

8. 熱力学の四大変化と p - V 図

7章の熱力学第1法則は、“熱力学的”エネルギー保存則であることを考えると、物理学における“エネルギー”とは、姿や形は変化するが全体の量は一定で変化しないものである（→力学編の9章“エネルギー”参照）ため、あらゆる場合に成立するといえる。

ここでは、あるひとつの物理量を固定する特徴的な変化を4つあげ、それを“熱力学の四大変化”と名づけ（←聖史式？）、それらの変化を詳しく見ていくことで、熱力学第1法則をどのように活用するのかに慣れていくことにしたい。

熱力学の四大変化

ここから扱う変化は、あるひとつの物理量だけを変化させないように一定にした場合である。それぞれの変化には名前がついているので、はじめに、4つとも紹介しておこう。どの物理量を一定にした場合なのかを確認してほしい。

熱力学の四大変化

① 定積変化 (isochoric change)

気体の体積 V を一定にした状態での変化

等積変化ともいう

② 定圧変化 (isobaric change)

気体の圧力 p を一定にした状態での変化

等圧変化ともいう

③ 等温変化 (isothermal change)

気体の温度 T を一定にした状態での変化

実際に変化させる場合は**準静的** (quasi-static) に**変化**させる必要がある

④ 断熱変化 (adiabatic change)

外部との熱のやり取りなしの状態での変化

では、それぞれ以下の各論でしっかりと見ていくことにしよう。また、ここで扱う気体は、**単原子分子理想気体**とし、気体の状態の変化がよくわかるように、“ひと目でわかる気体状態ボックス” および、 p - V 図をその都度持ち出して説明していくことにする。それぞれの気体の状態をしっかりと理解しながら、**熱力学第1法則**に慣れていこう！

① 定積変化 (isochoric change)

定積変化とは、気体の体積 V を一定にしたまま変化させることをいう。これまで説明で用いてきたシリンダとピストンの装置でこの変化をおこなう場合は、**ピストンをシリンダに固定させ、動かないようにすれば容易に実現できる**。

では、ここで考えてみよう。ピストンが固定されて動かない定積変化では、熱力学第1法則に出てくる ΔQ 、 ΔU 、 W のうちのどの物理量にその影響が出てくるのだろうか？・・・そうだ、ピストンが固定されているので、**気体はまったく外部に仕事をすることができないため、 $W=0$ [J]** となるのだ！ そればかりか、**気体は外部から仕事をされることもない**。

つまり、この場合、熱力学第1法則

$$\Delta Q = \Delta U + W$$

において、 $W=0$ となるため、

$$\Delta Q = \Delta U \quad \cdots \cdots \textcircled{1}$$

の関係が、**定積変化ではいつも成立することになるわけだ**。

①式が意味するところは、“気体の吸収した熱量 ΔQ がすべて気体の内部エネルギー

ギーの増加分 ΔU (温度上昇分) になる”ということだ。

また、単原子分子理想気体 n [mol] の内部エネルギー U は、

$$U = \frac{3}{2}nRT$$

である。ここで、内部エネルギーの変化分 ΔU を状態 1 から状態 2 に変化した場合で考えると、

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \left(\frac{3}{2}nRT_2\right) - \left(\frac{3}{2}nRT_1\right) = \frac{3}{2}nR(T_2 - T_1) = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

とかけるので、①式を温度上昇分 ΔT を用いてかけば、

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T \quad \dots\dots ①'$$

となる。

具体的に、“ひと目でわかる気体状態ボックス”と p - V 図で確認しよう。図 8-1 のように、状態 1 から体積を一定のまま状態 2 に変化させた場合を考える。

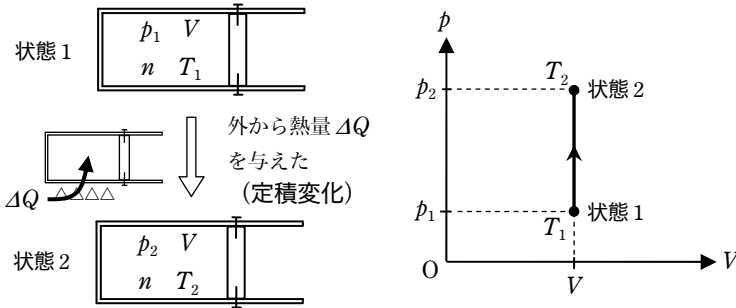


図 8-1

ピストンをシリンダに固定し、体積 V 一定のままで外から加熱した場合である。 p - V 図は V が一定なので p 軸と平行になり、 $p_2 > p_1$ となるため、状態 1 から状態 2 へは、下から上の変化となる。

ちなみに、 $p_2 > p_1$ は、次のようにすればわかる。

①' 式より、外から熱量を与えたので $\Delta Q > 0$ だから、

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T > 0 \quad \text{すなわち、} \Delta T > 0$$

つまり、 $\Delta T = T_2 - T_1 > 0$ だから、 $T_2 > T_1$ である。状態 1 と状態 2 のそれぞれの理想気体の状態方程式は、

$$\text{状態 1 の状態方程式： } p_1 V = nRT_1$$

$$\text{状態 2 の状態方程式： } p_2 V = nRT_2$$

これより、

$$\frac{p_2 V}{nR} = T_2 > T_1 = \frac{p_1 V}{nR} \quad \therefore p_2 > p_1$$

とわかるわけだ。

また、状態 2 から状態 1 へといった、放熱 ($\Delta Q < 0$) である変化の場合は、①式より、放出した熱量と同じ大きさの内部エネルギーが失われ、結果として、気体の温度が下がることになる。それを実際に実現するには、シリンダを内部の気体温度より低い温度である例えば水のようなものの中に入れてやれば実現できる。

ポイントをまとめておこう。

定積変化 (isochoric change)

気体の体積 V を一定にした状態での変化

1. 気体が外にする仕事は 0 [J]

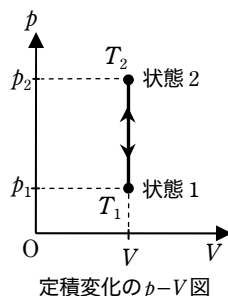
$$W = 0$$

2. 熱力学第 1 法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) より、

$$\Delta Q = \Delta U$$

気体の吸収熱量 = 内部エネルギーの増加分

3. p - V 図上では、 p 軸と平行に変化する



身近なところで、この定積変化は多くのところであらわれる。一般には、加熱する場合が特に多いだろう。料理のときに用いる**圧力鍋**は、まさにこの定積変化を利用した典型例だ。加熱した分の熱量をすべて温度上昇に変換させることになるのだから、短時間で鍋内の温度を上昇することができる。ついでに、圧力も高くなるので、味をしみこませることもできる優れモノなのである。

② 定圧変化 (isobaric change)

定圧変化とは、気体の圧力 p を一定にした状態での変化をいう。これを実現するのも実は容易で、シリンダ内のピストンが滑らかな状態で自由に動き回ることができればよい。

一定の圧力のまま変化させる定圧変化では、熱力学第 1 法則に出てくる ΔQ 、 ΔU 、 W のうちの、気体が外にする仕事 W に注目することにしよう。

気体の圧力 p が一定だということは、言い換えると、気体がピストンを押す力 F がいつも同じ大きさだということである。図 8-2 で確認しよう。今、ピストンの断面積が S のとき、シリンダ内部の気体の圧力が p で一定だったとすると、**圧力とは単位面積あたりに**はたらく力の大きさのこと（3 章参照）であったから、シリンダ内部の気体は、ピストンを常に外側へ、

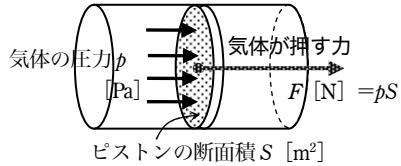


図 8-2

$$F = pS$$

の大きさの力で押していることになる。

では、 F の大きさの力で気体が外側にピストンを x だけ動かしたとしたら、気体が外にする仕事 W は、

$$W = F \cdot x = pSx$$

となる。ところで、 Sx とは何を示している量なのだろうか？ 図 8-3 をよく見て考えていただきたい。図の 8-3 の下側に抜き出したように、 Sx という量は、ちょうど円筒形の

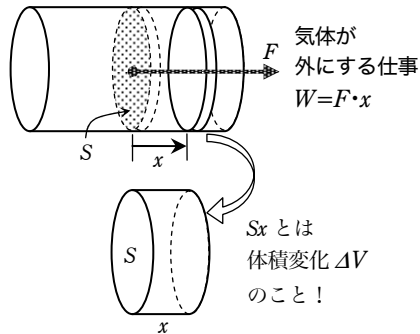


図 8-3

断面積 $S \times$ 高さ x

になっており、これは、円筒形の体積を示している。つまり、気体が膨張した分の実際の体積変化 ΔV その

ものを示しているわけだ。

よって、気体が外にする仕事 W は、

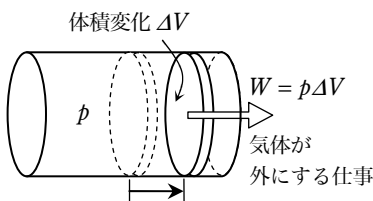
$$W = p\Delta V$$

とかけることになる。ただし、こうかけるのは、くどいようだが、圧力 p が一定の定圧変化のときのみであるからその点をお忘れなきよう。

気体が外にする仕事

定圧変化（気体の圧力 p 一定）のときのみ、気体が外にする仕事 W は、気体の体積変化を ΔV とすると、

$$W = p\Delta V$$



また、理想気体であるならば、理想気体の状態方程式 $pV = nRT$ より、

$$W = p\Delta V = nR\Delta T \quad (\leftarrow \text{定圧変化のみ}) \quad \dots\dots ②$$

となる。

これは、状態 1 から状態 2 へ定圧変化させた場合を考えるとわかる。

$$\text{状態 1 の状態方程式: } pV_1 = nRT_1 \quad \dots\dots ③ \quad (-$$

$$\text{状態 2 の状態方程式: } pV_2 = nRT_2 \quad \dots\dots ④ \quad (+$$

$$④\text{式} - ③\text{式}: \quad pV_2 - pV_1 = nRT_2 - nRT_1$$

$$p(V_2 - V_1) = nR(T_2 - T_1)$$

$$\therefore p\Delta V = nR\Delta T$$

すると、熱力学第 1 法則、

$$\Delta Q = \Delta U + W$$

は、定圧変化の場合、 $W = p\Delta V$ なので、

$$\Delta Q = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V \quad \dots\dots ⑤$$

となり、さらに単原子分子理想気体ならば、②式の関係があるため、

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V = \left(\frac{3}{2}nR\Delta T\right) + nR\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T = \frac{5}{2}p\Delta V \quad \dots\dots ⑤'$$

となる。

②式が意味していることは、“定圧変化の場合は、気体のする仕事の大きさ W を、膨張した体積分 ΔV から、 $W = p\Delta V$ と容易に求められる”ということであり、

⑤' 式が意味していることは、“単原子分子理想気体で定圧変化させた場合は気体の吸収熱量 ΔQ の大きさは、気体が外にする仕事の大きさの $\frac{5}{2}$ 倍 $\left(\frac{5}{2}p\Delta V\right)$ に等しい”ということである。

それでは、具体的に、“ひと目でわかる気体状態ボックス”と p - V 図で確認しよう。図 8-4 のように、状態 1 から圧力一定のまま状態 2 に変化させた場合を考える。

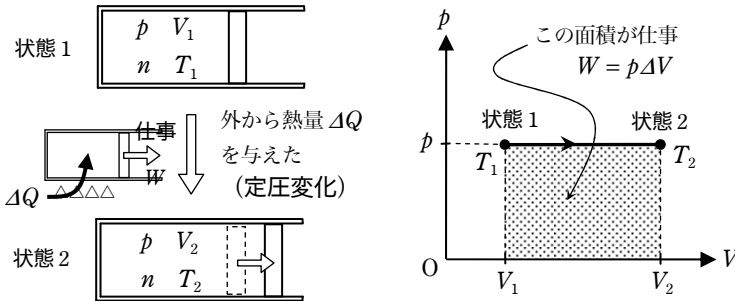


図 8-4

シリンダ内のピストンは滑らかに動くため、図 8-4 の場合は、内部の気体は外気圧と常に等しくなる。その状態で、加熱した場合である。定圧変化は圧力 p が一定なので、 p - V 図は p が一定なので V 軸と平行になり、 $V_2 > V_1$ となるため、状態 1 から状態 2 へは、左から右の変化となる。

また、そのとき気体が外にした仕事 W は②式より、

$$W = p\Delta V = p(V_2 - V_1)$$

となり、これは、図 8-4 の右の p - V 図に網をかけた部分の面積と等しくなる。

ところで、実は定圧変化とは初出ではないののだが、それに気がついているかな？ 圧力一定のときの気体の法則は、すでに 4 章で紹介しているのだ。“ターボ・ピーシー”の“ピーシー”，すなわち“ p — C ”といえば思い出していただけるだろう、

シャルルの法則のことなのだ。

シャルルの法則 $\left(\frac{V}{T} = \text{一定}\right)$ より, $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ だから, 加熱して, $T_1 < T_2$ になると,

$V_1 < V_2$ となることは, すぐわかるであろう。

状態 1 から状態 2 へは, 加熱した場合があてはまるが, その逆の状態 2 から状態 1 への放熱 ($\Delta Q < 0$) の場合もちろん成り立つ。外からピストンが押されて気体に仕事が行われる ($-W$) と, 圧力 p が一定となるためには, 気体の温度が下がり (内部エネルギーが減少し), 外へ熱量を放出することになる。よって, それを実現してやるには, ピストンを手で押しこむと同時にシリンダを水などの中に入れて冷やさねばならないというわけだ。

まとめておこう。

定圧変化 (isobaric change)

気体の圧力 p を一定にした状態での変化のことで, シャルルの法則が成立。

1. 気体が外へする仕事 W は体積変化 ΔV より,

$$W = p\Delta V$$

として求められる

2. 熱力学第 1 法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) より,

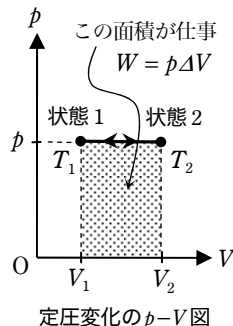
$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$$

単原子分子理想気体ならば,

$$\Delta Q = \frac{5}{2}nR\Delta T = \frac{5}{2}p\Delta V$$

3. p - V 図上では, V 軸と平行に変化する

気体が外へする仕事は, V 軸と囲まれた部分の面積になる (図の網部分)



p - V 図上で, V 軸の正の方向への変化 (状態 1 → 状態 2) は, 体積が大きくなっているから, 気体は外へ仕事をしていることになるから, $W = p\Delta V = p(V_2 - V_1) > 0$ となる。逆に, p - V 図上で, V 軸の負の方向への変化 (状態 2 → 状態 1) は, 体積が小さくなっているから, 気体は外から仕事をされていることになるから, W

$= p\Delta V = p(V_1 - V_2) < 0$ となる。このように、 p - V 図上では、同じ面積で大きさも等しい気体の仕事であるが、変化の向きで正負が決まるため、判断を誤らないようにしてほしい。

身近な例としては、いくらか気体の入った密閉された袋を思い浮かべていただきたい。はじめ膨らんでいない袋も、お湯につけるとだんだんと膨らんでくるであろう。あれがまさに定圧変化である。また、ドラム缶をつぶす実験を見たことは無いだろうか？ 少量の水を入れ加熱し、水蒸気でいっぱいにしたままドラム缶にふたをし、そのまま冷やしていくと、ドラム缶がつぶれるという実験だ。これは、家庭でも簡単にできる。お湯をペットボトルに入れ、湯気でいっぱいになったところでふたをし、水につければペットボトルがつぶれるのだ。面白いので、ぜひ挑戦してほしい。

③ 等温変化 (isothermal change)

等温変化とは、気体の温度 T を一定にしたままの状態に変化させることをいう。この変化は、これまでの定積変化や定圧変化のように、簡単に実現できない点をここで注意しておこう。なぜなら、たとえば、ほんの少し加熱して熱量を外から加えたら、すぐに気体の温度が上がってしまうので等温度に維持するのは大変難儀なのだ。では、どのようにして等温度を維持しながら実現するのか？

等温変化として、実際に変化させる場合は準静的に変化させるしかないのだ。準静的な変化とは、“常に熱平衡の状態を実現しながら変化させる”ことをいう。よって、“ゆっ～～～くり”，“そおっ～～～と”，変化させることでのみ、実現できるというわけだ。このような変化の方法を、物理学では準静的変化 (quasi-static change) とか準静的過程 (quasi-static process) と呼ぶ。

熱平衡状態を実現しながらの変化であるため、準静的に変化させた場合、その変化を逆向きにたどることも可能である。これを可逆変化 (reversible change) とか可逆過程 (reversible process) という。ちなみに、準静的変化であれば必ず可逆であるが、可逆であるからといってその変化が準静的変化とは限らないのでその点は注意しよう。

準静的変化 (quasi-static change)

常に熱平衡の状態を実現しながら変化させること。準静的過程ともいう。

変化の逆をたどれる可逆変化 (reversible change) である。

そのように“ゆっ～～～くり”と準静的に変化させることで、等温度のまま変化できる。さて、この等温変化では、熱力学第 1 法則に出てくる ΔQ 、 ΔU 、 W のうちのどの物理量に影響が出てくるのだろうか？・・・温度といえば、気体の内部エネルギーのことだったから、 ΔU を考えることになるわけだ。

温度が一定であるとは、温度変化が無いわけなので、 $\Delta T = 0$ である。単原子分子理想気体であれば、内部エネルギーの変化は、 $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ であるから、 $\Delta U = 0$ となり、内部エネルギーは一定のままで変化しないこととなる。

つまり、等温変化とは内部エネルギーの変化しないような変化のことなのだ。

ならば、熱力学第 1 法則

$$\Delta Q = \Delta U + W$$

において、 $\Delta U = 0$ となるため、

$$\Delta Q = W \quad \cdots \cdots \textcircled{6}$$

の関係が、等温変化ではいつも成立することになるのだ。

⑥式が意味するところは、“気体を加熱した場合、気体が吸収した熱量 ΔQ はすべて気体が外へする仕事 ($+W$) になる”ということである。また、“気体が外から仕事をされる ($-W$) と、その分だけ外へ放熱 ($-\Delta Q$) される”ともいえる。

具体的に、“ひと目でわかる気体状態ボックス”と p - V 図でこの等温変化を確認することにしよう。図 8-5 のように、状態 1 から温度を一定のままで状態 2 に変化させた場合を考える。

ピストンは、シリンダ内の気体の圧力と同じ圧力で、外から支えられえているものとする。その場合、等温変化なので、温度 T が一定であるわけだが、・・・そうだ、4 章ですでに紹介済みの、“ターボ・ピーシー”の“ターボ”，すなわち“ T - B ”，ボイルの法則が成立する場合なのだ！

よって、ボイルの法則 ($pV = \text{一定}$) から、 p - V 図は、 p が V に反比例するグラフとなる。

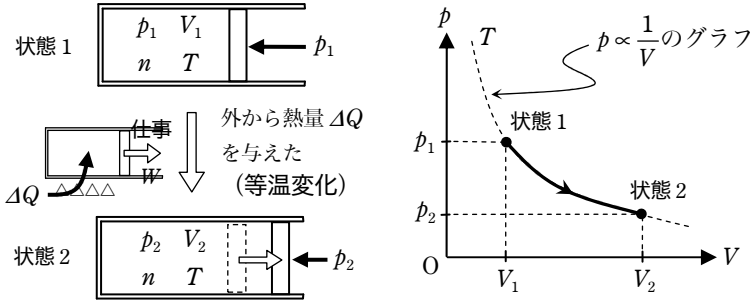


図 8-5

状態 1 から状態 2 へは、加熱した場合があてはまる。その逆の状態 2 から状態 1 へは、外からピストンを“ゆっ～～～くり”と押して、気体に外から仕事をする場合になる。

図 8-6 に示したように、定圧変化のときと同様に、グラフ上では、 V 軸と囲まれた部分の面積（網掛け部分）が、気体のする or された仕事の大きさになるのであるが、通常は⑥式の関係からその大きさを求める場合が多い。もちろん、グラフを用いて、積分を使って求めても同じ大きさになる。

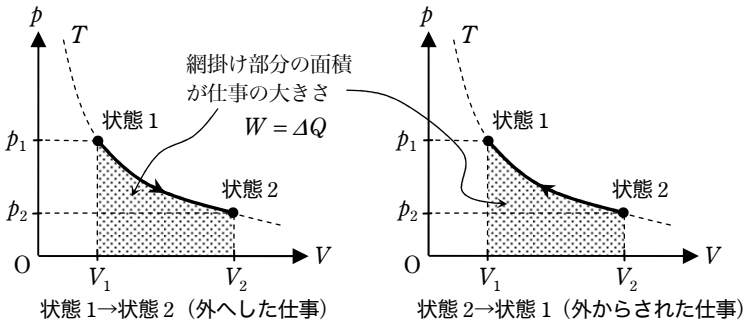


図 8-6

等温変化をまとめておこう。

等温変化 (isothermal change)

気体の温度 T を一定に保ったままの状態での変化のことで、ボイルの法則が成立。ただし、変化のさせ方は、常に熱平衡を維持したままの準静的な変化に限る。

1. 等温変化は $\Delta T = 0$ なので、内部エネルギー

ーの変化 $\Delta U = 0$ である

内部エネルギー U は一定

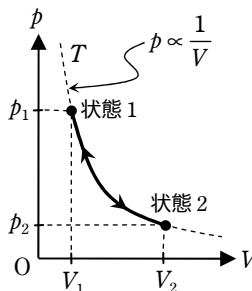
$$(\Delta U = 0)$$

2. 熱力学第1法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) より、

$$\Delta Q = W$$

気体の吸収熱量 = 気体が外へした仕事

3. p - V 図上では、 p が V に反比例する



等温変化の p - V 図

④ 断熱変化 (adiabatic change)

断熱変化とは、外部との熱のやり取りなしの状態での変化のことだ。言い換えると、外部から熱を吸収することも、放出することもない変化のことである。つまり、 $\Delta Q = 0$ の変化である。

実際にこの変化を実現するのは容易ではない。なぜなら、あらゆる物質は、熱力学第0法則により、十分時間がたつと熱平衡になるからである。しかし、熱伝導率 (1章参照) の小さい物質をシリンダにまきつけてやれば、短時間のうちはほぼ断熱変化になっていると考えられよう。一般に、熱伝導率の小さな物質としてよく用いられるものは、発泡スチロールのようなものである。このように、外部との熱のやり取りを、長い時間かかって行うようにする物質のことを、断熱材といい、断熱材が用いられている容器を断熱容器という。

さて、断熱材に包まれたシリンダ (断熱容器) 内の気体は、断熱変化だと、熱力学第1法則

$$\Delta Q = \Delta U + W$$

において、 $\Delta Q = 0$ となるため、

$$W = -\Delta U \quad \cdots \cdots \textcircled{7}$$

となる。

⑦式が意味していることは、“断熱変化の場合は、気体が外へ仕事をする ($+W$) と、その分だけ気体の内部エネルギーが減少する ($-\Delta U$)” ということだ。気体は外部との熱のやり取りができないわけだから、自分のもっている内部エネルギー（分子の運動エネルギー）を食いつぶして、気体の外部に仕事をするというわけだ。このように、断熱変化で気体を膨張させ、外に仕事をするような変化を、**断熱膨張** (adiabatic expansion) という。

また、⑦式は、“断熱変化の場合は、気体が外から仕事をされる ($-W$) と、その分だけ内部エネルギーが増加する ($+\Delta U$)” という意味でもある。このように、断熱変化で気体を圧縮するように外から仕事が行なわれる変化を、**断熱圧縮** (adiabatic compression) という。

それでは、具体的に、“ひと目でわかる気体状態ボックス” と p - V 図でこの断熱変化を確認することにしよう。図 8-7 のように、状態 1 から断熱膨張させて、状態 2 に変化させた場合を考える。

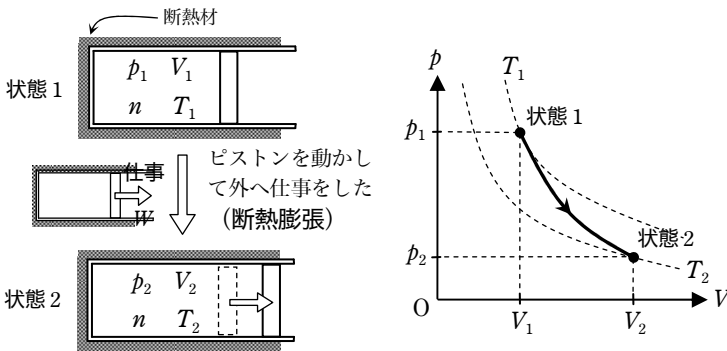


図 8-7

断熱変化の p - V 図は、図 8-7 右側にあるように、図 8-5 の等温変化の場合の p - V 図とおなじような曲線になっていることがわかると思う。しかし、断熱膨張の場合は、変化後の温度 T_2 は、変化前の温度 T_1 よりも低くなっている（内部エネルギーが減少）ため、等温変化と違って、**断熱変化のグラフは、 p は V に反比**

例しているわけではない！ 図 8-7 に破線でかいた T_1 の温度の等温変化のグラフと T_2 の温度での等温変化のグラフをつなぐような曲線になるのだ。

また、同じような曲線で与えられた変化が、等温変化なのか断熱変化なのかを見抜く場合、 p - V 図にかかれたグラフが、 p が V に反比例していれば“ pV =一定”であるから、等温変化だとわかり、そうでない場合は断熱変化の可能性が高い（すべてが断熱変化だとは言いきれない）とわかるというわけだ。

断熱変化の身近な例としては、いろいろなものがある。たとえば、自転車のタイヤに空気を入れる場合だ。急激に空気を入れると、自転車内の空気が外から仕事をされたことになり、タイヤのゴムの熱伝導率が小さいため、近似的に断熱圧縮とみなせる。タイヤのチューブ内の空気の内部エネルギーが上昇するため温度が上がる。その上がった温度がゆっくりとタイヤのゴムをつたわって放出されるので、空気を急激に入れた後にタイヤを触ると暖かいのだ。

また、**圧縮発火実験**（**圧気発火実験**ともいう）という有名な実験はご存知だろうか？ 急激に空気を圧縮すると、断熱圧縮になり、先ほどのタイヤと同様に、圧縮された空気の温度が上昇するのだが、その温度が、かなり高温まで上昇するのをういた実験だ。原理的には図 8-8 のような実験装置（**圧縮発火器**または**圧気発火器**とよばれる）を用いて、思い切って上からピストンを押し込むと、ガラスやアクリル製の透明なシリンダ内部にある綿や紙クズの発火点を超えて火がつくというものだ。ただし、押し込み具合ひとつで発火しなかったり、または、シリンダが破損したりと危険極まりない実験なので、オススメしがたいが……。しかし、実際にピストンを押し込むと同時に、炎が確認できるので、そのときの感動は、**実験を自ら危険を冒してまでおこなった者のみが味わえるのもまた事実**である。ちなみに、この実験は、1892 年にドイツのディーゼル（Rudolf Diesel）が発明した、軽油や重油を用いた内燃機関である**ディーゼルエンジン**（diesel engine）の原理である。

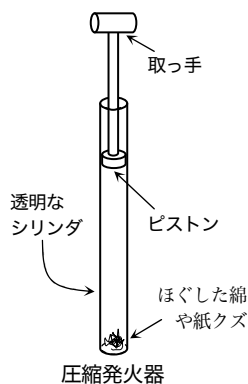


図 8-8

そのほかに身近な現象としては、空に浮いている、あの雲が、断熱膨張による自然現象なのである。

断熱膨張（状態 1→状態 2）や、その逆である断熱圧縮（状態 2→状態 1）でも、定圧変化や等温変化のときと同様に、グラフ上では、 V 軸と囲まれた部分の面積（図 8-9 の網掛け部分）が、気体のする or された仕事の大きさになる。しかし、直接その面積を積分で求めるよりは、⑦式の関係を用いて、仕事の大きさを求めるほうが一般的だ。

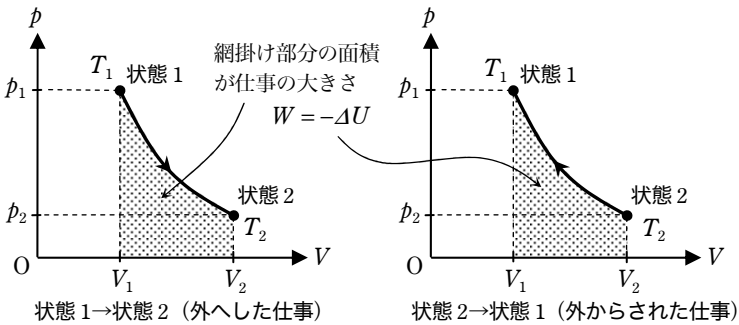


図 8-9

断熱変化 (adiabatic change)

外熱との熱のやり取りなしの状態での変化のこと。

1. 熱のやり取りがないので、気体が吸収する熱量 ΔQ は 0

$$\Delta Q = 0$$

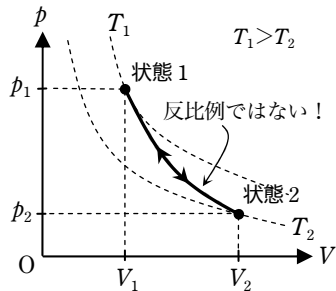
2. 熱力学第 1 法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) より、

$$W = -\Delta U$$

外への仕事 = 内部エネルギー減分

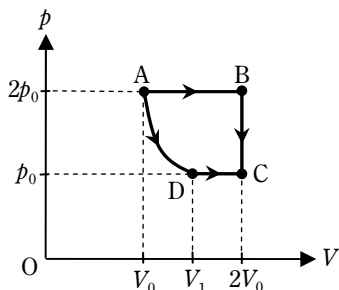
外からの仕事 = 内部エネルギー増分

3. 気体が外へ仕事 → 断熱膨張， 外から仕事をされる → 断熱圧縮

断熱変化の p - V 図

問題

右の p - V 図のように、 n [mol] の単原子分子理想気体を変化させた場合について次の問いに答えよ。ただし、状態 $A \rightarrow$ 状態 D は断熱変化である。解答は、 p_0 、 V_0 、 V_1 のいずれかを用いて答えよ。
(香川大改)



- (1) 状態 $A \rightarrow$ 状態 $B \rightarrow$ 状態 C と変化させる場合について次の問いに答えよ。
 - (A) この変化の間に、気体が外にした仕事はいくらか。
 - (B) この変化の間に、気体が吸収した熱量はいくらか。
- (2) 次に、状態 $A \rightarrow$ 状態 $D \rightarrow$ 状態 C と変化させる場合について答えよ。
 - (C) 状態 D の絶対温度は、状態 A の絶対温度の何倍になるか。
 - (D) この変化の間に、気体が吸収した熱量はいくらか。

これまで個別に確認してきたそれぞれの変化が、組みあわさった場合の問題である。順番に絵を自分でかきながら取り組んでほしい。

(1) まずは、状態 $A \rightarrow$ 状態 $B \rightarrow$ 状態 C の変化から見ていこう。混乱するので、自分で、状態 $A \rightarrow$ 状態 $B \rightarrow$ 状態 C の変化のみを抜き出してかくといいだろう。抜き出してかくと、図 8-10 のようになるはずだ。

順に確認していこう。

状態 $A \rightarrow$ 状態 B は、圧力が $2p_0$ で一定のままの変化であるから、**定圧変化**とわかる。

状態 $B \rightarrow$ 状態 C は、体積が $2V_0$ で一定のままの変化であるから、**定積変化**とわかる。

つまり、状態 $A \rightarrow$ 状態 $B \rightarrow$ 状態 C の変化は、**定圧変化の後に定積変化をおこなった場合のグラフ**なのである

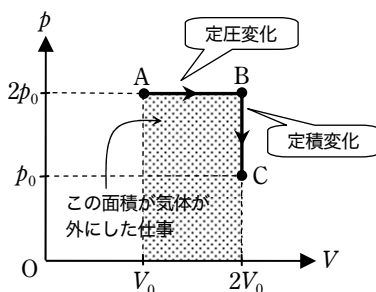


図 8-10

- (A) 状態 $A \rightarrow$ 状態 $B \rightarrow$ 状態 C の変化で、気体が外にする仕事を考えよう。ま

ずは、状態 A→状態 B の定圧変化の部分。**定圧変化では、気体が外にした仕事は、直接 $W = p\Delta V$ で求めることができるのだったから、**

$$\text{状態 A} \rightarrow \text{状態 B} \text{ で気体が外にする仕事： } W_{B \leftarrow A} = 2p_0(2V_0 - V_0) = 2p_0V_0 \text{ [J]}$$

とわかる。ちなみに、この $W_{B \leftarrow A}$ の大きさは、図 8-10 の網掛け部分の面積でもあるので、 p - V 図の面積から求めてもちろんかまわない。

次に、状態 B→状態 C の定積変化の部分。**定積変化では、体積が一定であるため、気体は外へ仕事をすることができなかった。つまり、**

$$\text{状態 B} \rightarrow \text{状態 C} \text{ で気体が外にする仕事： } W_{C \leftarrow B} = 0 \text{ [J]}$$

である。

よって、求めたい状態 A→状態 B→状態 C の変化で、気体が外にする仕事は、

$$W_{C \leftarrow B \leftarrow A} = W_{B \leftarrow A} + W_{C \leftarrow B} = 2p_0V_0 + 0 = \underline{2p_0V_0 \text{ [J]}}$$

である。結局、図 8-10 の網掛け部分の面積と同じとなる。

(B) 次は、状態 A→状態 B→状態 C の変化で、気体が吸収する熱量を求めることになる。こちら、それぞれに分けて、考えることにしよう。とりあえず、各状態で、**理想気体の状態方程式**を出しておこう。

$$\text{状態 A： } 2p_0V_0 = nRT_A \text{ (絶対温度がわからないので } T_A \text{ とした)} \quad \cdots \cdots \textcircled{8}$$

$$\text{状態 B： } 2p_0 \cdot 2V_0 = nRT_B \text{ (絶対温度がわからないので } T_B \text{ とした)} \quad \cdots \cdots \textcircled{9}$$

$$\text{状態 C： } p_0 \cdot 2V_0 = nRT_C \text{ (絶対温度がわからないので } T_C \text{ とした)} \quad \cdots \cdots \textcircled{10}$$

よく 3 式を見比べると、⑧式と⑨式から、

$$\frac{\textcircled{8}\text{式}}{\textcircled{9}\text{式}} \Rightarrow \frac{2p_0V_0 = nRT_A}{2p_0 \cdot 2V_0 = nRT_B} \Rightarrow \frac{1}{2} = \frac{T_A}{T_B} \quad \therefore T_B = 2T_A$$

さらに、⑧式と⑩式から、

$$\frac{\textcircled{8}\text{式}}{\textcircled{10}\text{式}} \Rightarrow \frac{2p_0V_0 = nRT_A}{p_0 \cdot 2V_0 = nRT_C} \Rightarrow 1 = \frac{T_A}{T_C} \quad \therefore T_C = T_A$$

がわかる。いずれも、状態 A の絶対温度 T_A を用いてあらわせた。

単原子分子理想気体なので、内部エネルギーの変化分 ΔU は、 $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ とあらわされるので、それを用いて、熱力学第 1 法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) より各変化で気体が吸収する熱量を求めることにしよう。

状態 A→状態 B の定圧変化の部分。気体の吸収する熱量 $\Delta Q_{B\leftarrow A}$ は

$$\begin{aligned}\Delta Q_{B\leftarrow A} &= \Delta U_{B\leftarrow A} + W_{B\leftarrow A} = \frac{3}{2}nR\Delta T_{B\leftarrow A} + 2p_0V_0 = \frac{3}{2}nR(T_B - T_A) + 2p_0V_0 \\ &= \frac{3}{2}nR(2T_A - T_A) + 2p_0V_0 = \frac{3}{2}nRT_A + 2p_0V_0\end{aligned}$$

である。次に、状態 B→状態 C の定積変化の部分では、

$$\begin{aligned}\Delta Q_{C\leftarrow B} &= \Delta U_{C\leftarrow B} + W_{C\leftarrow B} = \frac{3}{2}nR\Delta T_{C\leftarrow B} + 0 = \frac{3}{2}nR(T_C - T_B) = \frac{3}{2}nR(T_A - 2T_A) \\ &= -\frac{3}{2}nRT_A\end{aligned}$$

となる。こちらは、 $\Delta Q_{C\leftarrow B} < 0$ なので、放熱されることになる。

以上より、状態 A→状態 B→状態 C の変化で、気体が吸収する熱量は、

$$\Delta Q_{C\leftarrow B\leftarrow A} = \Delta Q_{B\leftarrow A} + \Delta Q_{C\leftarrow B} = \left(\frac{3}{2}nRT_A + 2p_0V_0\right) + \left(-\frac{3}{2}nRT_A\right) = \underline{2p_0V_0 \text{ [J]}}$$

となる。

さて、この結果を見て、何か気づくことはないだろうか？・・・そうだ、(A) の値と同じになっているのである！ いったいどうして？

(B) を解くときに、それぞれの変化ごとに気体の吸収する熱量を求めて、最後に合計したのだが、熱力学第 1 法則はいつでも成り立つ“熱力学的”エネルギー保存則なので、各変化ごとに分けなくて、一気に状態 A→状態 B→状態 C の変化全体をこの法則に当てはめてもよいのだ。

つまり、 $\Delta Q_{C\leftarrow B\leftarrow A} = \Delta U_{C\leftarrow B\leftarrow A} + W_{C\leftarrow B\leftarrow A}$ が成り立つというわけだ。

ここで、 $T_A = T_C$ であったことを考えると、 $\Delta U_{C\leftarrow B\leftarrow A} = 0$ となる。なぜなら、途中で状態 B を経由しているが、“状態 A と状態 C の絶対温度が等しい”とは、“内部エネルギーが一定である”ということであるから、内部エネルギーの変化は最終的には 0 となるのだ。

よって、熱力学第 1 法則より、

$$\Delta Q_{C\leftarrow B\leftarrow A} = \Delta U_{C\leftarrow B\leftarrow A} + W_{C\leftarrow B\leftarrow A} = 0 + 2p_0V_0 = \underline{2p_0V_0 \text{ [J]}}$$

と、求めることもできるというわけだ。状態 A→状態 B→状態 C の変化全体でみれば、絶対温度が変わっていないため、熱力学第 1 法則によって (A) の解答と

(B) の解答が同じ大きさになるのは、矛盾が無いことがわかる。

(2) 次に、状態 A→状態 D→状態 C と変化させる場合について考えよう。こちら、図 8-11 のように、状態 A→状態 D→状態 C の変化のみ抜き出してかくのがわかりやすいだろう。

状態 A→状態 D は、問題文中にあるので、**断熱変化**とわかる。ちなみに体積が大きくなっているので**断熱膨張**である。

状態 D→状態 C は、圧力が p_0 で一定のままの変化であるから、**定圧変化**とわかる。

つまり、状態 A→状態 D→状態 C の変化は、**断熱変化の後に定圧変化をおこなった場合のグラフ**なのである。

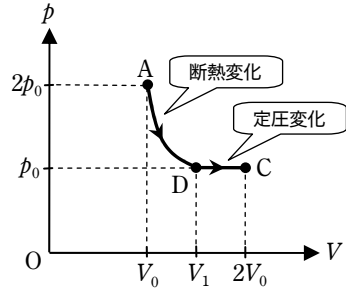


図 8-11

(C) 状態 D の絶対温度 T_D を求めることになるのだが、状態 A→状態 D の断熱変化からそれを求めるのは至難の業だ。なぜなら、**断熱変化では、圧力も、体積も、温度も変化するため、非常に扱いにくい**。そこで、状態 D→状態 C の定圧変化のほうに注目しよう。すでに、(B) で導いているように、状態 C の絶対温度は、状態 A の絶対温度 T_A に等しいことを利用すればよい。

状態 D と状態 C の“ひと目でわかる気体状態ボックス”をそれぞれかくと、図 8-12 のようになる。圧力一定なので、

“ターボ・ピーシー”の“ピーシー”，すなわち，“ p — C ”の、**シャルルの法則**によって、

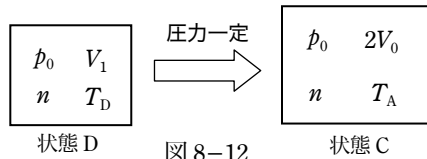


図 8-12

$$\frac{V_1}{T_D} = \frac{2V_0}{T_A} \therefore T_D = \frac{V_1}{2V_0} T_A \quad \text{すなわち、状態Dの温度は状態Aの温度の} \frac{V_1}{2V_0} \text{ 倍}$$

もちろん、敬遠した状態 A→状態 D の断熱変化からも求めることはできる。同じように、“ひと目でわかる気体状態ボックス”をかいて、**ボイル・シャルルの法則**を用いればよいのだ。

(D) 最後は、状態 A→状態 D→状態 C と変化させたときに、気体が吸収する

熱量を求めよう。まずは、状態 A→状態 D で吸収する熱量 $\Delta Q_{D \leftarrow A}$ ，状態 D→状態 C で吸収する熱量 $\Delta Q_{C \leftarrow D}$ をそれぞれ求め、あとから合計することにしよう。

状態 A→状態 D は断熱変化なので、外部との熱のやり取りはない。つまり、

$$\Delta Q_{D \leftarrow A} = 0 \text{ [J]}$$

である。次は、状態 D→状態 C の定圧変化。まずは、**気体が外にする仕事** $W_{C \leftarrow D}$ は、定圧変化なので $W = p \Delta V$ で直接求めることができるから、

$$W_{C \leftarrow D} = p_0 (2V_0 - V_1) \text{ [J]}$$

となる。よって、気体の吸収する熱量 $\Delta Q_{C \leftarrow D}$ は、**単原子分子理想気体なので、熱力学第 1 法則より、**

$$\begin{aligned} \Delta Q_{C \leftarrow D} &= \Delta U_{C \leftarrow D} + W_{C \leftarrow D} = \left(\frac{3}{2} n R \Delta T_{C \leftarrow D} \right) + W_{C \leftarrow D} = \left(\frac{3}{2} n R (T_A - T_D) \right) + W_{C \leftarrow D} \\ &= \frac{3}{2} n R T_A \left(1 - \frac{V_1}{2V_0} \right) + p_0 (2V_0 - V_1) \end{aligned}$$

ここで、⑧式を代入して、

$$\begin{aligned} \Delta Q_{C \leftarrow D} &= \frac{3}{2} \cdot (2p_0 V_0) \cdot \left(1 - \frac{V_1}{2V_0} \right) + p_0 (2V_0 - V_1) \\ &= 3p_0 V_0 - \frac{3}{2} p_0 V_0 \frac{V_1}{V_0} + 2p_0 V_0 - p_0 V_1 \\ &= 5p_0 V_0 - \frac{5}{2} p_0 V_1 = \frac{5}{2} p_0 (2V_0 - V_1) \text{ [J]} \end{aligned}$$

とわかる。

以上より、状態 A→状態 D→状態 C と変化させたときに、気体が吸収する熱量 $\Delta Q_{C \leftarrow D \leftarrow A}$ は、

$$\Delta Q_{C \leftarrow D \leftarrow A} = \Delta Q_{D \leftarrow A} + \Delta Q_{C \leftarrow D} = 0 + \frac{5}{2} p_0 (2V_0 - V_1) = \underline{\underline{\frac{5}{2} p_0 (2V_0 - V_1) \text{ [J]}}}$$

であることがわかる。