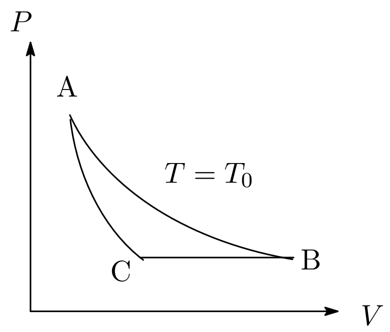
理想気体のエントロピー

1 モルの理想気体に図のような準静的可逆過程を行う.



A $\to$ B: 温度 T_0 での等温膨張
A $\to$ C: 断熱膨張
C $\to$ B: 等圧膨張

(i) それぞれの過程におけるエントロピーの変化, ΔS_{AB}, ΔS_{AC}, ΔS_{CB} を $\int \frac{d'Q}{T}$ を計算することにより求めよ.
(ii) これらの値にはどのような関係が成立すべきか考え，それを確認せよ.

解答例

(i) 第一法則から $d'Q = dU + PdV$．等温過程 A $\to$ B では理想気体の場合，内部エネルギーの値は変化しないので $dU = 0$．よって $d'Q = PdV$．

$$\Delta S_{AB} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{PdV}{T} = \int_{V_A}^{V_B} \frac{RdV}{V} = R \log \frac{V_B}{V_A}. \tag{1}$$

断熱過程 A$\to$ C では $d'Q = 0$ なので，

$$\Delta S_{AC} = 0. \tag{2}$$

等圧過程 C $\to$ B においては温度は連続的に変わる．温度が $T \to T + dT$ と無限小変化する際に吸収する熱 $d'Q$ は $d'Q = c_P dT$ である．但し c_P は定圧モル比熱．よって

$$\Delta S_{CB} = \int_{T_C}^{T_0} \frac{c_P dT}{T} = c_P \log \frac{T_0}{T_C}. \tag{3}$$

(ii) エントロピーは状態量．従って，A からどのような過程をたどって B にいってもその変化量は一致しなければならない．従って

$$\Delta S_{AB} = \Delta S_{AC} + \Delta S_{CB} (= \Delta S_{CB}) \tag{4}$$

が成立しているはず.

これを示すには A, B, C が等温曲線や断熱曲線で結ばれていることから従う関係式を用いればよい.（効率の表式を簡明化する際にもよくやる計算）

$$\mathrm{A,B}\ \text{は同じ等温曲線上} : P_A V_A = P_B V_B \tag{5}$$

$$\mathrm{A,C}\ \text{は同じ断熱曲線上} : P_A V_A^{\gamma} (= P_C V_C^{\gamma}) = P_B V_C^{\gamma} \tag{6}$$

$$T_0 V_A^{\gamma-1} = T_C V_C^{\gamma-1} \tag{7}$$

(5),(6),(7) から

$$\frac{T_0}{T_C} = \left(\frac{V_B}{V_A} \right)^{1-1/\gamma} \tag{8}$$

が導ける．これを (3) に代入し，$c_P(1 - 1/\gamma) = R$ を用いれば (1)=(3) が従う.

注意：この問題では，練習のため，それぞれの可逆過程にそって積分 $\int \frac{d'Q}{T}$ を実行してエントロピーの差をもとめた．もしはじめからエントロピーが状態量であることと，(P, V) 図の各点 X での値の一般式 $S(X)$ を知っていたら，単純に

$$\Delta S_{AB} = S(B) - S(A), \quad \Delta S_{AC} = S(C) - S(A), \quad \Delta S_{CB} = S(B) - S(C) \tag{9}$$

と求められる．しかも (4) は明らかである．$S(X)$ は授業でやった．それを用いて (9) が (1),(2),(3) の結果を再現することを確認しておこう.