例題 17　n モルの理想気体について，エントロピーの計算公式

(i) $\begin{cases} S = S(T,\ V) = nC_V\log T + nR\log V + \alpha_1 \cdots (*c_0) \text{ は，} \\ S = S(T,\ V) = nC_V\log TV^{\gamma-1} + \alpha_1 \cdots\cdots\cdots\cdots (*c_1) \text{ に変形でき，} \end{cases}$

また，

(ii) $\begin{cases} S = S(p,\ V) = nC_V\log p + nC_p\log V + \alpha_3 \quad \cdots (*c_0)'' \text{ は，} \\ S = S(p,\ V) = nC_V\log pV^{\gamma} + \alpha_3 \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (*c_1)'' \text{ に変形} \end{cases}$

できることを示してみよう。

(i) $(*c_0)$ を変形して，$(*c_1)$ を導いてみよう。

$$S = S(T,\ V) = nC_V\log T + nR\log V + \alpha_1 \quad (\alpha_1 : \text{定数})$$

$$= nC_V\Big(\log T + \underbrace{\frac{R}{C_V}}_{\frac{C_p - C_V}{C_V} = \frac{C_p}{C_V} - 1 = \gamma - 1}\log V\Big) + \alpha_1$$

・マイヤーの関係式
$R = C_p - C_V$
・比熱比 $\gamma = \dfrac{C_p}{C_V}$

$$= nC_V\{\log T + (\gamma - 1)\log V^{\square}\} + \alpha_1$$

$$= nC_V(\log T + \log V^{\gamma-1}) + \alpha_1$$

$$= nC_V\log TV^{\gamma-1} + \alpha_1 \cdots\cdots (*c_1) \quad (\alpha_1 : \text{定数}) \text{ が導けた。}$$

ポアソンの関係式：$TV^{\gamma-1} = (\text{一定})$ の左辺と同じ形の式になっている。

(ii) $(*c_0)''$ を変形して，$(*c_1)''$ を導いてみよう。

$$S = S(p,\ V) = nC_V\log p + nC_p\log V + \alpha_3 \quad (\alpha_3 : \text{定数})$$

$$= nC_V\Big(\log p + \underbrace{\frac{C_p}{C_V}}_{\gamma}\log V\Big) + \alpha_3$$

$$= nC_V(\log p + \gamma\log V^{\square}) + \alpha_3$$

$$= nC_V(\log p + \log V^{\gamma}) + \alpha_3$$

$$= nC_V\log pV^{\gamma} + \alpha_3 \cdots\cdots (*c_1)'' \quad (\alpha_3 : \text{定数}) \text{ も導けた。}$$

ポアソンの関係式：$pV^{\gamma} = (\text{一定})$ の左辺と同じ形の式になっている。

どう？ $(*c_1)$ と $(*c_1)''$ ならば，$nC_V\log(\text{ポアソンの関係式}) + (\text{定数})$ となって，非常に覚えやすくなったでしょう。 $TV^{\gamma-1}$，または pV^{γ}

それでは，エントロピーの計算公式 $(*c_1)$ と $(*c_1)''$ を用いて，実際に次の例題でエントロピーの変化分 ΔS を求めてみよう。

(ex1) $n=10(\mathrm{mol})$ の単原子分子の理想気体が次のように状態 $\mathrm{A}(T_\mathrm{A}=300(\mathrm{K}),\ V_\mathrm{A}=1(\mathrm{m}^3))$ から状態 $\mathrm{B}(T_\mathrm{B}=400(\mathrm{K}),\ V_\mathrm{B}=8(\mathrm{m}^3))$ に変化したとき，エントロピーの変化分 $\Delta S(=S_\mathrm{B}-S_\mathrm{A})$ を求めてみよう。

単原子分子理想気体なので，$C_V=\frac{3}{2}R$，$C_p=\frac{5}{2}R$，$\gamma=\frac{C_p}{C_V}=\frac{5}{3}$

となる。よって，状態 A →状態 B の変化によるエントロピーの変化分 $\Delta S=S_\mathrm{B}-S_\mathrm{A}$ は公式 $(*c_1)$ を用いると，

$$\Delta S=S_\mathrm{B}-S_\mathrm{A}=nC_V\log T_\mathrm{B}V_\mathrm{B}{}^{\gamma-1}\cancel{+\alpha_1}-(nC_V\log T_\mathrm{A}V_\mathrm{A}{}^{\gamma-1}\cancel{+\alpha_1})$$

定数項は打ち消し合うので書かなくてもいい。

$$=nC_V\log\frac{T_\mathrm{B}V_\mathrm{B}{}^{\gamma-1}}{T_\mathrm{A}V_\mathrm{A}{}^{\gamma-1}}=nC_V\log\left\{\frac{T_\mathrm{B}}{T_\mathrm{A}}\times\left(\frac{V_\mathrm{B}}{V_\mathrm{A}}\right)^{\gamma-1}\right\}$$

$$=10\times\frac{3}{2}R\log\left\{\frac{4\cancel{00}}{3\cancel{00}}\times\underbrace{\left(\frac{8}{1}\right)^{\frac{5}{3}-1}}_{8^{\frac{2}{3}}=(2^3)^{\frac{2}{3}}=2^2=4}\right\}=15\times\underbrace{R}_{8.31}\underbrace{\log\frac{16}{3}}_{1.6739\cdots}$$

$\fallingdotseq 208.7(\mathrm{J/K})$ と求めることができる。

(ex2) $n=2(\mathrm{mol})$ の多原子分子の理想気体が次のように状態 $\mathrm{A}(p_\mathrm{A}=10^5(\mathrm{Pa}),\ V_\mathrm{A}=1(\mathrm{m}^3))$ から状態 $\mathrm{B}(p_\mathrm{B}=2\times10^5(\mathrm{Pa}),\ V_\mathrm{B}=2(\mathrm{m}^3))$ に変化したとき，エントロピーの変化分 $\Delta S(=S_\mathrm{B}-S_\mathrm{A})$ を求めてみよう。

多原子分子理想気体なので，$C_V=3R$，$C_p=4R$，$\gamma=\frac{4}{3}$ となる。

よって，状態 A →状態 B の変化によるエントロピーの変化分 $\Delta S=S_\mathrm{B}-S_\mathrm{A}$ は公式 $(*c_1)''$ を用いると，

$$\Delta S=S_\mathrm{B}-S_\mathrm{A}=nC_V\log p_\mathrm{B}V_\mathrm{B}{}^{\gamma}-nC_V\log p_\mathrm{A}V_\mathrm{A}{}^{\gamma}$$

$$=nC_V\log\left(\frac{p_\mathrm{B}V_\mathrm{B}{}^{\gamma}}{p_\mathrm{A}V_\mathrm{A}{}^{\gamma}}\right)=nC_V\log\left\{\frac{p_\mathrm{B}}{p_\mathrm{A}}\times\left(\frac{V_\mathrm{B}}{V_\mathrm{A}}\right)^{\gamma}\right\}$$

$$=2\times3R\cdot\log\left\{\frac{2\times\cancel{10^5}}{\cancel{10^5}}\times\left(\frac{2}{1}\right)^{\frac{4}{3}}\right\}=6R\log2^{\frac{7}{3}}=6R\cdot\frac{7}{3}\log2$$

$=14\underbrace{R}_{8.31}\underbrace{\log2}_{0.6931\cdots}\fallingdotseq 80.6(\mathrm{J/K})$ と求まるんだね。大丈夫？