

(参考1) 熱力学温度(絶対温度)の決定法

可逆熱機関の効率は、カルノーの定理により、 $\eta_r = 1 - f(t_1)/f(t_2)$  のように、ある温度目盛り  $t$  のみの関数  $f(t)$  を用いて表される。 $f(t)$  の値をそのまま温度目盛り ( $T = f(t)$ ) とした熱力学温度と、理想気体温度計で決めた絶対温度目盛りとは、定係数を除いて一致する。実際の気体は理想気体の状態方程式に厳密に従うわけではなく、その指示値  $t$  には、気体ごとに右下図のようにズレが生じる。

経験的な温度目盛り  $t$  を用いて決められた各係数により、熱力学温度(絶対温度)目盛り  $T$  を、以下の方法で決定することができる。

A. カルノー関数

$T = f(t)$  と  $T - dT = f(t - dt)$  の2つの熱源による可逆熱機関の効率については以下の式変形が行える。

$$\eta_r = 1 - \frac{T - dT}{T} = \frac{dT}{T} = \frac{df(t)}{f(t)} = \frac{(df/dt)dt}{f(t)} = \frac{dt}{f(t)/(df/dt)}$$

そこで、 $t$  のみの関数  $\Theta(t) \equiv f(t)/(df/dt)$  が決められれば、同じく  $t$  のみの関数となる熱力学温度  $T = f(t)$  が、以下のように決定できる。

$$\frac{dT}{T} = \frac{dt}{\Theta(t)} \rightarrow \frac{T_2}{T_1} = \exp\left[\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{\Theta(t)}\right]$$

$\Theta(t)$  (又はその逆数)はカルノー関数と呼ばれる。歴史的には、 $\Theta(t)$  が実際に作業物質に依らず温度  $t$  のみの関数であることを示すことがカルノーの定理の実験的証明と捉えられ、温度差が微小な場合 ( $dt/t \ll 1$ ) の  $\eta_r$  の表式に基づく  $\Theta(t)$  の実験的検証が行われた(クラペイロン=クラウジウスの関係式など(参考6K, 発展6備考))。 (参考書)山本義隆「熱学思想の史的展開」筑摩書房

熱機関の効率としてだけでなく、(熱力学温度  $T$  が頭わに現れる関係式  $q_r = TdS$  および  $T$  の微分係数を含むマクスウェルの関係式  $(\frac{\partial S}{\partial V})_V = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$  または  $(\frac{\partial S}{\partial p})_V = -(\frac{\partial V}{\partial T})_V$  から導かれる)熱力学的状態方程式を利用すれば、 $\Theta(t)$  の具体的表式が得られる。

以下の2例以外にも本文第7章より、 $C'_p - C'_V = \frac{V\alpha'^2}{\kappa'_T} \Theta(t)$ ,  $(\frac{\partial t}{\partial V})_S = -\frac{\beta'}{C'_V} \Theta(t)$ ,  $(\frac{q}{dV})_T = \beta' \Theta(t)$

B. ゲイリュサック=ジュールの実験

気体の真空中への断熱自由膨張では膨張時に仕事を行わないので、第一法則 ( $Q = W = 0$ ) により内部エネルギーは保存される ( $\Delta U = 0$ )。このときの温度変化を係数  $\mu_J$  として測定する。

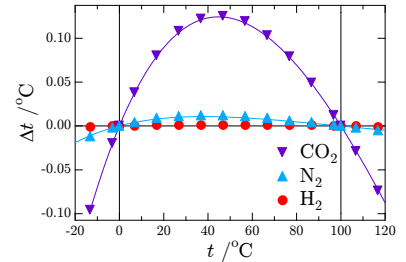
$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p] \quad (\text{第7章内マクスウェルの関係式以降参照})$$

ただし、熱力学温度  $T$  について成立する以下の熱力学的状態方程式による。

$$dU = TdS - pdV \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

上式を経験的な温度目盛り  $t$  を用いて整理すると、

$$\left(\frac{\partial t}{\partial V}\right)_U \frac{dT}{dt} = -\left(\frac{\partial t}{\partial U}\right)_V \frac{dT}{dt} [T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \frac{dt}{dT} - p] \rightarrow [p - C'_V \mu'_J] \frac{dT}{dt} = T\left(\frac{\partial p}{\partial t}\right)_V \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{\beta'}{p - C'_V \mu'_J} dt$$

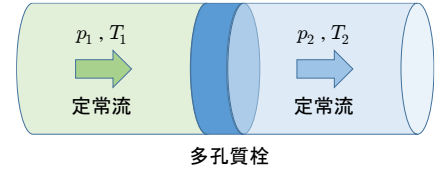


H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 気体温度計の絶対温度からのズレ(1気圧下)。水の融点、水の沸点を基準として100等分する決め方なので、0℃と100℃では差は生じない。

すなわち、気体温度計による経験的な温度目盛り  $t$  を用いて測定した係数  $\mu'_J$ 、等積熱容量  $C'_V$ 、圧力係数  $\beta' = (\partial p / \partial t)_V$  により  $\Theta(t) = (p - C'_V \mu'_J) / \beta'$  と表され、熱力学温度 (絶対温度) 目盛り  $T$  が決定できる。ただし、気体容器などのまわりの物体の熱容量が気体よりもはるかに大きいので、断熱自由膨張時の気体の温度変化の精密測定は実際には困難となる。

### C. ジュール=トムソン効果

右図のような装置に気体を定常的に流し、左右の圧力差による温度変化を測定する。左側で体積  $V_1$  であった気体が全て右側に押し出されて  $V_2$  となったと考えると、定圧下の左右の容器内で、左側では外から仕事  $p_1 V_1$  をされ、右側では外に仕事  $p_2 V_2$  をすることになる。加熱・冷却することなく流れが続くとき、第一法則から、 $\Delta U = U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$  であり、エンタルピー  $H$  が保存される過程と見なされる。



$$H_2 = U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 = H_1$$

このとき、以下の温度変化の係数をジュール=トムソン係数  $\mu_{JT}$  と呼ぶ。

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right] \quad (\text{第7章内マクスウェルの関係式以降参照})$$

ただし、熱力学温度  $T$  について成立する以下の熱力学的状態方程式による。

$$dH = TdS + Vdp \rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

上式を経験的な温度目盛り  $t$  を用いて整理すると、

$$\left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H \frac{dT}{dt} = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \frac{dT}{dt} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \frac{dt}{dT} - V\right]$$

と表されるので、整理すると、

$$\left[\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial t}{\partial p}\right)_H + V\right] \frac{dT}{dt} = T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \rightarrow (C'_p \mu'_{JT} + V) \frac{dT}{dt} = TV\alpha' \rightarrow \frac{dT}{T} = \frac{V\alpha'}{C'_p \mu'_{JT} + V} dt$$

すなわち、気体温度計による経験的な温度目盛り  $t$  を用いて測定したジュール=トムソン係数  $\mu'_{JT}$ 、等圧熱容量  $C'_p$ 、膨張係数  $\alpha'$  により  $\Theta(t) = (C'_p \mu'_{JT} + V) / V\alpha'$  と表され、熱力学温度 (絶対温度) 目盛り  $T$  が決定される。なお、ゲイリュサック=ジュールの実験と比較すると、定常的な流れにより、まわりの物体の温度は一定に保たれるので、まわりの物体に影響されことなく温度変化の測定が行える利点がある。

本効果により、 $\mu_{JT} > 0$  のとき減圧で降温するので、気体の冷却にも利用されている。

断熱下の等エネルギー過程 (孤立系の変化) となる真空中への断熱自由膨張により生じる変化を可逆過程として辿るとき、 $dU = TdS - pdV = 0$  から  $(\partial S / \partial V)_U = p/T > 0$  となる。そこで膨張時にはエントロピーが必ず増大する。すなわちエントロピー増大則により、気体の断熱自由膨張は不可逆過程であることが結論される。同様に、断熱下の等エンタルピー過程となる上記の操作では、 $dH = TdS + Vdp = 0$  から  $(\partial S / \partial p)_H = -V/T < 0$  となる。すなわち上記の操作は、気体が減圧される過程 ( $p_1 > p_2$ ) のみが可能となる不可逆過程であることが分かる。

#### D. 理想気体 ( $pV = nRT$ ) の場合

上の2つの測定で得られる温度変化は、理想気体では、どちらも以下のように等温下での内部エネルギー変化と関係している。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p = -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \frac{\kappa_T V}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$\because H = U + pV = U + nRT$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\kappa_T V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \quad (\text{第7章内マクスウェルの関係式以降参照})$$

理想気体では以下の関係があり、 $\mu_J = \mu_{JT} = 0$  なので、温度変化は生じない。

$$\text{熱力学的状態方程式} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \frac{nR}{V} - p = 0$$

このため理想気体温度計 ( $pV = nRt$ ,  $\beta' = p/t$ ,  $\alpha' = 1/t$ ) では  $\Theta(t) = t$  となり、 $T_2/T_1 = t_2/t_1$  の関係が確認できる。

#### E. ファン・デル・ワールス状態方程式 $p = nRT/(V - bn) - a(n/V)^2$ に従う気体の場合

上の2つの測定で温度変化が生じる。

1) 真空中への断熱自由膨張では、次式に従い降温する。

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{a}{C_V} \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

$$\because \text{熱力学的状態方程式} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = a \left(\frac{n}{V}\right)^2$$

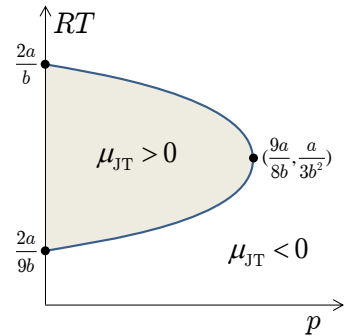
2) ジュール=トムソン係数についても  $\mu_{JT} \neq 0$  となる。(参考6)

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p [T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V] = -\frac{V}{C_p} \frac{bnRT - 2an(1 - bn/V)^2}{VRT - 2an(1 - bn/V)^2}$$

$\mu_{JT} > 0$  のとき減圧により降温する。液体への凝縮も引き起こされ得る。

・  $\frac{bn}{V} \ll 1$  のとき、 $RT \cong \frac{2a}{b}$  で  $\mu_{JT} \cong -\frac{n}{C_p} \frac{b - 2a/RT}{1 - bn/V} \cong -\frac{n}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b\right)$  となるので、 $RT \leq \frac{2a}{b}$  で  $\mu_{JT} \geq 0$  となる。

・  $\mu_{JT} = 0$  となる温度は他にもある。即ち分子がゼロとなる  $(1 - \frac{bn}{V})^2 = \frac{bRT}{2a} \therefore x \equiv \left(\frac{bRT}{2a}\right)^{\frac{1}{2}} = 1 - \frac{bn}{V} > 0$  から得られる  $V(x)$  を状態方程式に代入すると、 $p_0 = \frac{2a}{b^2} x(1-x) - a\left(\frac{1-x}{b}\right)^2$  と表される関数  $p_0(T)$  が得られる。その代表点は  $(RT, \frac{bn}{V}, p_0) = \left(\frac{2a}{b}, 0, 0\right), \left(\frac{2a}{9b}, \frac{2}{3}, 0\right), \left(\frac{8a}{9b}, \frac{1}{3}, \frac{a}{3b^2}\right)$  となる(上図)。このうち  $p_0 = 0$  ( $p_0 \ll \frac{a}{b^2}$ ) となる点は  $p_0 = -\frac{a}{b^2} (3x-1)(x-1)$  との式変形から  $x = 1, \frac{1}{3}$  により得られる。一方  $p_0 = -\frac{a}{b^2} \left[3\left(x - \frac{2}{3}\right)^2 - \frac{1}{3}\right]$  との式変形から、上限の圧力は  $x = \frac{2}{3}$  で  $p_0 = \frac{a}{3b^2}$  となる。また、 $\mu_{JT}$  の分数表式内の第1項中  $bnRT < VRT$  なので、分子が負でなければ分母は必ず正となる。そこで高压側 ( $p > \frac{a}{3b^2}$ ) から減圧していく際に、 $p_0(T)$  の曲線と交差すると  $\mu_{JT}$  の符号が負から正になり、減圧により降温する。ただし、2相共存が生じる低温では、 $p_0(T)$  との交差によるのではなく、共存線に沿った減圧により降温する。



3) 当然ではあるが、絶対温度目盛り  $T$  を用いる限り  $\Theta(T) = T$  となる。この気体について、例えば

$t = pV/nR$  のような温度目盛り  $t$  を用いるとき  $\Theta(t) \neq t$  となる。

F. 気体の種類によらず、十分に高温でかつ密度  $\rho = n/V$  の希薄な低圧極限では、理想気体の状態方程式が成り立つ。

$$p = \frac{nRT}{V} = \rho RT$$

一般の実在気体の理想気体からのズレを、次式のように密度  $\rho$  (モル体積  $v$  の逆数) あるいは圧力  $p$  による級数で表すことをビリアル展開、その  $n$  次の係数  $B_{nv}$ ,  $B_{np}$  を第  $n$  ビリアル係数とよぶ。

$$p = [\rho + B_{2v}(T)\rho^2 + B_{3v}(T)\rho^3 \dots]RT$$

$$Z \equiv \frac{pv}{RT} = 1 + B_{2v}(T)\frac{1}{v} + B_{3v}(T)\left(\frac{1}{v}\right)^2 \dots = 1 + B_{2p}(T)p + B_{3p}(T)p^2 \dots$$

ただし、各係数の間には以下の関係が成り立つ。

$$1 + B_{2p}p + B_{3p}p^2 \dots = 1 + B_{2v}\frac{p}{ZRT} + B_{3v}\left(\frac{p}{ZRT}\right)^2 \dots$$

$$= 1 + B_{2v}\frac{p}{RT}[1 - B_{2p}p - B_{3p}p^2 \dots] + B_{3v}\left(\frac{p}{RT}\right)^2[1 - B_{2p}p - B_{3p}p^2 \dots]^2 \dots$$

$$= 1 + \frac{B_{2v}}{RT}p + \left[\frac{B_{3v}}{(RT)^2} - \frac{B_{2v}B_{2p}}{RT}\right]p^2 + \left[\frac{B_{4v}}{(RT)^3} - \frac{B_{2v}B_{3p}}{RT} - 2\frac{B_{3v}B_{2p}}{(RT)^2}\right]p^3 \dots$$

$$\therefore B_{2p} = \frac{B_{2v}}{RT}, \quad B_{3p} = \frac{B_{3v} - (B_{2v})^2}{(RT)^2}, \quad B_{4p} = \frac{B_{4v} + (B_{2v})^3 - 3B_{2v}B_{3v}}{(RT)^3}, \dots$$

このとき、

$$p = \frac{RT}{v} + B_{2v}\frac{RT}{v^2} \dots + B_{nv}\frac{RT}{v^n} \dots$$

$$v = \frac{RT}{p} + B_{2p}RT + B_{3p}pRT \dots = \frac{RT}{p} + B_{2v} + B_{3p}pRT \dots + B_{np}p^{n-2}RT \dots$$

なので、

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_v \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] = -\frac{1}{C_v} \left(\frac{RT^2}{v^2} \frac{dB_{2v}}{dT} \dots + \frac{RT^2}{v^n} \frac{dB_{nv}}{dT} \dots\right)$$

$$\mu_{JT} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right] = \frac{1}{C_p} \left[\left(T \frac{dB_{2v}}{dT} - B_{2v}\right) + pRT \frac{dB_{3p}}{dT} \dots + p^{n-2}RT \frac{dB_{np}}{dT} \dots\right]$$

例) ファン・デル・ワールス状態方程式  $p = RT/(v-b) - a/v^2$  に従う1モルの気体の場合

$$Z = \frac{pv}{RT} = \frac{1}{1-b/v} - \frac{a}{vRT} \simeq \left[1 + \frac{b}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{v}\right)^3 \dots\right] - \frac{a}{vRT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT}\right)\frac{1}{v} + \left(\frac{b}{v}\right)^2 + \left(\frac{b}{v}\right)^3 \dots$$

$$\therefore B_{2v} = b - \frac{a}{RT}, \quad B_{3v} = b^2, \quad \dots, \quad B_{nv} = b^{n-1}, \quad \dots$$

すなわち、以下の関係が再確認できる。

$$\mu_J = -\frac{1}{c_v} \frac{a}{v^2}$$

$$\mu_{JT} = \frac{1}{c_p} \left\{ \left(\frac{2a}{RT} - b\right) - 2a \left[\frac{3b}{(RT)^3} - \frac{2a}{(RT)^4}\right] p \dots \right\}$$

$\mu_{JT}$  の  $p$  に関する1次の展開項から明らかなように、 $\mu_{JT} \simeq (1/c_p)[(2a/RT) - b]$  の表式は低圧かつ高温の極限 ( $\therefore v \gg b$ ) で成り立つ近似式である

なお、各種実在気体のビリアル係数の値が既知である現在では、本稿の補正方法を用いるまでもなく、実在気体の温度計により熱力学温度(絶対温度)を直接決定することができる。例えば、定積気体温度計では、次式で表される表式の低密度極限における係数  $RT$  から、絶対温度  $T$  を決定する。

$$p = [\rho + B_{2v}(T)\rho^2 + B_{3v}(T)\rho^3 \dots]RT$$

1ページの図も、定圧下での体積の温度変化を上式から見積もって描いたものである。

また、2019年5月20日(世界計量記念日)から、熱力学温度  $T/K$  の定義は、熱エネルギー  $k_B T/J$  に基づいている。(本文第1章補4, [参考1G](#), [発展5](#) 参照)