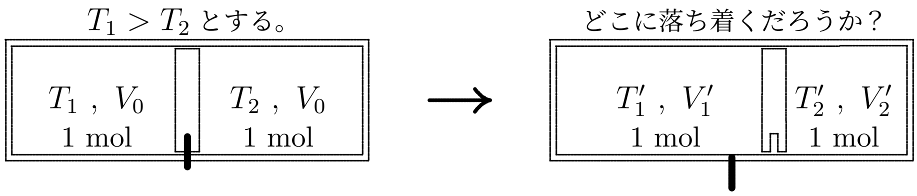
熱力学の不定問題の例 2019/12/10

「断熱容器の中に理想気体が閉じ込められ，やはり断熱的で気密なピストンによって左右 1 モルずつに仕分けられている。ピストンと容器の側壁との間に摩擦はなく，（気体が入っていなければ）ピストンは自由に動ける。最初は，左右の気体の体積はともに V_0 で，温度は左側の方が高いとする。このとき圧力も左の方が高いので，ピストンは動かないよう図のようにストッパーで止められている。さて，このストッパーを突如はずしたら，ピストンはどの位置まで移動して静止するだろうか？」



一見したところ，高校物理の簡単な演習問題です。高校生でもすぐに思いつくのは

(1) 容器全体は変形しないから合計体積は変わらない： $V_1' + V_2' = 2V_0$

(2) 断熱的で外からの仕事もないので内部エネルギーは保存される： $T_1' + T_2' = T_1 + T_2$

(3) 終状態では力学的な圧力釣り合いが成り立つ： $\dfrac{T_1'}{V_1'} = \dfrac{T_2'}{V_2'} \quad \left(= \dfrac{T_0}{V_0}\ ,\ \ T_0 = \dfrac{T_1 + T_2}{2} \right)$

でしょう。（$U = C_V T,\ PV = RT$ とした。）ところが未知数は全部で $T_1',\ V_1',\ T_2',\ V_2'$ の 4 つあり，以上の 3 条件だけでは解が決まらないですね。いくら高校生が頭をひねっても，あと 1 つ条件が出てこない！

大学で熱力学を習った人なら, おそらく「系全体は孤立系だから，**エントロピー最大**条件で熱平衡状態が決まる」と答えるでしょう。エントロピー変化は，たとえ非準静的変化であっても始状態 (T, V) と終状態 (T', V') を決めれば $(T, V) \to (T, V') \to (T', V')$ の準静的バイパスを使って計算でき，比熱 C_V（と $C_P = C_V + R$ ）は定数，$\gamma = C_P/C_V$ として，$T\mathrm{d}S = P\mathrm{d}V + \mathrm{d}U = (RT/V)\mathrm{d}V + C_V\mathrm{d}T$ より

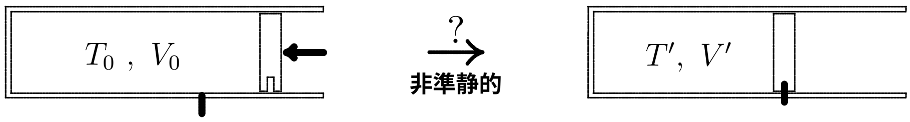
$$S(T', V') - S(T, V) = R\int_V^{V'} \frac{\mathrm{d}V}{V} + C_V \int_T^{T'} \frac{\mathrm{d}T}{T} = R \log \frac{V'}{V} + C_V \log \frac{T'}{T} = C_V \log \frac{T' V'^{\gamma-1}}{T V^{\gamma-1}}$$

です。上の 3 条件から独立な変数は 1 つにできますから，最大値計算は簡単です。結果的にはエントロピー最大は，ピストンが中央にもどって体積も温度も両側で等しくなった，ほとんど自明な状態です。しかし，一たん上の 3 条件を満たしてピストンがどこかで静止してしまえば，それ以後ピストンを駆動する力はありません。果たしてこの熱平衡状態に行きつくことができるのでしょうか？

実は，仕切りのピストンが熱を透さない限り**系全体の熱平衡**には達しないことが，この問題のキーポイントです。左右各部分は非準静的な断熱変化をしますから，双方 でエントロピーが増大することだけが制約です。ピストンは有限な速さで動けば気体とともにマクロな運動エネルギーをもつようになります。この運動は内部摩擦（**粘性**，主として体積粘性）により速やかに[1]静まって代わりに気体内部に**自家製の熱**を発生し（**散逸**という），左右各部分ともエントロピーが増加します。この流体力学的な効果は，ピストンの運動,「動き方」に依存するため熱力学の埒外であり，気体のどちらがどれだけ温度が上がるかは，熱力学だけでは決まらないのです。これが不定問題たる所以です。

気体に散逸を伴うマクロな運動が生じないよう，ピストンと容器の壁の間に摩擦があってピストンはきわめて静かに準静的に動くとしてみても，同じことです。ピストンが移動するとき摩擦による熱が発生しますが，これは全て気体にもどされて内部エネルギーは保存されるとします。しかしながらこの熱が左右の気体に**どれだけずつ配分されるか**は決まらず，不定性があるのです。それなら摩擦はないがピストンがゆっくりと動ける何か別の仕掛け — 仕事はしない — はないのかといえば，各部分とも断熱的で，かつ内部エネルギーと体積が保存される変化[2] は，圧力差がある限り不可能です。

[1] 音波が何回か行き交う程度の短い時間。
[2] $\mathrm{d}'Q_1 = \mathrm{d}U_1 + P_1\mathrm{d}V_1 = 0,\ \mathrm{d}'Q_2 = \mathrm{d}U_2 + P_2\mathrm{d}V_2 = 0,\ \mathrm{d}U_1 = -\mathrm{d}U_2,\ \mathrm{d}V_1 = -\mathrm{d}V_2$



実は，そもそも断熱シリンダ内の気体をいきなり非準静的に押し込む場合（またはその逆）が全く同じ事情なのです。力の釣り合いを保ちながら準静的に変化させるときは要する仕事は決まり，$TV^{\gamma-1}=$ **一定**に従って連続に変化しますが，そうでない場合，やはり熱力学では決定不能の流体力学的な運動が生じます。この場合はピストンの制動は外力で行うとしても，熱平衡に至る過程で気体内部で散逸により予測不能の熱を発生するため，変化の間に要する仕事も最終状態の温度も，熱力学では決まりません。[3]

最初の問題の場合に限って言えば，剛体力学の不定問題の場合と同様に理想的な**断熱ピストン**なるものを想定することに無理があるのです。ミクロな立場に踏み込むなら，ピストンがたとえ構成分子の熱振動が全く伝わらない断熱的素材でできているとしても，ピストンそのものが巨大分子として，気体分子のランダムな衝突によりブラウン運動する，そうすれば莫大な時間がかかるかもしれませんが一意的なエントロピー最大の熱平衡に達するでしょう[4]から，マクロな熱力学の守備範囲になります。（**未完**）

付録 1．エントロピー変化の計算： 条件 (3) より $T_i'=T_0V_i'/V_0$ であるから，エントロピー変化は

$$\Delta S_i = C_V \log\frac{T_i'V_i'^{\gamma-1}}{T_iV_0^{\gamma-1}} = C_V\log\frac{T_0V_i'^{\gamma}}{T_iV_0^{\gamma}} = C_P\log\frac{T_0^{1/\gamma}V_i'}{T_i^{1/\gamma}V_0} = C_P\log V_i' + \mathrm{constant}$$

となる。未知数以外の定数はすべて costant に含めてある。これより系全体のエントロピー変化,

$$\Delta S = C_P[\log V_1' + \log V_2'] + \mathrm{constant} = C_P\log V_1'(2V_0 - V_1') + \mathrm{constant}$$

は，$V_1'=V_2'=V_0$，$T_1'=T_2'=T_0$（対称）で最大となることが分かる。（結果的には自明）

付録 2．最初にピストンが行き着ける範囲： 左右各部分に対するエントロピー増大則

$$\Delta S_i = C_P\log\frac{T_0^{1/\gamma}V_i'}{T_i^{1/\gamma}V_0} > 0 \quad\rightarrow\quad \frac{V_i'}{V_0} > \left(\frac{T_i}{T_0}\right)^{1/\gamma} \qquad (i=1,2)$$

により

$$\left(\frac{T_1}{T_0}\right)^{1/\gamma}V_0 < V_1' < 2V_0 - \left(\frac{T_2}{T_0}\right)^{1/\gamma}V_0,\quad V_2' = 2V_0 - V_1'$$

この場合，どの位置で釣り合っても圧力は RT_0/V_0 である。だからと言って，この範囲内なら断熱条件の下で圧力釣り合いを保ちながら自発的に移動できるかというと，そうもいかない。初期状態から双方でエントロピーが増大して一たんどこかで平衡に達すると，そこから移動すれば，どちらか一方（体積が減る方）でエントロピーが減少することになるからである。熱発生を伴わない準静的移動は，エントロピー的には禁止されないが，再び圧力差を生じるため不可能である。

これではイメージがわかないので，この不等式をやはり準静的バイパスを用いて表してみよう：

I. 先ず，圧力差により右へ動こうとするピストンを外部から支えながら，圧力釣り合いが成り立つまで準静的に移動させる。このとき左側は温度が下がり右側は上がるが，準静的断熱変化だからエントロピー変化はない。この過程で気体は外部に対して正の仕事を行うから，内部エネルギーの和が減少する。

II. この内部エネルギー減少分の仕事を，$\Delta U = Q_1 + Q_2$，$Q_1 > 0$，$Q_2 > 0$ となるよう**任意に配分**して，それぞれを左右各部分の気体に，圧力の釣り合いを保ちながら準静的に**正の熱**としてもどす。これは第二法則に照らして可能である。この過程でも，ピストンを介して互いの間に仕事のやり取りはあるが，正の熱を受け取れば，ともかく各部分のエントロピーは増加する。V_1' の下限は $Q_1=0$ で左側だけが，上限は $Q_2=0$ で右側だけが，過程 I, II を通してそれぞれ等エントロピー変化した場合である。

---

[3] 仕事の出入りが 0 の**断熱自由膨張**だけは例外で，内部エネルギーが保存されるため最終温度は元の温度と同じ。
[4] 気体分子運動論の立場で考えれば，左右の圧力が釣り合っている場合，分子の衝突によってピストンに伝えられる単位時間当たりの運動量は平均して左右のどちらからでも等しいが，運動エネルギーの損失率は温度の高い方が多くなる。