

理想気体のエントロピーについて次の問いに答えよ。

1. 理想気体の物質量が 1 モル、温度 T 、体積 V の場合、そのエントロピー S が次のように表されることを、熱力学第一法則、理想気体の性質などを用いて、導け。

$$S = C_V \log_e T + R \log_e V + \text{constant} \quad (1)$$

ただし、 C_V は定積モル比熱、 R は気体定数である。

2. この理想気体が断熱壁で囲まれた体積 $2V$ の容器の中で、最初、容器の中央に仕切りがあって、体積 V の部分に閉じ込められているとする。その後、この仕切りをはずして、理想気体が自由膨張する場合、(この断熱非可逆過程における) エントロピー変化を求めよ。

(解答例)

1. 理想気体の圧力 P 、内部エネルギー U とすると、理想気体の性質より

$$PV = RT \quad (2)$$

$$U = C_V T + \text{constant}. \quad (3)$$

熱量 Q を用いて、エントロピー (変化) の定義より

$$dS = \frac{dQ}{T}. \quad (4)$$

また熱力学第一法則より

$$dU = dQ - pdV. \quad (5)$$

式 (5) に、式 (2),(3) を代入して、

$$\begin{aligned} dQ &= dU + pdV \\ &= C_V dT + RT \frac{dV}{V}. \end{aligned} \quad (6)$$

式 (6) を式 (4) に代入して

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V}. \quad (7)$$

両辺を積分して

$$S = C_V \log_e T + R \log_e V + \text{constant}. \quad (8)$$

が得られる。

2. 今、断熱変化の場合に熱力学第一法則を適用する。系の外界に仕事もしないので、内部エネルギーは変化しないので、式(3)より、温度は変化しない。前問の結果に代入して、エントロピー変化 ΔS は

$$\begin{aligned}\Delta S &= R \log_e(2V) - R \log_e(V) = R \log_e(2V/V) \\ &= R \log_e 2 > 0.\end{aligned}\tag{9}$$

確かに、断熱系(孤立系)のエントロピーは増加するという結論が得られた。

3. (問題2の解答についての備考)。断熱過程であるから、 $dQ=0$ でエントロピー変化=0ではないかという疑問もあるかも知れない。しかし、ここでは非可逆過程なので、そのエントロピー変化の計算は、同じ変化(=同じ始状態と同じ終わり状態)をもたらす可逆過程を考えて計算しなければならない。今の場合、温度一定になる恒温槽(熱浴)に系を接触させて、等温変化をさせる必要がある。この可逆過程では、内部エネルギーは一定で、熱力学第一法則より、微小変化について、 $dQ = pdV = RTdV/V$ となる。この結果を dS の定義式に代入して定積分すると、 $\Delta S = R \log_e 2$ となる。(例えば、原康夫「第3版、物理学基礎」、学術出版社、181ページ記載の例題5参照のこと。)