

Appendix 温度計測における熱力学の基礎

熱、温度、そして温度目盛とは

現在では、熱とはエネルギーの一形態であり、他のエネルギーに変換できることは多くの人にとって自明なことですが、熱力学が確立される 18 世紀前半においては、熱はある種の物質(熱素)とみなされていました。しかし、大砲から砲丸が発射されるに際し、莫大な熱が発生するなどの現象の解析を通じ、1842 年、R.J.マイヤーは熱と機械的仕事の等価性を発見し、熱力学第一法則(エネルギーの保存則)を唱えました。その後、統計力学(分子運動論)により、ランダムな運動をする分子の運動エネルギーの総和が熱であることが証明されました。

物体に直接手を触れることにより温度が高いか、低いかに感じるすることができます。しかし、しかし同じ温度の木と金属に触れた場合はどのように感じるでしょうか。手の温度より低い場合であれば、木より金属が冷たく感じると思います。そこで、1593 年、ガリレイが空気寒暖計(図 a)を発明し、初めて、温冷の感覚を客観化することに成功しました。現在では、最も温度を正確に測ることができる温度計は白金測温抵抗体であり、温度計技術のレベルアップと共に温度の概念が成熟しました。温度の物理量としての概念は熱平衡の概念と熱力学第 0 法則により説明することができます。

温度目盛を簡単に言えば、寒暖計のガラス面にほぼ等間隔に刻まれた目盛です。この目盛は温度と一対一の関係になければなりません、これを次のようにして証明することができます。理想気体の状態式が成立すると仮定すると、

$$PV = nRT \quad \dots\dots(a)$$

圧力 P が一定であると仮定し、更に、ガラス管の内径が一定であると仮定すると

$$L \propto T \quad \dots\dots(b)$$

となります。すなわち、気体寒暖計の気柱の長さ L は温度 T に比例します。1920 年代において、気圧下において、温度目盛は氷点と水の沸点とを熱力学的に 100 等分する目盛として定義されました。(セルシウス目盛)



図 a ガリレイの寒暖計
ガラス上端の球が暖められると、水と気体の海面の位置が下がる。

熱力学第 0, 1, 2 法則

熱力学第 0 法則とは、「物体 A と物体 B が熱平衡にあり、また、物体 A と物体 C が熱平衡にあれば、物体 B と C も熱平衡の状態にある」と言います。熱平衡とは 2 つの物体を接触させた場合、それらの熱的状态がそれ以上変化しない状態を言います。熱平衡にある 2 つの物体は同じ温度の状態にあります。以上の事柄は当たり前のことと思うかもしれませんが、温度計測、特に高速・高精度計測において非常に重要な概念です。

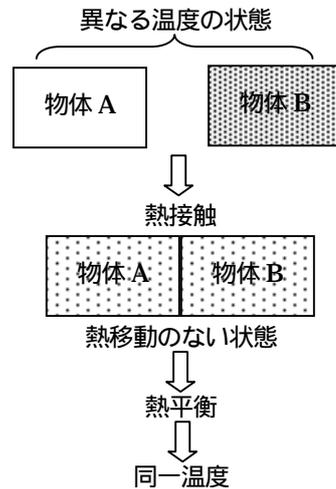


図 b 熱平衡と温度の物理概念
二つの物体が熱平衡の状態にある場合、二つの物体は同一温度にあると言い、温度の物理概念上重要です

熱力学第 1 法則とは、「外からの仕事により状態 から状態 に移した時、必要とする外からの仕事量は状態 , のみにより決まり、道筋によらない」と言います。具体的には、完全断熱容器中の 25 の水を攪拌棒で攪拌し、30 まで上昇させた場合、連続的に攪拌しても、休み休み攪拌しても、同じ外の仕事が必要とすることです。これは当たり前のことと思うかもしれませんが、これにより系の状態を指定するエネルギーという状態量の存在と、(孤立)系でのエネルギーの保存則が導かれます。

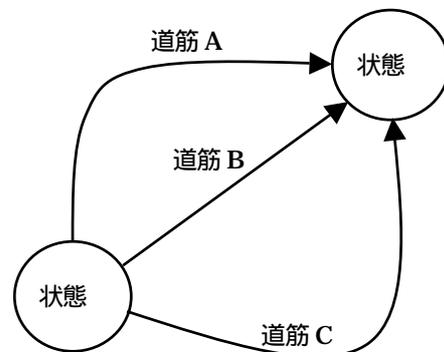


図 c 熱力学第 1 法則
どの道筋を通っても、なす仕事は同じ

Appendix 温度計測における熱力学の基礎

熱力学第2法則とは、「低温の物体から高温の物体へ熱を移すだけで、他の変化を何も残さない装置は実現不可能である」であり、クラウジウスの原理とも言います。これは有名な第2種永久機関とカルノー・サイクルに関係しています。

カルノー・サイクル

1824年、カルノーは熱から動力が発生する際、必ず高温から低温への熱の移動が伴う事実に着目した。高温物体と低温物体を単に直接接触させたのでは熱の移動だけで仕事への変換は生じないが、熱を物体の体積変化に転換する空気エンジンと言う理想機関を提案し、熱を動力に変換する効率について検討を行った。それは次の仮定により構成される。(図dを参照)

(A-B) : 高温 t_2 での等温膨張

高温熱源から熱量 Q_2 が気体に移る。

(B-C) : 断熱膨張による冷却

熱の移動はなく、外へ仕事をさせる。

(C-D) : 低温 t_1 での等温圧縮

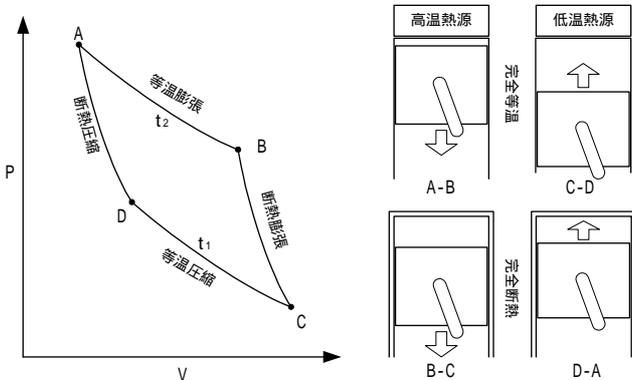
低温熱源へ熱量 Q_1 が気体から移る。

(D-A) : 断熱圧縮による加温

熱の移動はなく、外から仕事をされる。

理論的検討の結果、このサイクルの効率は次式で示すことができる。

$$\eta = 1 - \frac{Q_1}{Q_2} = 1 - \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \quad \dots\dots\dots(c)$$



図d カルノー・サイクル
理想機関としての概念的空気エンジン

熱力学的温度

温度とは私たちにとって非常に身近な存在です。それは温度を寒暖計の目盛やデジタル温度計の数値で示してくれるからです。しかし、私達が温度の値と思っているのは寒暖計の目盛であり、それは寒暖計の物体に起因する位置情報であり、温度そのものではありません。温度とは熱力学第0法則の項目で説明したように、熱平衡の状態を区別する物理概念であり、エントロピーと同じように難しい物理概念です。

温度の物理的基本概念は、カルノー・サイクルにより測温物体に依存しない温度として定義されます。すなわち、(c)式より

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{f(t_1)}{f(t_2)} \quad \dots\dots\dots(d)$$

となります。ここで、 t_1 , t_2 とはセルシウス目盛などのように身近に接している温度で、これを経験的温度と言います。また、経験的温度とはガリレイの空気寒暖計(温度計)やセルシウスの液体ガラス温度計の温度目盛であるため任意性があります。

そこで、

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad \dots\dots\dots(e)$$

と温度 T を定義することが出来ます。この T を熱力学的温度と言います。

ここで、 $T=0$ とすると、(c)式より効率 $\eta = 1$ となります。すなわち、低温熱源の温度を $T=0$ とすると、高温熱源から吸収した熱は全て仕事に変換されます。 $T=0$ をトムソンの絶対零度と言い、セルシウス温度 t と次の関係があります。

$$T = t + 273.15$$

トレーサビリティから考えると、熱力学的温度を求めることは温度の基礎標準を求めることであり、非常に重要なことです。

気体温度計

カルノー・サイクルにより熱力学的温度を求めることは可能ですが、それに代わるものとして気体温度計があります。この概念図を図eに示します。体積 V を一定にして圧力 P を変えていくと、理想気体の状態式 (a)式より、

$$P \propto T \quad \dots\dots\dots(f)$$

となります。すなわち、ガリレイの空気寒暖計と基本原理は同じになります。圧力 P を徐々に減らし、 $P=0$ とすると、 $T=0$ となり、絶対零度を得ることができます。

ここで注意すべきことは、ガリレイの空気寒暖計での理論解析と同様に、幾つかの理想状態と言う仮定が入っていることです。気体温度計と空気寒暖計で共通する基本的な仮定とは理想気体です。理想気体とは構成する分子の大きさと相互作用が無視できることを前提として定義され、現実の気体の状態ではありません。よって、気体温度計により温度を求める場合、より希薄な状態の気体を用いて理想気体に近づける必要があります。

また、より実際に近い気体の状態式は

$$\left(P + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = nRT \quad \dots\dots\dots(g)$$

で示され、ファン・デル・ワールスの式と言います。 a , b は気体の物質に固有な定数で、 a は分子の有限の大きさに関連し、 b は分子間力に関連した値です。 $a, b \neq 0$ とすると、(g)式は(a)式になります。

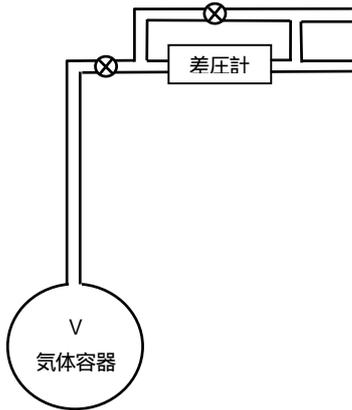


図 e 気体温度計の基本構造

国際温度目盛

一般に温度の値は、水銀やアルコール温度計の目盛の位置により知ることができます。これは水銀やアルコールが熱膨張した体積を測定しており、直接、温度を見ているわけではありません。そこで、重要なことは温度目盛と真の温度値の関係です。これが温度測定の精度を決めます。空気寒暖計の場合、(b)式により温度目盛は等間隔に取ることができますが、これはあくまでも(b)式という理想条件が成立した場合の話であり、現実はそのような目盛では誤差が大きくなります。例えば、水銀の膨張係数は線形ではなく、

$$\alpha = 1.8157 \times 10^{-4} + 6.9 \times 10^{-9}t + 4.6 \times 10^{-11}t^2 + 2 \times 10^{-13}t^3$$

となりますので、精度を上げた場合、目盛を等間隔でつけることはできません。

また、どのような物体と構造により温度の目盛を付ければ精度がより良いかということですが、より安定した物体と構造を選定し、温度と選定された物理量の関係が経時的に安定し、他の物理量の影響を受けにくい目盛が必要です。そこで登場するのが白金測温抵抗体です。温度に対して体積ではなく抵抗値が対応します。現在、最も信頼性が高い温度目盛を 1990 年に規定され国際温度目盛 ITS-90 と言います。温度 T_{90} (国際ケルビン温度、熱力学的温度 T の良い近似) と抵抗値 R の関係は次の式により示されます。

$$R = R_{0.01} \left(W_r(T_{90}) + a(W_r(T_{90}) - 1) + b(W_r(T_{90}) - 1)^2 \right) \dots\dots\dots(i)$$

ここで、 $R_{0.01}$ は水の三重点での抵抗値、 a, b は幾つかの温度定点での抵抗の比により決まる定数で、 $W_r(T_{90})$ は T_{90} を変数に持つ関数で、ITS-90 の基準関数と言います。

温度定点

一般的に校正の精度とは、校正特性式(目盛)と校正点の信頼性により決まります。温度計測における最も信頼性の高い校正特性式とは ITS-90 であり、最も信頼性の高い校正点とは温度定点です。

温度定点とは再現性のある温度のことを言います。再現性のある温度とはある一定の条件を与えると同一の温度を持つ状態を常に実現できることであり、現実には時

間的にも空間的にも温度が変化しているため、再現性のある温度を得ることは非常に難しいことです。熱力学では完全断熱、孤立系などの理想状態を前提で議論することが多いですが、それは現実には不可能な状態であり、完全断熱に近い状態でも徐々に熱が入り出すため温度が変化します。そこで、物質の凝固点と融解点を利用して再現性のある温度を得ることにします。例えば、固体の物質に徐々に熱を加えることにより一定の速度で加熱すると、最初は物質の温度が上昇するが、固体が融解し始めると温度が一定になります。この時、外部から加えられた熱は固体から液体に変化するために消費されるため、温度が上昇しません。(厳密には僅かに変化します)更に熱を加え続けると全て液体に変化し再び温度が上昇します。

表 a 代表的な温度定点

温度定点	温度()	期待できる精度()
水銀の三重点	-38.8344	
水の三重点	0.01	± 0.0002 ~ ± 0.001
ガリウムの融解点	29.7646	± 0.001 ~ ± 0.005
イジウムの凝固点	156.5985	
錫の凝固点	231.928	± 0.001 ~ ± 0.1
亜鉛の凝固点	419.527	± 0.001 ~ ± 0.1
アルミニウムの凝固点	660.323	± 0.1 ~ ± 0.3

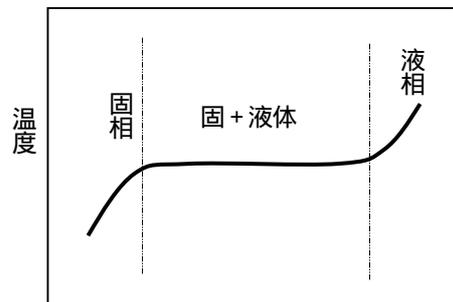


図 f 物質の融解曲線

沸点、氷点、水の三重点

沸点とは、1 気圧の水蒸気(気相)と水(液相)が平衡にある状態を言います。圧力 P と温度 T の状態で物質の 2 つの相が熱平衡にある場合、 $1Kg$ 当りの水蒸気と水の体積を $V_g (= 1.674m^3), V_l (= 10^{-3}m^3)$ とし、気化熱を

$r (= 226 \times 10^4 J/kg)$ とすると、クラジウスクラペイロンの式より、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{r}{T(V_g - V_l)} \dots\dots\dots(i)$$

の関係が成立します。よって、 $1hPa$ の変化に対して沸点の変化は

Appendix 温度計測における熱力学の基礎

$$\frac{dT}{dP} = 0.0277 \text{ deg/hPa} \quad \dots\dots(j)$$

となります。気象状態や高度により数十 hPa も気圧が変化するため、沸点は再現性のある温度を示すとは言えません。

クラウスケラペイロンの式を氷の融解点に適用すると、 $1Kg$ 当りの水と氷の体積を $V_l (= 10^{-3} m^3)$, $V_s (= 1.091 \cdot 10^{-3} m^3)$, とし、融解熱を $l (= 3.36 \cdot 10^5 J/kg)$ とすると、

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(V_l - V_s)} \quad \dots\dots(k)$$

の関係が成立します。よって、 $1hPa$ の変化に対して融解点の変化は

$$\frac{dT}{dP} = -7.41 \cdot 10^{-8} \text{ deg/hPa} \quad \dots\dots(l)$$

となります。よって、融解点は気圧に対する変化は非常に小さい値です。

純粋な水からなる氷の融解点は 0 ですが、氷点とは異なります。通常の状態では水には空気が溶け込んでいます。これにより 0 より温度が下がり、氷点は -0.0025 になります。すなわち、氷点とは 1 気圧下において、空気を含んだ水と氷が共存する状態です。水に空気等の不純物が溶け込むことにより凝固点下がる現象を凝固点降下と言い、降下する温度 T は次式で示すことができます。

$$\Delta T = -\frac{RT_0^2}{l} N_r \quad \dots\dots(m)$$

ここで、 $T_0=273.15$, N_r とは不純物のモル比で、不純物濃度の増加に対応して凝固点は降下します。また、逆に不純物の存在により沸点は上昇し、上昇する温度 T は次式で示すことができます。

$$\Delta T = \frac{RT_{100}^2}{r} N_r \quad \dots\dots(n)$$

ここで、 $T_{100}=373.15$ です。

水の三重点とは氷、水、水蒸気の3つの相が共存している状態です。具体的に言えば、容器中の水をしばらく沸騰させた後、容器を密閉し、徐々に温度を下げます。図 g の A 曲線に従って容器内圧力も低下します。そしてある程度、温度が低下すると氷が浮かんできます。この温度を水の三重点と言い、 0.01 になります。

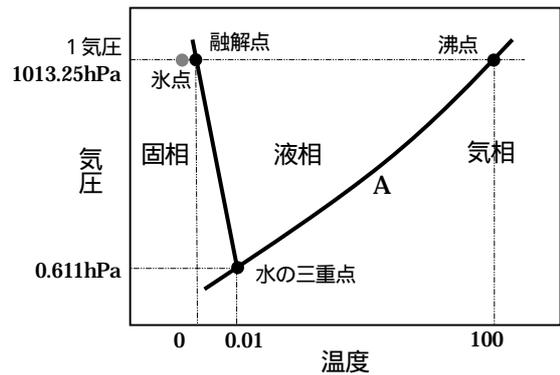


図 g 水の相図における沸点、氷点、水の三重点

温度計測の基本：熱平衡、熱接触、熱容量、熱抵抗
熱平衡(均一温度)にある測定対象物体 X にセンサ S を熱接触させて、X と S を熱平衡(同一温度)の状態にさせることが温度計測の基本原理です。よって、高精度な温度計測を実現するための重要な点とは

- ・ 十分な熱平衡状態の実現
 - ・ 十分な熱接触状態の実現
 - ・ X に比べ S の熱容量を可能な限り小さくする
- です。

熱力学は孤立系(完全断熱)と言う理想状態を前提として理論構築されていますが、現実では孤立系は存在しません。また、現実では時間的にも空間的にも温度は変化しているため、熱力学で言う理想的な熱平衡状態は存在しません。理想的な熱平衡状態から遠ざかるほど、温度の概念の不確かさが増大しますので、高精度温度計測においては十分な熱平衡状態の実現について対応する必要があります。

温度計測の熱現象は C(熱容量)、R(熱抵抗)からなる簡単な電気的モデルで表すことができます。すなわち、熱容量 C_x, C_s が速く同一温度(電気的モデルの電圧に対応)になるには、熱抵抗ができる限り小さいことが必要です。すなわち、高精度温度計測においては十分な熱接触状態の実現について対応する必要があります。

同様に、熱容量 C_x, C_s が速く同一温度になるには、センサの熱容量 C_s ができる限り小さいことが必要です。すなわち、高精度温度計測においては十分に小さいセンサの熱容量 C_s の実現について対応する必要があります。

参考文献

- エンリコ フェルミ；フェルミ熱力学、三省堂
山本悟、田辺晃生；エネルギー・エントロピー・温度、昭和堂
金原寿郎；基礎物理学上巻、裳華房
櫻井弘久；温度とは何か、コロナ社
芝亀吉；計量管理技術双書 温度、コロナ社
(社)計測自動制御学会；温度計測、コロナ社
(社)日本電気計測器工業会編；温度計の正しい使い方、日本工業出版