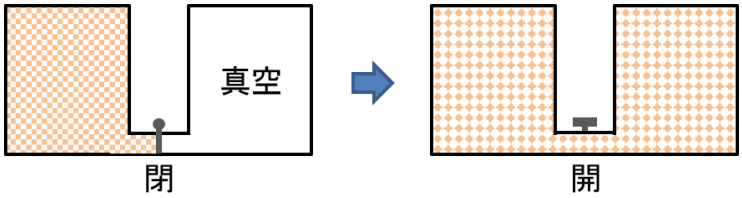
戸田昭彦（広島大学）

（発展3）気体の自由膨張・断熱自由膨張について

自由膨張とは，作業物質が系外に仕事を行わない膨張を指す。

例えば下図のような容積が固定された真空容器中への気体の膨張を考えればよい。



気体の状態では分子・原子は自由に飛び交っており，容器に収められていない限り四方八方に散逸してしまうため，気体の自由膨張は不可逆過程となる。この現象をエントロピー増大の原理に基づき理解する。先ず，断熱自由膨張では仕事がなく熱の出入りもないので，第1法則より，作業物体の内部エネルギーが変化しない孤立系（$\Delta U = 0$）における変化となる。このとき以下の通り，エントロピー増大の原理を前提とすれば，温度変化がない理想気体に限らず，温度変化が生じる実在気体でも，不可逆となることが分かる。 また，等温環境下の自由膨張も同様に不可逆となる。さらには，同様な断熱下（$\Delta H = 0$）の不可逆操作によるジュール－トムソン効果も知られている。(参考1)

これらの過程におけるエントロピー変化量の評価の際には，状態量となるエントロピーの定義に従うと，結果的に同一の状態変化をもたらす，ある経路に沿った可逆過程における変化量として求める必要がある。このとき，当然のことではあるが，仕事を行わない自由膨張の経路とは無関係に，$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ の表式を用いることができる。 そこで例えば，断熱自由膨張（$\mathrm{d}U = 0$）に伴う状態変化に相当する可逆変化の場合には$(\partial S/\partial V)_U = p/T > 0$となり，エントロピーが増大することが分かる。この無限小変化の結果から，有限の変化の場合にも同様に$\Delta S = \int (p/T)\mathrm{d}V > 0$となる。すなわち，エントロピー増大の原理により，作業物体の種類によらず断熱自由膨張は不可逆となる。

特に，状態方程式$pV = nRT$に従う理想気体では，$\Delta S = nR\int (1/V)\mathrm{d}V = nR\ln(V_2/V_1) > 0$となる。一方，本文で示されたように、理想気体における一般形は$\Delta S = \int (C_V/T)\mathrm{d}T + nR\ln(V_2/V_1)$と表される。内部エネルギーの変化しない断熱自由膨張において，理想気体では$\mathrm{d}T = \mathrm{d}U/C_V = 0$となり温度も変化しない。そこで，一般形$\Delta S$の第1項がゼロとなることから$\Delta S = nR\ln(V_2/V_1) > 0$であることを結論してもよい。なお，$U$が一定に保たれる断熱自由膨張時の温度変化は，一般には以下のように表される：$(\partial T/\mathrm{d}V)_U = -(\partial T/\partial U)_V(\partial U/\partial V)_T = -{C_V}^{-1}(\partial U/\partial V)_T$。

以上の考察の大事な点を確認しておくと、状態量となるエントロピーについては，可逆な経路における変化量としてΔSが定義されたことを思い出してほしい。これは，可逆な経路で評価しても構わないということではなく，可逆な経路で評価しなければならないということである。非平衡下の不可逆変化となる自由膨張途中のエントロピー変化を直接評価してΔSを得るわけでは決してない。なお，変化量 ΔS は可逆・不可逆を問わず経路によらない。これは，熱力学における全ての状態量の特性である。

また、容器に収められていない限り散逸してしまうことから，明らかに不可逆となるべき気体の自由膨張においても，確かに$\Delta S > 0$となることが確認できた。気体の自由膨張は，クラウジウス，トムソンの両原理で規定される不可逆過程（温度差伝熱や摩擦熱発生）とは一見無関係に思えるが，その

不可逆性は普遍的に成り立つべきエントロピー増大則の対象として確かに包含されている。温度差下の伝熱,「仕事→熱」サイクル, 気体の自由膨張が, 熱散逸や物質拡散による不可逆過程の特徴を表す代表的な操作となる。

等温環境下で等温熱源と熱接触している作業物体の自由膨張については, 熱源と作業物体とを全系とした断熱系としてのエントロピー変化$\mathrm{d}S_{\mathrm{total}} = \mathrm{d}S_1 + \mathrm{d}S_2$を以下のように評価する。

1)可逆変化で同じ状態変化を辿る際の作業物体のエントロピー変化$\mathrm{d}S_1$は, $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$から,

$$\mathrm{d}S_1/\mathrm{d}V = (\partial S/\partial V)_T = [p + (\partial U/\partial V)_T]/T$$

2)等温変化($\mathrm{d}T = 0$)時の作業物体の内部エネルギー変化については以下となる。

$$\mathrm{d}U = (\partial U/\partial T)_V \mathrm{d}T + (\partial U/\partial V)_T \mathrm{d}V = (\partial U/\partial V)_T \mathrm{d}V$$

一方で, 自由膨張時の作業物体は外部に仕事を行わない。そこで熱力学第1法則から, この変化のために必要とされる熱源とのエネルギーのやりとりは, 膨張前後の内部エネルギー変化に相当する熱量$q = \mathrm{d}U = (\partial U/\partial V)_T \mathrm{d}V$のみとなる。このとき熱源のエントロピー変化は, $\mathrm{d}S_2 = -q/T$となり,

$$\mathrm{d}S_2 = -(\partial U/\partial V)_T \mathrm{d}V/T$$

なお, 理想気体では$(\partial U/\partial V)_T = 0$なので$q = 0$であり, この膨張は断熱自由膨張でもある。また実在気体では, $(\partial U/\partial V)_T$の正・負により, 加熱・排熱となる。

3)作業物体と熱源からなる全系のエントロピー変化は,

$$\mathrm{d}S_{\mathrm{total}}/\mathrm{d}V = \mathrm{d}S_1/\mathrm{d}V + \mathrm{d}S_2/\mathrm{d}V = [p + (\partial U/\partial V)_T]/T - (\partial U/\partial V)_T/T = p/T > 0$$

以上より, 断熱系としての全系のエントロピー$\mathrm{d}S_{\mathrm{total}}$は膨張時に増大する。すなわちエントロピー増大の原理により, 等温環境下の作業物体の自由膨張は不可逆であると結論される。

なお, この評価はあくまでも膨張前後の平衡状態間を可逆過程で辿ったときの比較であり, 自由膨張途中における気体温度が熱源温度と常に等しく一様で一意的に保たれていることを前提としているわけではない。そのため敢えて等温自由膨張とは呼ばなかった。

このように, 可逆変化であれば外部への仕事量$w_{\mathrm{r}} = -p\mathrm{d}V$を相殺する系外からの加熱$q_{\mathrm{r}} = T\mathrm{d}S = p\mathrm{d}V$を要する膨張が, 自由膨張時には外部に仕事を行うことなく生じることで, 断熱下および等温熱源との熱接触下で等しくエントロピー$\mathrm{d}S = (p/T)\mathrm{d}V$が生成されている。ただし, 可逆な経路で積分して得られる総変化量$\Delta S = \int (p/T)\mathrm{d}V$は, 断熱自由膨張時に温度変化を伴う実在気体では, 等温環境下の自由膨張の際には異なる値となる。