

温度の定義

歴史上様々な温度の定義があったが、現在の温度の定義は、平衡状態における分子の運動エネルギーを、エントロピーという統計値で微分したものである。

しかし、真の意味での平衡状態は自然界では少ない。必要に迫られて非平衡状態、計測上の便宜的な定義もなされている。現時点で、非平衡状態での温度の定義は、本来の意味で定義できないこともあり、途上段階である。

また温度は、非常に計りにくい物理量の一つである。これは、温度とは統計値であるため、分子数が少ない場合（低密度状態、または非常に狭い範囲を対象にする場合）には、統計的に値が安定せず、意味が無くなるという問題である。もう一つは、非常に大量の数の分子の運動状態を一個一個観測することは現在の技術では不可能であり、代わりに間接計測を行っていることに起因している。計測の方法として、計測対象となる物体から放射される電磁波を計測する方法や、長い時間をかけて計測プローブを計測対象となる物体に接触させ熱平衡状態にさせてから計る方法がある。 どちらの方法も、何らかの計測上の問題を抱えている。しかし、近年の高速温度測定装置等を使用すれば対象物大きさ数十マイクロン、測定完了時間がミリ秒程度まで可能となっている為に、物理現象を捕らえる一つの手段としての有効性が向上してきている。

温度の物理学史

物体の寒暖の度合いを定量的に表そうという試みを初めて行ったのはガリレオ・ガリレイと考えられている(異説もある)。ガリレイは空気の熱膨張の性質を利用して物体の温度を計測できる装置を作成した。すなわち温度計である。ガリレイの作った温度計は気圧などの影響を受けてしまうために実際に温度を定量的に表すには及ばなかったが、このように物質の温度による性質の変化を利用して、寒暖の度合いを定量的に表そうという試みは以後も続けられた。

初めて目盛り付き温度計により数値によって温度を表現しようとしたのはオーレ・レーマーである。レーマーは水の沸点を 60 度、水の融点を 7.5 度とする温度目盛を作成した。温度目盛を作成するにはこのように任意の 2 点の定義定点が必要となる。

多くの独自の温度目盛りが作成されたが、日常的にはアンデルス・セルシウスによって作成された摂氏温度目盛、ガブリエル・ファーレンハイトによって作成された華氏温度目盛が主に使用されている。

かつては温度と熱というのはほとんど同じ概念を示していた。

温度と熱の違いにはじめて気が付いたのはジョゼフ・ブラックと考えられている。

彼は氷が融解している最中は熱を吸収しても温度が変化しないこと(潜熱)を発見した。

また温度の違う同質量の水銀と水を混ぜる実験を行い、それぞれ水と水銀の温度変化にある定数を掛けた値が常に等しくなることを発見した。すなわち熱容量の概念を発見した。

熱の移動量= 熱容量×温度変化となる。

これらの実験により温度と熱は別物であることが確立した。

その後、19 世紀に入ると効率の良い熱機関の開発の要請から熱力学の構築が進んでいった。ニコラ・レオナルド・サディ・カルノーは熱機関の効率には熱源と冷媒の間の温度差によって決まる上限があることを発見した。このことから熱力学第二法則についての研究が進んでいった。熱力学第二法則によれば外部から仕事はなされない限り、熱エネルギーは温度の高い物体から温度の低い物体にしか移動しない。

すなわち温度とは熱エネルギーが自然に移動していく方向を示す指標であるといえる。

ウィリアム・トムソンはカルノーサイクルで熱源と冷媒に出入りする熱エネルギーから温度目盛が構築できることを示した。これを熱力学温度目盛という。熱力学温度においては 1 つの定義定点はカルノーサイクルの効率が 1 となる温度であり、これは摂氏温度目盛で表せば -273.15 °C である。熱力学第二法則によれば、この温度に到達するには無限の仕事が必要となり、それより低い温度は存在しない。そのため、この温度を絶対零度ともいう。熱力学温度目盛ではこの絶対零度を原点 (0 K) としている。

温度の下限の存在はトムソン以前にシャルルの法則から、あらゆる気体の体積が 0 となる温度として考えられていた。

原子、分子レベルにおける温度の意味については、ジェームズ・クラーク・マクスウェルの気体分子運動論によって初めて明らかとなった。気体分子の速度の分布はマクスウェル分布に従い、この分布関数の形状は温度に依存している。特に気体分子の平均運動エネルギーは $\frac{3}{2} kT$ [k:ボルツマン定数、T:絶対温度(熱力学温度)] となり、絶対温度に比例する。すなわち温度は分子運動の激しさを表す数値でもある。

このためプラズマ中のイオンや電子の持つ平均運動エネルギーを、温度で表現することがある。この時は、平均運動エネルギー = kT となる温度 T で、平均運動エネルギーを表わす場合がある。

ルートヴィヒ・ボルツマンはこのマクスウェルの考え方を発展させ統計熱力学を構築した。統計熱力学では、あらゆる形態のエネルギーにこの考え方が拡張されている。温度が高いほど高いエネルギーを持つ原子や分子の割合が大きくなり、原子や分子の持つ平均エネルギーの大きさも増加する。

このように統計熱力学において温度は分子のエネルギー分布の仕方を表す指標である。

量子論が確立してくると、古典的な統計熱力学は量子統計の近似であることが明らかとなった。古典論においては 0 K においてあらゆる粒子は運動を停止した最低エネルギー状態をとることになるが、量子論においては粒子は 0 K においても零点エネルギーを持ち静止状態とはならない。また、ボース粒子のエネルギー分布はボース・アインシュタイン分布、フェルミ粒子のエネルギー分布はフェルミ・ディラック分布となる。

フェルミ粒子においてはパウリの排他原理により、絶対零度においても古典論では数万 K にも相当するような大きなエネルギーを持つ粒子が存在し、温度を古典論のように単純に粒子のエネルギーの大きさの目安とすることはできない。しかし、温度が分子のエネルギー分布の仕方を表す指標であることは古典統計と変わっていない。