

# 理想気体の自由膨張ではなぜ温度は変わらないのか？

白井光雲

August 24, 2022

**はじめに** 熱力学には自由膨張というものがある。理想気体では自由膨張により体積が変化しても温度は変わらないことを学ぶ。ではどうしてかと問われると、案外説明が難しい。インターネットの世界をみると実にいろいろな説明があるのを見る。失礼ながら怪しげなものが多い。理想気体では内部エネルギーは温度だけで決まるものということを誤用しているものもある。断熱自由膨張と透熱自由膨張とを混同しているものもある。マックスウェルの関係式を使って複雑な導出を試みているものもあるが、式を行ったり来たりして本当に正しい論理となっているのか容易には分からない。こんな簡単な（に見える）ことがそれほど難しいものかと驚いてしまう。筆者も実はこの問題をいい加減に考えていて、どこかの教科書に書かれているはずだから深入りしてこなかった。ところが今いろいろ教科書を調べてみると、きちんとした説明はないのに気付いた。

**問題の設定** まず筋道を通すため、どこまで法則とみなし、どこから証明すべき事項と考えるかを明確にする必要がある。法則は証明できない。法則は仮定である。もちろん物理法則は沢山の実験事実の観察の中からこれは永遠の真理として選び出したものであるから、その根拠は自然の中にあるのだが、それは証拠であって証明ではない。ここではもちろん熱力学の第一、第二法則は物理の原理として前提とする。第0法則も同様である。それに対して、理想気体の状態方程式

$$\text{性質 (1)} \quad PV = RT$$

も沢山の実験事実を観察した結果であるから法則であるが、しかしよく観察するとそれからはずれているものもある。つまりそれは第一級の物理法則ではなく、ある限られた範囲で成立する近似法則である。近似法則を表すものがモデルである。同じように理想気体の内部エネルギー  $U_{IG}$  が温度  $T$  のみに依存する

$$\text{性質 (2)} \quad U_{IG} = U_{IG}(T)$$

ことも近似法則である。逆にこれによって理想気体というモデルを定義することも可能である。

以上を前提として問題を明確にする。便宜上、二つの場合に分ける。

**命題 (I)** 断熱自由膨張では理想気体の温度変化はない。

さらに、

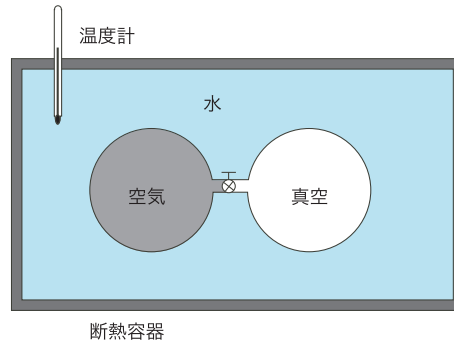


Figure 1: ジュールの実験。はじめに左側のフラスコだけに空気が詰められ、右側のフラスコは真空となっている。中央の栓を開けると両方のフラスコに空気が均一に充満する。この過程で温度の変化はなかった。

命題 (II) 透熱であっても理想気体の自由膨張では温度変化はない。

を示すことが与えられた問題である。命題 (II) はジュールの実験によって示された [玉虫]。その実験が図 1 に示されている。念のため記しておくが、断熱というのは空気を入れた容器が断熱という意味で、透熱というのはその容器を介して周りの水浴と熱を交換できるということである。また自由膨張ということは準静的ではないということも念を押しておく。上で述べたインターネットにあるものをみると、平気に  $\Delta U = TdS - PdV$  のような微分形を用いた議論をしているものを見るが、自由膨張ではそれらの微分形はそのままでは使えないことに注意されているのか疑問を持たせる。準静的過程でなければ  $W = -PdV$  は成り立たないのである。

今問題とすることは、これらの命題を熱力学の法則と理想気体の性質 (1) および (2) を使って示すことである。

命題の証明 それでは以下に命題 (I)、(II) を順番に示す。

命題 (I) 断熱自由膨張では理想気体の温度変化はない。

これは簡単である。準静的過程でなくとも、熱力学の第一法則

$$\Delta U_a = Q + W \quad (1)$$

は成り立つ。 $U_a$  は気体  $a$  の内部エネルギーであり、 $Q$ 、 $W$  は  $a$  に向かうほうを正とする。準静的過程でないと、 $W = -PdV$  は成り立たないが、我々は自由膨張は何ら外部に対して仕事をしないことを知っている。 $W = 0$  である。また断熱という定義から  $Q = 0$  である。そうすると当然  $\Delta U_a = 0$  である。そうなれば、理想気体の性質 (2) より、 $\Delta T = 0$  が結論づけられる。

**命題 (II)** 透熱自由膨張でも理想気体の温度変化はない。  
 厄介なのはこちらのほうである。理想気体は内部エネルギーは体積に関係しないので温度は変わらないというのでは説明にならない。理想気体の状態方程式 (1) は  $V$  が変わると  $T$  が変わることを示す。透熱自由膨張では気体に熱の出入りがあることは許される。

$$\Delta U_a = Q \quad (2)$$

$Q \neq 0$  であれば気体の内部エネルギー  $U_a$  が変わり、 $T$  も変わる。このことから容器は熱を通すものであっても、理想気体では結果的には熱の出入りがないことを示せばよい。それを示すため、もし温度が変わるならば矛盾が起きることを示す。

まず理想気体の最終温度  $T_{a,2}$  がはじめの温度  $T_{a,1}$  より低かったとしよう。すなわち  $T_{a,2} < T_{a,1}$ 。理想気体の性質 (2) より、その内部エネルギーは下がっていることになる。すなわち  $\Delta U_a < 0$ 。これは式 (2) より  $Q < 0$ 、すなわち外部に放熱することを意味する。容器の壁は透熱であるから、放出された熱は水が吸収しなければならない。水の比熱は正なので、水の温度  $T_{w,2}$  はその初期の温度  $T_{w,1}$  より上がる。容器内の理想気体と水浴ははじめに熱平衡状態であったので、

$$T_{a,1} = T_{w,1} \quad (3)$$

である。 $T_{a,2} < T_{a,1}$  かつ  $T_{w,2} > T_{w,1}$  は

$$T_{a,2} < T_{w,2} \quad (4)$$

を意味し、これでは最終状態は熱平衡状態ということに反する (第 0 法則に反する)。この論理は  $T_{a,2} > T_{a,1}$  としても使える。従って、

$$T_{a,2} = T_{a,1} \quad (5)$$

しかあり得ないという結論に至る。

上で示した論理で本質的なところは理想気体の性質 (2) である。理想気体の内部エネルギー  $U_{IG}$  は  $T$  だけで決まるということが決定的である。理想気体でない一般の場合は、

$$U = U(T, V) \quad (6)$$

であり、 $\Delta U$  は  $T$  だけでなく  $V$  にも依る。そのようなときでも、

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V > 0 \quad (7)$$

より、体積変化がなければ  $T$  が下がれば  $U$  は必ず減少する。しかし、 $T$  と  $V$  が同時に変化すれば、

$$\Delta U = C_V dT + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \quad (8)$$

というように双方からの寄与を考えなければならない。冷えた ( $T$  が下がった) にも関わらず、式 (8) の第二項の寄与がそれを上回り、内部エネルギーが増加する場合があります。

内部エネルギーの増加分は、外部熱浴から熱の流入で補わねばならず、従って外部は冷やされる。

命題 (II) は、外部系としての水浴のサイズを無限大に増やしてやった極限を考えれば当然の結果となる。無限大のサイズの熱浴（これを我々は通常熱浴と呼ぶ）であれば、熱の出入りがあるがその温度は不変である。したがって気体も最終状態の温度は始状態の温度と同じである。準静的でない場合は過程の途中の温度は一定とは限らないが、しかしながらどんなに急激な変化を示そうが、十分な長く待てば結局は準静的な場合と同じということである。

自由膨張で理想気体の内部エネルギーが変わらないことの分子論的な解釈は「現代の熱力学」（白井）の p. 77 に記している。またジュール・トムソン効果のやはり分子論的な解釈は同 p. 93 に記してある。要点としては気体分子の微視的エネルギーにポテンシャルエネルギーが入るかどうかで決まる。理想気体は運動エネルギーだけであるから、巨視的なスケールで断熱であるならば、運動エネルギー、従って内部エネルギーは保存されると理解できる。なお、非理想気体の断熱自由膨張に伴う温度変化の解析解は、「熱力学における可逆・不可逆の理論」（白井）で問題 1.2 で与えられている。

[玉虫] 玉虫文一, 「物理化学序論」, 3 訂版, 培風館 (1972)

<https://www.m-therm.info> 「議論の広場」