントロピー変化と熱の出入りで決定される。したがって、力の大きさをニュートンの法則 $F = ma$ によって、 $N = \text{kg m s}^{-2}$ を単位として測るようにしたのと同じく、温度についてもいっそのこと $k_B = 1$ JK⁻¹ として、温度目盛を再定義してしまう選択肢もあったのだが、それではこれまで使ってきた温度目盛が突然使えなくなり、世界が大混乱に陥るので、従来の温度目盛を使い続けるために、ボルツマン定数 k_B は 1.380649×10^{-23} JK⁻¹ とされたのである。

(長野八久：大阪大学、生物熱力学)