

熱力学的物理量としての温度の導入法について

森 川 鉄 朗*・田 口 哲**

(平成10年 4月30日受理)

要 旨

本稿では、国際単位系の基本単位ケルビンで測定される物理量、熱力学的温度の導入のための教程を考察する。この教程では、温度という物理量の存在から出発して、特別な温度である熱力学的温度の定め方、測定方法、単位の選択まで、中等高等科学教科書にみられる各種の導入法を比較吟味しながら、一貫して記述する。そこで、それぞれの導入法では、どこを省略しどこに問題点があるかなどが、あぶり出される。熱力学的温度の理解のために、学習者にとってわかりにくく注意すべき諸点を論述し明らかにする。ここまでの論証に必要な重要項目は、熱平衡状態、同値関係、可逆的 Carnot サイクル、Clausius の表現(熱力学の第2法則)、Carnot の定理、気体の状態方程式、Clausius の等式、外挿法などである。こうして、熱力学的温度を定める古典的自然科学の手法は、中等科学教育の担い手にとって一度は体験すべきものであることがわかる。

KEY WORDS

| | | | |
|---------------------|--------------|-------------------|---------------|
| temperature | 温度 | thermodynamic | 熱力学的 |
| thermal equilibrium | 熱平衡 | physical quantity | 物理量 |
| quasi-static | 準静的 | irreversible | 不可逆的 |
| Clausius' statement | Clausius の表現 | reversible | 可逆的 |
| Carnot's theorem | Carnot の定理 | state equation | 状態方程式 |
| Carnot cycle | Carnot サイクル | Stirling cycle | Stirling サイクル |
| Kelvin | ケルビン (単位) | | |

1 序 論

温度は、巨視的な系の状態を定める、状態量¹⁾の一種である。国際単位系 (SI)²⁾は、日本の科学教育に全面的に導入されつつあり、その基本単位の一つとして、ケルビン (K) を採用している。ケルビンは、いろいろある温度のなかから選ばれた、特別な温度である熱力学的温度の単位である。熱力学的温度とは、作業物質の特性などに依存しないので以前は絶対温度とよばれた温度のことで、以下で示すような熱力学の手続きで定められる物理量である。この熱力学的温度の導入法をたどることは、初等熱力学の基礎とその手法を知ることであり、逆に、初等熱力学を心得てこそ熱力学的温度を理解できることになる。初等熱力学は古典的な自然科学の

* 上越教育大学自然系教育講座

** 北海道教育大学札幌校理科教育講座

訓練に必須といえるもので、その理解は、科学教育の担い手にとって、欠かせないものとなっている。初等熱力学を知らなければ、身近な物理量である温度を、SIに基づいて理解できないのである。

温度は、そもそも日常的に熱いとか冷たいとかいわれる感覚を、量的に表現する物理量であるが、学習者にはわかりにくいと、いわれることがある。温度は、系の熱的な状態のみに対応していて、系の種類や大きさに依存しない。この示強性とよばれる性質が、温度をわかりにくくする原因の一つである。また、温度は、多数の粒子からなる熱平衡系について定められる平均物理量であり、この統計的な量としてのわかりにくさもある。高等学校教科書³⁾では、温度の単位は、物理量ではなくて、温度計などのものに刻まれている印（目盛）として導入されている。そこでは、温度と単位という二種類の物理量の区別がついていないので、この点も温度をわかりにくくしているのであろう。物理化学の多くの教科書⁴⁾では、理想気体の状態方程式の導入で熱力学的温度を使い、その熱力学的温度は理想気体の温度計で測られると説明する。これも温度をわかりにくくする原因であろう。本稿では、熱力学的温度を定める道筋を一步一步たどることで、上記のわかりにくさを除く試みをする。

熱力学的温度をあいまいにではなくしかも理解しやすく定めるにはどうするか、本稿では、本稿の中だけで完結するように心がけながら、このテーマを考察する。そうした後に、高等学校教育や大学教育において、熱力学的温度はどのように導入すべきだろうか、導入時の注意点は何か、などの疑問に答えられるからである。本稿の熱力学的温度の教程の流れは次のようにまとめられる。まず、温度という物理量の存在を示す。このとき使う第0法則はふつう、系について述べられるが、本稿ではもっとはっきりと熱的平衡状態そのものを対象にする。温度は系の熱的状態を区別する物理量的一种だからである。次に、いろいろと表現されている第2法則を比較検討した結果、熱に関しての体験をよく記述している Clausius の表現を採用する。この表現を使うと、Carnot の定理を証明⁵⁾できる。Carnot の定理にしたがえば、無数に考えられる温度の中から、作業物質の特性などに依存しない温度を選び出し、それを熱力学的温度として定義することができる。一方、気体の性質を考察し、その一般的な状態方程式の形を決めておく。この気体を作業物質にして、可逆的サイクルを運転すれば、第1法則⁶⁾だけを使って、Clausius の等式を得ることができる。このとき、可逆的サイクルは、なぜそのような四過程から構成されるか、に注意をはらう必要がある。Clausius の等式と熱力学的温度の定義式とをくらべると、気体の状態方程式にあらわれる温度は、熱力学的温度と一致することがわかる。こうして、気体温度計と SI の定義する温度の単位ケルビンとを使えば、原理的には、注目する系の熱力学的温度を測定できることになる。

以上の道筋は、自然科学の厳密な論理性をよく示していて、自然科学中等教育の担い手にとっても、一度は体験すべき事柄であると思われる。可逆的 Carnot サイクルは、熱力学的温度の導入においてもっとも重要だがわかりにくく誤解しやすい項目であると思われるので、その内容を詳しく論じた。こうして、熱力学的温度の教程は、初等熱力学の基礎を、熱を中心にして再編することにもなる。この教程による熱力学的温度の理解のために、注意すべき諸点を論述し明らかにする。

2 温度という物理量の存在について

熱力学的系とその状態については、文献1ですでに論じたが、さらに、系が熱的に平衡状態に到達しているとはいかなる状態か、を考えてみる。孤立系つまり外界と完全にエネルギーのやりとりのない系は、放置され十分に時間がたつと、ある一定の熱的な平衡状態に至ると考えられる。熱的平衡状態に至る以前では、系を小部分に分けてみると、小部分間で熱の移動がみられる状態にある。系の熱的平衡状態が成立するには、途中で化学反応などが起きてもよいが、系のどの小部分も熱的に相互作用していることが必要である。熱の伝導性が極めて悪いときとか、化学反応速度が極めて遅いときとかは、平衡に到達するまでに実際にそれなりに時間を要することもある。熱力学が日常経験を帰納してつくられている以上、あつかう時間の尺度も日常的な程度、ほどほどのところで考えることとする。以下の系は、変化の中途にはかかわらず、注目する状態ではいつでも、熱的平衡状態にあると想定する。

ある一様な系が熱平衡状態にあるならば、分割しても、それぞれの部分系の熱平衡は元のまま維持される、としてよいであろう。ある系が熱平衡状態にあるとして、さらに、この系と熱的に接触している別の系との間でも熱平衡だとすれば、両系全体も、やはりもとの系と区別できない(同一の)熱平衡状態にあるとしてよい。このように、熱平衡状態としては同一と考えられる状態は、無数にある。そこで、それらの区別できない熱平衡状態を、一つの類(class)としてあつかえば、複数の熱平衡状態の全体が重複なく分類できることになる。同一の類に属する熱平衡状態AとBとは、お互いに熱的に接触しても、熱の移動がみられない状態のことである。このとき、 $A \equiv B$ と書くことにする。状態の反射性、 $A \equiv A$ 、は考えている平衡系では、自明としてよい。対称性、 $A \equiv B$ ならば $B \equiv A$ である、は物理的な考察(エネルギーの移動は熱だけとして)から、当然であろう。もう一つの熱平衡状態Cとの推移性、 $A \equiv B$ かつ $B \equiv C$ ならば $A \equiv C$ 、は、経験的にいえることである。この経験則を、熱力学の第0法則(the 0-th law of thermodynamics)という。ここまでの2項関係を、数学では、反射律、対称律、推移律とよび、全体を同値律という。つまり、熱平衡を示す2項関係 \equiv は、同値関係の一種である。この同値関係によって、熱平衡状態(の集合)が、直和(共通部分をもたない)の同値類に分類されることになる。以下、同値類を区別するパラメータを θ であらわす。系全体が熱平衡状態にある場合、その系を分割しても、部分系の熱平衡状態を区別するパラメータは、もとの系のもとのと変わらないから、 θ は示強性⁹⁾としてよい。

ある熱平衡状態にある二つの系同士を熱的に接触させたとき、熱は、一方から他方に移動するか、全く移動しないか、のいずれかであり、交互に移動するようなことは観察されない。熱の移動がない熱平衡状態同士では、 θ は互いに等しくなるように、すでに分類されている。そこで、熱が移動する状態間では、熱の移動方向がパラメータ θ の大きい状態から小さい状態へとなるように、パラメータ θ を割り当てるのが自然である。

以上から、熱の移動方向をきめる、示強性の物理量であるパラメータ θ が、定められた。この θ を温度とよぶ。いろいろな温度の中から、特別な温度としての熱力学的温度をどう選ぶか

が、次の問題である。

3 熱力学的温度の定め方について

熱力学的系の変化として、可逆的過程と不可逆的過程の二種類が考えられている。熱力学でいう可逆的（過程）という言葉は、系は変化しても単に元にもどれるというのではなくて、特別な意味をもつ。注目する系が、外界との相互作用で、状態1から状態2に変化したとする。当然、外界も変化している。さらにもう一つの過程（この系を元の状態1にもどし、しかも、前述した過程で生じた外界の変化がなくなるような）があれば、状態1から状態2への過程は、可逆的といい、なければ不可逆的という。ここで、系の状態を元にもどす「もう一つの過程」を経た後では、外界の状態が元にもどっているか、いないかが大事な点である。

系が元の状態にもどるまで続けて変化する過程のことを、(系の) サイクル（循環）という。そこで、特別な可逆的過程である、可逆的サイクルについて、可逆的過程の定義を繰り返してみる。注目する系の変化がサイクルをたどったとする。このサイクルが可逆的か不可逆的かは、次のようなサイクルがもう一つあるかないかで判定する。つまり、最初のサイクルによって生まれた外界の変化のあとを、完全にうち消すような、サイクルをさがすのである。後で説明する熱機関の正運転では、熱機関は高熱源から熱を受け取り外に仕事をして残りの熱を低熱源に放出し元の状態にもどっているの、この過程はサイクルである。この熱機関を続けて逆運転をすれば、さらに外界の状態も（熱機関の状態はもう一度）完全に元にもどる。そこで、ここでの正運転は一つの可逆的サイクルであり、さらに、ここでの逆運転も一つの可逆的サイクルとなっている。つまり、熱機関の正逆いずれの運転も可逆的サイクルだと仮定するとき、その熱機関は可逆的とよぶのである。また、後で説明する二つの熱機関を組み合わせる場合、一方の熱機関を正運転だけして、そのときなされる仕事をそのまま使い他方の熱機関を逆運転だけして、全体として両熱機関も外界も元の状態にもどっているの、直ちに可逆的サイクルといえる。現実には過程を観察して、熱力学第2法則の一つとして次のような表現がまとめられている。

(Clausius の表現) 熱が低温の物体から高温の物体へ、それ以外に何の変化も残さずに、移動する過程は存在しない。あるいは、熱が高温の物体から低温の物体へ移動する過程は、それ以外に何の変化も残らなければ、不可逆である。

ある系が、外界の低温部分から熱を受け取り、その熱（の全部または一部）を外界の高温部分へ放出することを考える。ただし、系は、その間に外界と仕事のやりとりをしてもよくて、最後に元の状態にもどるものとする。また、外界には、それらの熱の移動以外には、変化は残っていない、とする。そのような系の過程は不可能である、と Clausius の表現は述べている。ここで、「何の変化も残さない」は、その作業をした系が元の状態にもどっていることをも意味しているし、「過程は存在しない」の過程は、系のサイクルのことである。Clausius の表現の後半は、自然に起こる現象のことで、それは不可逆的であると述べている。その逆の変化を述べているのが前半で、可逆的サイクルは、思考実験でのみ可能となる。そこで、実際の測定では、

実験上の工夫をして、不可逆的過程から可逆的過程を外挿することになる。以下ではもう少し、具体的に思考実験を試みる。

準静的過程 (quasi-static process) の連続で可逆的過程をつくる。準静的過程とは、つねに平衡状態にある過程 (十分にゆっくりと進行しエネルギーが無駄なく使われる過程) のことである。簡単な例として、ピストン内の空気が仕事をする場合を考える。シリンダ内の気体の圧力 p と外気圧 p_e との差を無限小にする。まず、 p が p_e よりわずかに大きい状態で、系が膨張する場合を考える。このとき系による仕事は無駄なく外界にされていて、近似的に $-p_e dV = -(p - dp)dV = -pdV$ に等しい。次に、 p が p_e よりわずかに小さい状態で、系が圧縮される場合を考える。このとき外界による仕事は無駄なく系にされていて、近似的に $pdV = (p_e - dp)dV = p_e dV$ に等しい。こうして、系と外界の間で、仕事が無駄なくやり取りされて、系は元の状態にもどるならば、外界には変化のあとが全く残らない。つまり、準静的過程は、系と外界の示強性状態量 (ここでは圧力) の大小関係を無限小分だけ反転させることで、変化の過程をそのまま逆にたどることが可能な変化で、しかも、逆行すれば、はじめの過程で生まれた外界の変化のあとを消してしまう。すなわち、準静的過程は特殊な可逆的過程である。

熱力学的温度を定めるには、以下のように、特別な熱機関 (Carnot 機関とよぶ) を組み合わせる。一般に、熱機関の正運転とは、その作業物質が高熱源 A から熱を得て、外に仕事をして、低熱源 B に熱を放出し、熱機関は元の状態にもどる、サイクルをいう。逆運転とは、低熱源 B から熱を得て、外から仕事を得て、高熱源 A に熱を放出し、元の状態にもどる、逆まわりのサイクルをいう。A と B を区別するパラメータを、それぞれ θ_A と θ_B とし、それらの値は、A と B が充分に大きくて以下の作業中では変わらないとする。さらに、この熱機関では、熱が移動するときは θ_A と θ_B のいずれかの等温過程だけであることと、作業物質の温度が変わるときは断熱過程だけであることが、大事な点である。ただし、作業物質は、高熱源と接触しても膨張または圧縮のどちらでもよい (もし気体ならば等温膨張するし、ゴムならば等温収縮する) のである。このような特殊な熱機関を Carnot 機関とよび、その正逆いずれの運転も Carnot サイクルという。

熱源 A と B との間で、Carnot 機関 I と II とを運転する。機関 I の正運転では、その作業物質は、A から熱 $q_A > 0$ を受けとり、外に仕事 $-w_I < 0$ をして、B に熱 $-q_B < 0$ を放出する。第 1 法則によって、 $q_B + w_I = q_A$ である。機関 II は、逆運転すると、その作業物質は、B から熱 $q_B' > 0$ を受けとり、外界から仕事 $w_{II} > 0$ を受けとり、A に熱 $-q_A' < 0$ を放出する。第 1 法則によって、 $q_B' + w_{II} = q_A'$ である。こうして、 $(q_B - q_B') + (w_I - w_{II}) = q_A - q_A'$ の関係にある。

ここで、Carnot 機関 I と II は共に可逆的とする。いま、 $w_I = w_{II}$ 、つまり機関 I の仕事はそのまま機関 II で受けとられている、と設定する。もし、 $q_A - q_A' < 0$ と仮定すれば、熱が A では $q_A' - q_A > 0$ だけ増加して、B では $q_B - q_B' < 0$ だけ減少している。つまり、低熱源から高熱源へ熱をくみ上げて、それ以外に何の変化も残らなかったことになる。これは、Clausius の表現に違反する。もし、機関 I を逆運転し、機関 II を正運転して、 $q_A -$

$q_A' > 0$ と仮定しても、Clausius の表現に違反する結果になる。したがって、考えている二つの機関で仕事等しい ($w_I = w_{II}$) ときは、 $q_A = q_A'$ であり、故に、 $q_B = q_B'$ となる。全体として、熱の移動は打ち消されている。

さらに、最初の設定 $w_I = w_{II}$ の制約を離れる。仕事を w_I の複数倍する機関として、複数台の機関 I を同時に運転すると、これは無論、一つの可逆的 Carnot 機関(機関 I と同種類)とみなせる。このときも、その全体の熱比は元(1台の場合)と同じである。放出される熱も吸収される熱も、同時に複数倍になっているからである。仕事 w_I をする機関 I 自身も、より小さな(機関 I と同種の可逆的 Carnot) 機関から構成されていると、考えることもできる。つまり、ある一つの可逆的 Carnot 機関の熱比は、(同種類の機関間では)常に、仕事量にかかわらず、等しいといえる。別の種類の機関 II についても、同様なことがいえる。ここでいう仕事量(の多少)には制限はないと考えると、機関 I と機関 II との間で、仕事を必ず等しくできるはずである。この特別な場合は、前段落で証明したように、両機関の熱比は等しい。こうして、二つの可逆的 Carnot 機関の熱比は常に、 $q_B/q_A = q_B'/q_A'$ といえる。

以上で使用した機関の働きを、もう一度イメージしてみる。熱比の分子 q_A, q_B, q_A', q_B' のいずれも、機関の構造や作業物質の特性などに、当然、依存している。ところが、どの機関でも熱比は同じということは、機関の構造や作業物質の特性などによる機関の違いが、熱比にはあらわに現われないことを意味している。つまり、機関ごとの熱比をとれば、機関間の違いは分子で相殺されているはずである。機関の違いが熱比に残っているのは、 q_B/q_A (機関 I だけによる)と q_B'/q_A' (機関 II だけによる)は常に等しくならないからである。こうして、熱比は、どの機関にも共通するパラメータ θ_A と θ_B のみで、決定するといえる。まとめると、

(Carnot の定理) 熱源の温度 θ_A と θ_B 間で運転される、可逆的 Carnot サイクルの熱比 q_B/q_A は、 θ_A と θ_B だけの関数である。

以上の説明では、第 2 法則を使い Carnot の定理の導出したが、歴史的にはその逆の道筋⁷⁾をたどった。

次に、熱源 A, B, C ($\theta_A > \theta_B > \theta_C$) の間で三種の可逆的 Carnot 機関を運転する。機関 I は、A から熱 $q_A > 0$ を受けとり、外に仕事 $-w_I < 0$ をして、B に熱 $-q_B < 0$ を放出するとして、 $q_B/q_A = f(\theta_A, \theta_B)$ とおける。機関 II は、B から $q_B > 0$ を受け取り、外に仕事 $-w_{II} < 0$ をして、C に熱 $-q_C < 0$ を放出するとして、 $q_C/q_B = f(\theta_B, \theta_C)$ とおける。機関 III は逆運転して、C から熱 $q_C' > 0$ を受け取り、外界から仕事 $w_{III} > 0$ を受け取り、A に熱 $-q_A' < 0$ を放出するとして、 $q_C'/q_A' = f(\theta_A, \theta_C)$ とおける。第 1 法則によって、 $q_B + w_I = q_A$ 、 $q_C + w_{II} = q_B$ 、 $q_C' + w_{III} = q_A'$ だから、全体として、 $(q_C - q_C') + (w_I + w_{II} - w_{III}) = q_A - q_A'$ の関係にある。ここで、機関 III は機関 I と機関 II との仕事そのまま受け取ること、つまり $w_I + w_{II} = w_{III}$ と設定する。もし $q_A - q_A' < 0$ ならば、熱が低熱源 C から高熱源 A に移動していて、それ以外に何の変化も残っていない。これは、Clausius の表現に違反する。三種の機関を上記とは逆に運転して、もし $q_A - q_A' > 0$ ならば、

やはり Clausius の表現に違反する。よって、 $q_A = q_A'$ であり、 $q_C = q_C'$ でもある。そこで、機関 III にたいして $f(\theta_A, \theta_C) = q_C'/q_A' = q_C/q_A$ となる。機関 I と II にたいして $f(\theta_A, \theta_B)f(\theta_B, \theta_C) = (q_B/q_A)(q_C/q_B) = q_C/q_A$ であることを思い出せば、 $f(\theta_A, \theta_C) = f(\theta_A, \theta_B)f(\theta_B, \theta_C)$ を得る。この左辺は θ_B を含まないので、右辺の θ_B の関数部分は約分されて消去されるはずである。このことは、二変数の関数が、 $f(\theta_A, \theta_B) = g(\theta_B)/g(\theta_A)$ と変数分離できることを意味する。すなわち、 $q_B/q_A = g(\theta_B)/g(\theta_A)$ である。任意の温度パラメータ θ で定められる関数 $T(\theta)$ を、 $g(\theta)$ で割れば、温度に依存しない定数となる。こうして、 $T(\theta)$ として最も簡単な関数を選び、 $T(\theta_A) = T_A$ と $T(\theta_B) = T_B$ とすれば、 $q_B/q_A = T_B/T_A$ と温度の一種を定めることができる。

こうして、可逆的 Carnot サイクルが放出し吸収する熱の比と温度の比とを対応させることで、熱力学的温度 T が定められた。この定義では、温度は比で定められているので、その定数分だけ不定である。これは、単位あるいは基準のとり方の問題である。単位を決める前に、実際の測定方法を考察しなければならない。以上の議論で大事な点は、どのような温度 θ から出発しても、Carnot 機関の違い（構造や作業物質の特性など）に完全に依存しないで、 T を定められることにある。不可逆的機関との関連は、後で議論する。

4 理想気体の温度について

気体の自由膨張に関する Joule の古典的な実験は、よく知られている。ある容器に気体が満たされていて、別の容器は真空であり、両者はコックで連結されている。全体を熱量計に入れる。コックを開いて、気体を自由膨張させ、温度変化を調べる。自由膨張だから、体積の増加にもかかわらず仕事はなされず、しかも彼は温度変化を認めなかったのである。第 1 法則によって、内部エネルギーは変化しなかったことになる。このこと、内部エネルギーは体積変化に依存しない、を数式で表現すれば、 $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ となる。この実験では、熱量計の熱容量が大きすぎて、観測にかからなかったかもしれない。Joule と Thomson は、別な実験を試みた。シリンダーの両端にはピストンがはめこまれていて、中央にある多孔栓が左右両室を仕切っている。両室の気体は、ピストンの移動と共に多孔栓を通過する。気体の通過前後の、両室の温度変化を測定する。この実験では、気体のエンタルピー $H = U + pV$ が保存され、気体の条件が理想気体に近づけば温度変化は小さくなることがわかった。そこで、 pV が温度のみの関数ならば、やはり $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ といえる。

気体の状態方程式の存在を考える。ある気体が熱平衡状態にあるということは、その任意温度 θ と圧力と比体積との間に、ある関数関係が存在する（後述の温度の存在定理を参照）ということである。気体は、経験的に $pV = g(\theta)$ の形の状態方程式をとることが知られている。そこで、ある気体にたいして、 $pV = g(\theta)$ かつ $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ であると仮定する。後の式から、 $h(\theta)$ を θ の関数として、 $dU = h(\theta)d\theta$ とおける。準静的過程では、 $d'q = dU + pdV = h(\theta)d\theta + pdV$ なので、 $d'q/g(\theta) = h(\theta)d\theta/g(\theta) + dV/V$ を得る。この右辺の変数はいずれも状態量なので、右辺全体は完全微分となり、したがって、左辺 $d'q/g(\theta)$ も完全微分である。そこで、可逆的サイクルで高熱源 θ_A から熱 $q_A > 0$ を受けとり、低熱源 θ_B に

熱 $-q_B < 0$ を放出するとすれば、系は元の状態にもどっているのだから、左辺の積分は、 $q_A/g(\theta_A) - q_B/g(\theta_B) = 0$ を与える。つまり、 $q_B/q_A = g(\theta_B)/g(\theta_A)$ である。したがって、前節の熱力学的温度 T の定義により、 $g(\theta)/T$ は温度に依存しない定数となる。こうして、考えている気体の状態方程式は、 $pV/T = k$ (一定) と推論された。

よく知られている方法で、可逆的 Carnot サイクルの熱比 (の一例) を計算する。まず、Poisson の式と Mayer の関係式をもとめる。気体の準静的過程に、第 1 法則を適用すると、 $dU = d'q - pdV$ となる。この気体では、内部エネルギーは体積変化に依存しないので、 $dU = C_v dT$ とおけて、 $d'q = C_v dT + pdV$ である。ここで、 C_v は定積熱容量をあらわし、これは $dV = 0$ のときの $d'q/dT$ に相当する。そこで、 $d'q = C_v dT + d(pV) - Vdp = (C_v + k)dT - Vdp$ となる。故に、 $dp = 0$ のときの $d'q/dT$ が C_p なので、それを求めれば、 $C_p = C_v + k$ (Mayer の関係式) を得る。次に、 $d'q = C_v dT + pdV$ と $pV = kT$ と Mayer の関係式とから、 $d'q = C_v dT + kT(dV/V) = C_v dT + (C_p - C_v)TdV/V$ を得る。断熱過程 $d'q = 0$ では $C_v dT + (C_p - C_v)TdV/V = 0$ である。両辺を T で割ったのち、不定積分すれば、 $C_v \ln T + (C_p - C_v) \ln V$ は一定となる。この両辺を C_v で割ってのち、 $C_p/C_v = \gamma$ とおけば、結局、考えている気体の準静的な断熱過程では、 $TV^{\gamma-1} = \text{一定}$ (Poisson の式) となる。

次のサイクルを運転する。

1. 気体が、温度 T_A の熱源に接触していて、体積 V_1 から V_2 に準静的に等温膨張する。この気体の内部エネルギーは、温度だけで決定するので、この場合、内部エネルギーの変化はない。吸収される熱 q_A は、気体が外部になす仕事に等しい。そこで、 $pdV = kTdV/V$ を積分して、 $q_A = kT_A \ln(V_2/V_1)$ を得る。
2. 気体が、体積 V_2 から V_3 に、温度 T_A から T_B に、準静的に断熱膨張する。熱の移動はない。このとき、Poisson の式により、 $T_A V_2^{\gamma-1} = T_B V_3^{\gamma-1}$ が成立している。
3. 気体が、温度 T_B の熱源に接触していて、体積 V_3 から V_4 に準静的に等温圧縮する。等温過程なので、前と同様に計算すると、 $q_B = kT_B \ln(V_4/V_3)$ を得る。
4. 気体が、体積 V_4 から V_1 に、温度 T_B から T_A に、準静的に断熱圧縮する。熱の移動はない。このとき、Poisson の式により、 $T_B V_4^{\gamma-1} = T_A V_1^{\gamma-1}$ が成立している。

以上から、サイクルの第 2 番と第 4 番とから $(V_2/V_1)^{\gamma-1} = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$ 、すなわち $V_2/V_1 = V_3/V_4$ である。したがって、サイクルの第 1 番と第 3 番とから $q_A/T_A - q_B/T_B = 0$ (Clausius の等式) を得ることができる。このサイクルは、Carnot の定理の証明でイメージした可逆的 Carnot サイクルだから、その熱比は当然、温度のみの関数 (しかも、変数分離形) となっている。ここまでの Clausius の等式の導出には、第 2 法則を使わなかったことに注意しよう。Clausius の等式と熱力学的温度の定義を比べると、状態方程式 $pV/T = \text{一定}$ かつ $(\partial U/\partial V)_T = 0$ である気体の温度は、先に定義された熱力学的温度と一致することがわかる。測定したい系の熱力学的温度は、理想気体温度計と比較すればよいことになった。

5 温度の経験的な測定法について

熱力学的温度の SI 単位²⁾は、名称がケルビンで、記号は K で、ケルビンは水の三重点の熱力学的温度の 273.16 分の 1 と定められている(1967年の国際度量衡総会決議)。すなわち、水の三重点の熱力学的温度を T_3 とあらわすと、 $K = T_3/273.16$ あるいは $T_3/K = 273.16$ (厳密に)である。この単位の定義は、自然法則ではなくて、人工的な約束ごとである。そこで、与えられた系の熱力学的温度 T を測定する一つの方法は、次のようにすればよい。気体をつめた容器と気体圧力計からなる装置、定容気体温度計(constant-volume gas thermometer)を用意する。圧力は水銀柱の高さの差などでよむ。まず、気体容器を水の三重点と熱平衡状態にして、そのときの気体の圧力 p_3 をよむ。次に、測定したい系(温度計に比べて十分に大きい)と気体容器とを熱平衡状態にする。そのときの圧力 p をよむ。求める熱力学的温度 T は、 $T/K = 273.16 p/p_3$ となる。

測定方法の原理は、理想気体で成立するボイル・シャルルの法則 $pV/T = \text{一定}$ 、にもとづいている。そこで、気体にたいしてこの法則が厳密に成立するように、外挿(補外)法を使う必要がある。気体をだんだんと希薄にしながら、 p/p_3 の測定をくりかえし、補外して極限 $\lim(p/p_3)$ を求める。求める温度は、 $T/K = 273.16 \lim(p/p_3)$ によって与えられる。つまり、ここで述べた熱力学的温度の測定法は、気体の実在状態から極限(理想)状態を補外するものである。以上の操作は、測定したい系として液体温度計を選べば、その温度計の較正をすることになる。

SI の定義では、温度は物に刻まれた印を離れ、K は単位(目盛ではなくて物理量)となった。セルシウス温度 t の定義は、 $t/^\circ\text{C} = T/K - 273.15$ なので、セルシウス温度は物理量であり、セルシウス度の単位 $^\circ\text{C}$ も物理量である。以上で、熱力学的温度の教程は完成した。

6 導入法についての議論

6.1 温度の存在について

熱平衡状態 A と B とを熱的に接触させたとき、熱が A から B へ、移動するかあるいは移動しないか、のいずれかであるとする。このとき、 $A \geq B$ と書く。反射律 $A \geq A$ は、熱の移動では自明として、さらに、推移律、 $A \geq B$ かつ $B \geq C$ ならば $A \geq C$ 、も成立している。反対称律、 $A \geq B$ かつ $B \geq A$ ならば A と B とは等しい、が成立しているとき、数学では、 \geq を順序関係とよぶ。さらに、どの A と B にたいしても、 $A \geq B$ または $B \geq A$ のいずれかが成立するとき、特に \geq を全順序関係という。直観的にいえば、熱平衡状態は鎖のように一列に並んでいる(全順序関係にある)としてよいのである。したがって、 θ に実数を割り当ててよいとする根拠が、さらにはっきりしたことになる。厳密に言えば、熱平衡状態を区別する θ に実数を対応させて充分かは、さらに議論が必要である。

物理量としての温度の存在は、第 0 法則を根拠にしていた。一つの系にもいろいろな熱平衡状態があり、それらを区別する必要がある。本稿の説明では、系ではなくて、状態を対象とし

て分類を試みている。パラメータ θ は、厳密には、熱平衡状態を分類して得られる類 (class) を、区別する物理量だからである。一方、教科書によくみられる第 0 法則は、熱平衡の推移性を、系そのものについて述べている。つまり、系 A と系 B と系 C とに対して、A と B が熱平衡にあり、かつ B と C が熱平衡にあれば、A と C も熱平衡にある、という経験則のことである。

ある系 A の状態と別の系 B の状態とが互いに熱平衡状態にあるということは、ひとつの関数関係 $F_{AB}(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0$ が存在するということである。ここで、A と B とを定める状態変数として、圧力 p_A と p_B 、モル体積 (あるいは比体積) v_A と v_B とを選んでいる。どちらの系も独立変数の数を二つ選んでいるが、それらは経験的に決まるものである。同様に、系 B と C との状態が互いに熱平衡ならば、 $F_{BC}(p_B, v_B, p_C, v_C) = 0$ である。そこで、これら二つの関数から、第 0 法則により、 $F_{AC}(p_A, v_A, p_C, v_C) = 0$ が示唆される。 F_{AB} と F_{BC} とを p_B について解いて、 $p_B = G_{AB}(p_A, v_A, v_B)$ と $p_B = G_{BC}(v_B, p_C, v_C)$ が得られたとする。すると、 $G_{AB}(p_A, v_A, v_B) = G_{BC}(v_B, p_C, v_C)$ である。この関係式は、 $F_{AC}(p_A, v_A, p_C, v_C) = 0$ と等価なはずだから、 v_B に依存しないはずなので、 $f_A(p_A, v_A) = f_C(p_C, v_C)$ の形になるはずである。ゆえに、 $F_{AC}(p_A, v_A, p_C, v_C) = 0$ も、 $f_A(p_A, v_A) = f_C(p_C, v_C)$ の形になる。同様に、 F_{AB} と F_{BC} も、それぞれ、 $f_A(p_A, v_A) = f_B(p_B, v_B)$ と $f_B(p_B, v_B) = f_C(p_C, v_C)$ の形になる。以上から、熱平衡状態において定まる関数関係 $f_A(p_A, v_A)$ を θ とおけば、 θ は熱平衡状態を定める量であって、A と B との熱平衡条件は、 $\theta_A = \theta_B$ とあらわせることになる。上記の経験法則によって、 $\theta_A = \theta_B$ かつ $\theta_B = \theta_C$ ならば、 $\theta_A = \theta_C$ である。以上が、温度の存在定理である。

もうすこし具体的な、熱平衡状態を比べる方法を述べる。セルシウス温度の古い定義は、水の氷点と沸点との二つの印を温度計につけるといふものである。ガラス管に液体 (たとえば、水銀) をいれて封じて、温度計とよぶ。氷点という状態にある水に温度計をさしこむ。充分に時間がたった後、温度計の液面に 0°C と印をつける。沸点の水についても同様な操作をして、 100°C と印をつける。二つの印の間を 100 等分して、 1°C とよぶ。この温度計を別の系にさしこめば、その系の温度目盛が知れる。だが、ここでの 1°C は、ただの印であって、温度という物理量の単位ではない。つまり、比較の原理として熱力学の第 0 法則を使うだけでは、物理量としての温度の単位を決定したことにはならない。

6.2 熱力学的温度の定義について

Clausius の表現は (みかけは) 熱の移動だけにふれていて、簡明であった。第 2 法則の表現形式は、他にもいろいろあり、そのひとつを認めれば、残りは導けるので、考えている問題に適用しやすいものを選ぶ。仕事にもふれている次の表現も、第 2 法則として有名である。ここでも、Clausius の表現と同様に、教科書によく見られる言い回しを、少し改変した。また、Clausius の表現で述べた「何の変化も残さない」や「過程」についての注意は、そのままあてはまる。

(Thomson の表現) 熱を全て仕事に変えて、それ以外に何の変化も残さない、過程は存在しない。あるいは、仕事は熱に変る現象は、それ以外に何の変化も残らないならば、不可逆である。

Clausius の表現を否定してみる。つまり、熱が低温の物体から高温の物体へ、それ以外に何の変化も残さずに、移動する過程が存在する、としてみる。ある熱機関が、低熱源から熱 $q_B > 0$ を受け取り、高熱源にそのまま熱 $-q_B < 0$ を放出した、とする。ここではそれ以外に何の変化も残っていない。次に、可逆的 Carnot 機関を使って、高熱源から熱 $q_A + q_B > 0$ をとりだし外に $-q_A < 0$ に相当する仕事をして、低熱源に $-q_B < 0$ を放出する。以上の全体として、熱 q_A を全て仕事に変えて、それ以外に何の変化も残っていない。これは、Thomson の表現を否定している。すなわち、Thomson の表現が成立するならば、Clausius の表現も成立する。逆に、Thomson の表現を否定してみる。つまり、外界から熱を吸収して全て仕事に変えて、それ以外に何の変化も残さない、過程が存在する、としてみる。ある熱機関が、高熱源から $q_A > 0$ を得て、その全てを仕事に変えて、それ以外には何の変化もない、とする。このときの仕事を、可逆的 Carnot 機関が受け取り、低熱源から $q_B > 0$ も受け取り、高熱源に $-(q_A + q_B) < 0$ を与える、とする。全体として、熱 q_B が低熱源から高熱源に移動して、何の変化も残らない。これは、Clausius の表現の否定である。つまり、Clausius の表現が成立するならば、Thomson の表現も成立する。以上まとめてみると、Clausius の表現と Thomson の表現は、同一の内容をもつことがわかる。ここでの論証には、「P ならば Q である」が成立するならば、その対偶「Q でないならば P でない」も成立することを使っている。

Carnot の定理を証明するさいに、仕事について $w_I = w_{II}$ と設定したが、はじめに熱について $q_B = q_B'$ と設定することもできる。そのとき、第 1 法則によって、 $w_I - w_{II} = q_A - q_A'$ の関係にある。そこで、可逆的 Carnot 機関 I と II とを、仕事を等しくおいた場合と同様に運転すれば、 $w_I - w_{II} > 0$ としても、 $w_I - w_{II} < 0$ としても、Thomson の表現に違反することになる。故に、 $w_I - w_{II} = 0$ となる。同様に、三種の量、 $q_A - q_A'$ 、 $q_B - q_B'$ 、 $w_I - w_{II}$ 、のいずれかを 0 と設定すれば、残りの量は全て 0 となる。こうして、結果は同等となる。

本稿では、 $f(\theta_A, \theta_B)f(\theta_B, \theta_C) = f(\theta_A, \theta_C)$ を証明するために、Carnot の定理の証明の後に改めて三種の可逆的 Carnot 機関を運転して、第 2 法則を適用した。一方、機関 I と II では $f(\theta_A, \theta_B)f(\theta_B, \theta_C) = (q_B/q_A)(q_C/q_B) = q_C/q_A$ で、機関 III では $f(\theta_A, \theta_C) = q_C/q_A$ だから、直ちに $f(\theta_A, \theta_B)f(\theta_B, \theta_C) = f(\theta_A, \theta_C)$ と結論する教科書もある。機関 I と II の合成の熱比 q_C/q_A は温度のみの関数 $f(\theta_A, \theta_B)f(\theta_B, \theta_C)$ だからといって、直ちに可逆的とはいえない。つまり、ここでの論法は、Carnot の定理の逆定理 (Carnot サイクルは、熱比が温度のみの関数に等しいならば、可逆的である) を暗黙に使っていることになる。

高熱源 A から熱 $q_A > 0$ を受けとり、外に仕事 $-w < 0$ をして、低熱源 B に熱 $-q_B < 0$ を放出する一般的な熱機関の効率 η は、 $\eta = w/q_A = 1 - (q_B/q_A)$ として (第 1 法則によって) 定義されている。そこで、可逆的 Carnot 機関の効率 η は、 $1 - \eta = T_B/T_A$ あるいは $\eta = (T_A - T_B)/T_A$ (温度だけの関数) となる。効率が 1 をこえることは、受けとる熱よりも多くの仕事をすることを意味するから、第 1 法則に違反する。したがって、 $T_B < 0$ となることはない。もし、 $T_B = 0$ ならば、効率は 100% ということになるが、これは Thomson の表現に違反する。熱は自然には高温から低温に向かってのみ流れる (Clausius の表現) を認め

れば、温度には下限があることになる。

熱力学的温度の導入法でもっとも大事な原理は、可逆的 Carnot 機関における熱比 q_B/q_A は熱源の温度のみの関数である、であった。これは、Carnot の定理の説明において、もっともわかりにくい点であろう。ここは、教科書でふつう、効率は熱源の温度のみの関数である、と述べられているところである。Carnot の定理の証明にみるように、二種類の熱機関の効率は $\eta = \eta'$ だとして、「どの効率も同じで、作業物質に依存しない」はすぐに理解できるとする。そこで、理想気体を作業物質とする可逆的 Carnot サイクルの効率を、直接計算してみせて、「効率は熱源の温度のみの関数」を示そうとする教科書もある。このとき、理想気体の状態方程式に対して、熱力学的温度を使ってしまえば、熱力学的温度の導入法の説明としては論点先取の虚偽 (fallacy of assuming the point in debate) となってしまう。

効率の証明 ($\eta = \eta'$) で作業物質の違いなどを使わなかったから「効率は作業物質の特性などに依存しない」と、説明する教科書もある。これは、誤解をまねく論法である。熱 q_A と q_B はどれも、2 台の機関を同時に運転すれば、1 台の場合の 2 倍になる。機関の相違は、熱比の分子に現われているのである。しかし、比をとれば、機関間の違いはなくなってはならない、というのが等式 $q_B/q_A = q_B'/q_A'$ の意味するところである。このことは、Carnot の定理の証明のイメージで、すでに述べた。

本稿では、教科書によくみられる言い回し「効率は、 θ_A と θ_B だけの関数」にまねて、Carnot の定理を述べた。この言い回しでは、関数の形が熱機関ごとに同じか違うかは不明である。機関 I では $q_B/q_A = f_I(\theta_A, \theta_B)$ であり、機関 II では $q_B'/q_A' = f_{II}(\theta_A, \theta_B)$ (別の関数形) かもしれないのである。可逆的 Carnot 機関ではどれも、同じ関数 (二種の熱源の温度だけの) ということは、 $q_B/q_A = q_B'/q_A'$ から言えることである。関数形がどれも同じなので、変数分離の証明ができた。

6.3 可逆的サイクルにおける熱源について

Clausius の等式 $q_B/q_A = T_B/T_A$ は、熱力学的温度を測定するために気体温度計を使える、という根拠であった。本稿では、この式を導くために、状態方程式 $pV/T = k$ (一定) かつ $(\partial U/\partial V)_T = 0$ である気体の、可逆的 Carnot サイクルを運転した。一方、次の可逆的サイクルを使う方法は、Carnot の定理の制限を理解するのに、有力である。

Philips 機関⁹⁾による準静的なサイクルの熱比を計算する。シリンダが熱交換器 C で仕切られていて、その両室 A と B との両端にはピストン A と B とがはめこまれている。両室 A と B は、それぞれ熱源 A と熱源 (放熱器) B とに接触している。これらの熱源を区別するパラメータを、 θ_A と θ_B ($\theta_A > \theta_B$) とする。両室には、状態方程式 $pV = kT$ にしたがって、かつ $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ の気体をつめる。この機関は真空中に置かれている (外圧があってもなくても、サイクル終了後の結果は同等となる) として、次の可逆的 Stirling サイクルを運転する。

1. 気体は体積 V_1 で全て室 A にある。ピストン B は動かさず、ピストン A を引き

出し、気体を体積 V_2 まで、準静的に等温膨張させる。この気体の内部エネルギーは温度のみに依存するので、外界にする仕事全ては、熱源 A から吸収された熱 q_A でまかなわれる。このときの仕事は、 $-pdV = -kTdV/V$ を温度一定で積分すれば得られる。こうして、 $q_A = kT_A \ln(V_2/V_1)$ となる。

2. ピストン A と B を同時に動かし、気体を室 A から室 B に全て（準静的に）移す。このとき、両室の総体積を変えないように、また、通過した気体は、熱交換器 C で冷やされて、熱源 B と熱平衡状態にある。外界に仕事はなされないで、室 A から熱交換器 C に移る熱は、 $\Delta U = q_2 = C_v(T_B - T_A) < 0$ である。機関からのエネルギーの損失はない。
3. ピストン A は動かさず、ピストン B を押し込み、体積 V_2 から最初の体積 V_1 まで、気体を準静的に等温圧縮する。この気体の内部エネルギーは温度のみに依存するので、外界によってなされた仕事全ては、熱源 B に放出された熱 q_B に等しい。同様な計算によって、 $q_B = kT_B \ln(V_2/V_1)$ である。
4. ピストン A と B を同時に動かし、気体を室 B から室 A に全て（準静的に）移す。このとき、両室の総体積を変えないように、また、通過した気体は、熱交換器 C で温められて、熱源 A と熱平衡状態にある。外界に仕事はなされないで、熱交換器 C から室 A に移る熱は、 $\Delta U = q_4 = C_v(T_A - T_B) > 0$ である。機関からのエネルギーの損失はない。

考えている気体による Stirling サイクルでの熱比は、対数関数項が消えて、 $q_B/q_A = T_B/T_A$ となるので、温度のみの関数（変数分離形）を得る（と思うかもしれない）。ここでの熱比の計算では、Poisson の式と Mayer の関係式とを使っていないので、可逆的 Carnot サイクルの場合に比べてより簡単になっている。以上が、文献 8 の（効率についての計算を熱比に改めた）流れである。このように、Carnot の定理を直ちに適用して熱比を計算するのは一見、正しいようであるが、実は、可逆的 Stirling サイクルは可逆的 Carnot サイクルの条件を満たしていない⁹⁾ので注意すべきである。異なる温度間の準静的過程では、温度差は無限小でなくてはならないから、熱が有限な温度 T_A と T_B との間を準静的に移動するということは、異なる温度間の準静的過程が無限個あり、したがって、無限個の熱源があることを意味している。Stirling サイクルの第 2 と 4 番目を見直して見ると、確かに、有限な異なる温度間の準静的過程が含まれている。すなわち、可逆的 Stirling サイクルの熱比は、 $(q_B - q_2)/(q_A + q_4) = q_B/q_A + (q_4/q_A)(1 - q_B/q_A) + \dots$ と展開できて、可逆的 Carnot サイクルの熱比 q_B/q_A よりも大きい。Stirling サイクルでは、Carnot サイクルと違って、熱の移動する「熱源」が θ_A と θ_B の二種類だけではない。

Carnot の定理の証明で、正運転の Carnot 機関 I と逆運転の Carnot 機関 II は共に可逆的としたが、ここで正運転の機関 I は不可逆的で、逆運転の機関 II は可逆的としてみる。すると、全体として一つの不可逆的過程となり、Clausius の表現により $q_B - q_B' = q_A - q_A' \geq 0$ であることがわかる。これら二つの不等式を使えば、 $q_B/q_A \geq q_B'/q_A'$ となる。つまり可逆的 Carnot サイクルの熱比が最小となる。この最小の熱比（効率では最大値）を与える、可逆的 Carnot 機関を使い、熱力学的温度を定めたのであった。

熱が温度差で移動するだけ（それ以外に何の変化も残らない）では、Clausius の表現にみられるように、不可逆的である。仕事が熱に変わるだけ（それ以外に何の変化も残らない）では、Thomson の表現にみられるように、不可逆的である。前述の可逆的 Carnot サイクルと可逆的 Stirling サイクルは、これらの不可逆過程をうまく避けていることがわかる。さらに、可逆的 Carnot サイクルでは、熱の移動する過程を等温過程だけ（温度が変わるときには断熱過程だけ）に制約しているので、熱源を有限個にできて、しかも最小の二つに選んでいるのであった。

注 と 文 献

- 1) 上越教育大学「研究紀要」17(2), 855 (1998)。
- 2) 上越教育大学「研究紀要」16(1), 279 (1996) とその引用をみよ。
- 3) 物理 IB, 三省堂 (平成 6 年 3 月); 物理 IB, 東京書籍 (平成 6 年 2 月); 高校物理 IB, 実教出版 (平成 6 年 1 月) など。
- 4) たとえば, アトキンス「物理化学」第 4 版, 千原秀昭, 中村恒男 訳, 東京化学同人1993年。P. W. Atkins, Physical Chemistry, Fourth Ed., W. H. Freeman, New York (1990), 第 1 章。
- 5) 久保亮五編, 大学演習「熱学・統計力学」裳華房1961年。
- 6) 上越教育大学「研究紀要」17(1), 365 (1997)。
- 7) 広重 徹「カルノー熱機関の研究」みすず書房1973年。Sadi Carnot (1796-1832) は、「火の動力学について、ならびにこの動力を発現すべき機械についての省察」を 1824年に出版した。
- 8) エベレット著「入門化学熱力学」玉虫伶太, 佐藤弦 訳, 東京化学同人1962年。D. H. Everett, An Introduction to the Study of Chemical Thermodynamics, Second Ed., Longman (1971)。
- 9) K. Seidman and T. R. Michalik, The Efficiency of Reversible Heat Engines, Journal of Chemical Education, 68(3), 208 (1991)。

Introduction of Thermodynamic Temperature in Science Education

Tetsuo MORIKAWA* and Satoshi TAGUCHI**

ABSTRACT

A course for teaching and learning the concept of temperature as a thermodynamic quantity in science education is given. We compare with one another a variety of explanations of thermodynamic temperature used in textbooks, and construct a procedure that starts by defining what the temperature of a physical system is and that ends by showing how the thermodynamic temperature is measured. The most important concepts in this procedure are such that: Thermal equilibrium, equivalence relation, Clausius' statement, reversible Carnot cycle, Carnot's theorem, state equation of gas, Clausius' equation, and so on. The present method makes it possible for science educators and students at the college level to establish the scientific thinking of classical natural science in themselves.

* Joetsu University of Education, Division of Science

** Hokkaido University of Education, Division of Science