

見慣れなかった熱力学変化  
*Strange Change in Thermodynamics*

牧野 俊郎 (近畿職業能力開発大学校)  
 Toshiro MAKINO (Kinki Polytechnic College)  
 e-mail: toshiromakino.52s@st.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

私は本年3月に長年務めた大学を退職した。ついでに退職者は辞める前に大学の『工学広報』に“随想”を書くようにと言われた。大学の運営に携わった方々や一家言をもつ方々はその主張をそこに述べるのであろうが、私にはそんなあたりがなかったので、熱力学についての思い出を書いた。友人に見せたところ、『伝熱』に投稿するとよいと勧められた。については、投稿する次第である。

2. 理想気体の熱力学

もう何年も前のことであるが、私の尊敬する大先生が伝熱シンポの講演で、圧力  $p$  が増加し同時に体積  $V$  も増加する変化、あるいは圧力  $p$  が減少し同時に体積  $V$  も減少する変化は存在しうるのであろうか、という問いかけをなされた[1]。つねづねよくお考えになる先生の言であったので、その問いかけはその後ずっと私の脳裏に焼き付いていた。

そういえば、高校の物理の教科書には、理想気体の定圧変化、定積変化、定温変化、可逆断熱変化が示されているが、 $p$  と  $V$  がともに増減する変化は明には現れない。大学の熱力学の講義では高校の教科書にはない自動車やガスタービンのサイクルなどの実際的なあたりにも話が及ぶが、そこ

でも  $p$  と  $V$  がともに増減する変化は明には現れない。ただ、大学の講義では高校の教科書にはないおまげが付いていて、理想気体と見なせる気体のすべての変化は近似的に式  $pV^n = \text{const.}$  の形で表されるとしている。すなわち、ポリトロープ指数  $n$  を  $0, 1, \kappa, +\infty$  と置くことによってそれぞれ定圧変化、定温変化、可逆断熱変化、定積変化を1つの式で表し、また、この代表的な4種の変化には近似できないより実際的な変化も  $n$  に適切な値を与えることにより表現できるとしている。ここで、特徴的に、 $n$  は  $n \geq 0$  である。すなわち、図1で、点  $O$  を出発点とする変化は  $O$  の周りの影つきの領域にしか及ばないことになる。いっぽう、 $p$  と  $V$  がともに増減する変化は、この表現によれば負のポリトロープ指数  $n$  をもち、その図では未開の領域にある見慣れない熱力学変化であることになる。その後、大先生は考察を進めて、負のポリトロープ指数が実現する条件を明示されたが[2]、私にはしっくりと来ないままであった。それは、大先生が示された条件からは見たままの具体的な系が見えなかったからである。

3. キッズ・エネルギー・シンポ

ところで、気体に熱を加えるとその体積が増し、逆に冷却するとその体積は減少するというのは熱

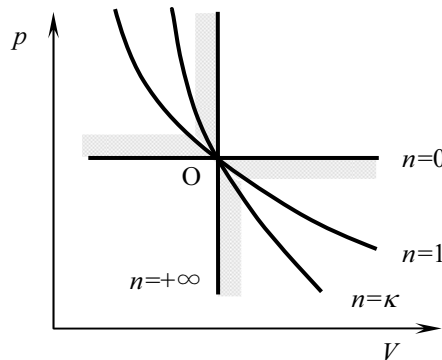


図 1



写真 1 [4]

力学の基本中の基本である。熱力学の講義では、その基本が暗に圧力が一定に近いという条件での加熱/冷却を想定していることを述べたうえで、その基本はあなたにとって知識か経験かと学生に尋ねることにしてきた。知識とは、中学校の先生がそうであると書いてあった、ではそうであるに違いない、というような経緯で得られた天下りの知識を指す。いっぽう、経験とは、何かそのような現象を見たことがある、感じたことがあるなどの当人の五感を通じて身についたあたりを指すつもりであった。大部分の学生は素直に知識であると答え、ごく少数の学生は黙って考え始めた。ならばお見せしようと教室で実験をやってみせることにしてきた[3].キッズ・エネルギー・シンポでも小学生を相手に同じ実験をやってみせた(写真 1) [4]. 教室に液体窒素を運んで大きいビーカーに移し、ゴム風船を大きく膨らませてその液面に押し付ける。すると、風船は縮んで張りがなくなるまでに小さくなる。風船を液面から離すと風船は膨らんでもとの大きい風船に戻る。私はこの実験を学生に熱力学の基本を体得させるためにやってきたつもりであった。しかし、ある年、この風船の中の

気体は、その実験の過程で圧力  $p$  と体積  $V$  がともに増減する負のポリトロープ変化を経ていることに気づいた。風船の中の気体は風船のゴムの張力に抗しながらその  $V$  を減少/増加させるため  $p$  も  $V$  も同時に減少/増加することに気づいたのである。こんな身近なところに負のポリトロープ変化を見出すとは、それまで私には想像できなかった[3, 5]. この風船の現象については、しかし、§5 に後述の議論があった。

#### 4. 高校生への熱力学の問題

それより後に、高校で理想気体の定圧変化、定積変化、定温変化、可逆断熱変化を学んできた高校生向けに熱力学の問題を作る機会があった。といっても、その問題は実際に使われることはなかった。それは図 2 に示す系についてのものであった。系を厳密に記述するためにいろいろなお断りをした後であれこれ尋ねるものであるが、その一部を省略形で述べると次のようなものである。シリンダーの中の長いピストンの両側に、初期には状態  $O$  で  $p, V, T$  がたがいに等しい同種の理想気体 A と B が入っている。気体 B は断熱されている。気体 A をゆっくり加熱していくと、気体 A と

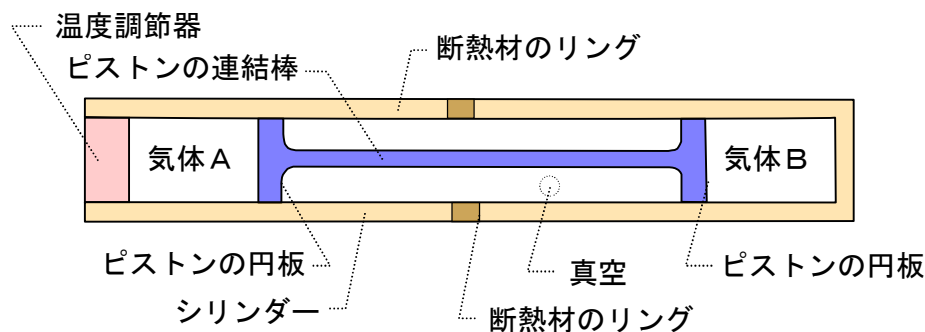


図 2

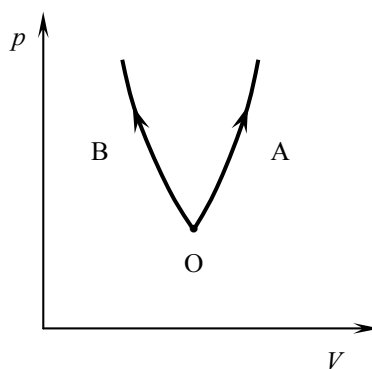


図 3

B の状態はどのように変化するか、その状態変化の軌跡を  $p$ - $V$  図に表せ、というものであった。ポイントは、ピストンが伸び縮みしないことと、ピストンの両側の気体の圧力がたがいに等しいことだけである。答は図 3 に示すとおりである。曲線 A は曲線 B と左右対称に描かれるべきである。気体 B は可逆断熱変化し、いっぽう、気体 A は高校や大学の教科書に明には現れない負のポリトロープ変化をする。しかし、この問題は高校物理の範囲を越えていない。私は高校物理の範囲で負のポリトロープ変化の一例を見出すことになった。これは、その問題の作成の前には想像できなかったことである。私はまた見慣れなかった熱力学変化に巡り会った。

### 5. その後の展開

この稿の『伝熱』への投稿を勧めてくれたのは京都大学の吉田英生教授であった。その後、親交のある友人たちに草稿を見せたところ、写真 1 の風船の実験について、いくつかのご指摘をいただいた。

まず、山形大学の高橋一郎教授からは、牧野は体積  $V$  が減少するとゴムの張力が減少し圧力  $p$  は減少すると決めつけているが、Young-Laplace の式  $p-p_a=2\sigma r$  を考えるとそんなことは自明ではないというご指摘をいただいた。ここで、 $p$  は風船内の空気の圧力、 $p_a$  は大気圧、 $\sigma$  は風船のゴムの表面張力、 $r$  は風船を球体と見なしたときの半径である。 $\sigma$  の  $r$  依存性・温度  $T$  への依存性を考えると、果たしてそれでよいのか、というご指摘である。

横浜国立大学の宇高義郎教授からは、ゴムあるいは類似のものでは、 $r$  の減少よりも  $\sigma$  の減少の割

合が大きい物質あるいは条件があるとも思える、とのコメントをいただいた。この場合には、 $p$  と  $V$  はともに減少することになる。

芝浦工業大学の山田純教授からは、大きい風船と小さい風船を管で繋ぐと小さい風船が縮むという実験を見たことがあると教えていただいた。これは、小さい風船内の空気の圧力が、大きい風船内の空気の圧力より高いことを意味する。また、小さい風船が縮むという変化の過程に注目すれば、小さい風船内の圧力  $p$  が減少してその体積  $V$  が減少することを意味する。ただし、この場合には  $V$  の減少とともに物質質量も減少する。この変化の過程で比体積  $v$  あるいは  $(\sigma/r)$  はどのように変化するのであろうか？

この実験↑について、九州大学の高松洋教授からは、大きい風船が縮むか小さい風船が縮むかは 2 つの風船の初期の大きさによるのご指摘があり、その条件について定量的なご説明があった。両方の風船の半径が自然の状態の半径の 1.38 倍を越える場合、小さい風船のほうが縮むとのことである。写真 1 の実験では、風船の半径は主要な過程において自然の状態の半径の 1.38 倍を越えているので、半径が小さいほうの風船が縮む山田教授の場合に当たるようである。

慶應義塾大学の長坂雄次教授からは、ゴムのエントロピー弾性を考えると、温度  $T$  が減少すると表面張力  $\sigma$  は減少すると教えていただいた。 $T$  が減少すると風船の半径  $r$  も減少するが、 $\sigma=\sigma(r, T)$  である。高松教授からの  $\sigma$  の  $r$  依存性についてのご指摘を併せて考えて、しかし、写真 1 の実験において  $r$  が減少するとき  $(\sigma/r)$  はどのように変化するのか、ポリトロープ変化の正負はどうであるのか？

さらに、吉田教授からは、風船はいったん膨らませると塑性変形して空気を抜いてももとには戻らないというご指摘があった。 $\sigma$ - $r$  関係は履歴にもよるのであろう。いまのところ、先の宇高教授のコメントがすべてであるようである。私の思考はこのあたりで止まってしまった。

## 6. おわりに

ともあれ、この1月余り、私は明らかにブレていた。今後もまたブレることがあるかもしれない。いまの段階でまとめると、たぶん、“負のポリトロップ変化は身近にも起こりうる”くらいであろう。

ところで、上記のようなご指摘をいただいたのは実にすばらしいことであった。ついては、私は当初の原稿を訂正することなく、私のブレ/思考錯誤の経緯を加筆し、おつき合いくださった友人たちに感謝する。

## 文献 と コメント

[1] 越後亮三: カルノーサイクルの熱力学に関する再評価と考察, 第 37 回日本伝熱シンポジウム

講演論文集, vol. II, pp. 527-528, May 2000.

- [2] 越後亮三: カルノーサイクルの熱力学に関する再評価と考察 (続報), 第 38 回日本伝熱シンポジウム講演論文集, vol. I, pp. 243-244, May 2001.
- [3] 牧野俊郎: エデュケーションQ: 「機械製作実習 スターリングエンジン」のテキスト, 伝熱, vol. 43, no. 180, pp. 34-43, May 2004.
- [4] 牧野俊郎: 熱についての実験・体験, “キッズ・エネルギー・シンポジウム 2008” テキスト, 日本伝熱学会, pp. 8-14, Sep. 2008.
- [5] このコメントは風船内の気体が理想気体であることを前提としているが, 少なくとも圧力が大気圧に近い場合には  $N_2$  も  $O_2$  も凝縮する直前まで理想気体的である。このことは, キッズ・エネルギー・シンポ[4]の直前に算数をしてみて初めて気がついた。それまでは講義でも,  $N_2$  や  $O_2$  は室温・大気圧下では理想気体的であっても液体に近い状態では実在気体として扱わなければならないと述べていた。