

8. 気体のエントロピー

8-1 一般論

単成分一様流体 閉じた系(外界と物質交換はなし)の場合は, V, P, T のうち2つを独立変数とできる.

無限小過程における第一法則 T, V を独立変数にとる. 系が dT, dV 可逆変化したとき

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= -PdV + dQ. \end{aligned}$$

これを dQ について解くと

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV.$$

両辺 T で割ってエントロピー変化 dS を得る

$$dS = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV. \quad (1)$$

8-2 理想気体

1mol の理想気体を考える.

U が体積に依存しないことと, $\frac{dU}{dT} = C_V$ を用いると

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{P}{T} dV$$

さらに状態方程式から

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \frac{R}{V} dV.$$

基準状態を (T_0, V_0) として任意の状態 (T, V) のエントロピー S は

$$S(T, V) - S(T_0, V_0) = C_V \log \frac{T}{T_0} + R \log \frac{V}{V_0}.$$

変形して

$$S(T, V) = C_V \log T + R \log V + \text{const.}$$

を得る. ここで C_V は一定とした.

- ジュールの実験(不可逆断熱変化)では温度は一定のまま体積が自発的に膨張. この不可逆変化によってエントロピーは確かに増加している.
- 可逆断熱変化では $dQ = 0$ ゆえエントロピーは保存. よって等エントロピー変化とも呼ぶ. 上の式から理想気体では $TV^{R/C_V} = \text{const.}$ が等エントロピー条件. これは以前導いた可逆断熱膨張の式に同じ.

問 T, P を独立変数に取った場合, 1mol の理想気体エントロピーは

$$S(T, P) = C_P \log T - R \log P + \text{const.}$$

と書けることを示しなさい.

8-3 エネルギー方程式

S が状態量であることから言えること 復習: f が x, y の関数 \Rightarrow 偏微分の順番を交換しても値は不変.

$$\frac{\partial}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial}{\partial y} \frac{\partial f}{\partial x}$$

いま S は状態量. つまり T, V の関数とみなせるので

$$\frac{\partial}{\partial V} \frac{\partial S}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\partial S}{\partial V}$$

ここで式(1)から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

および

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right]$$

が成立.

よって

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right] = \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P \right\} \right].$$

偏微分を実行して項を整理.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.$$

状態方程式と内部エネルギーの体積依存性を結ぶこの式をしばしば**エネルギー方程式**¹と呼ぶ.

¹非常に有用な式だが大抵の教科書では名称がつけられていない. この呼称は佐々真一著「熱力学入門」(共立出版)を参照した.

応用 状態方程式が $PV = RT$ に従う場合、 $P = \frac{RT}{V}$ としてエネルギー方程式に代入すると

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

つまり内部エネルギー U は体積 V に依らないことを確認できる².

問 状態方程式が $P = f(V)T$ と書ける物質の内部エネルギーは体積に依存しないことを示しなさい.

問 単位体積あたりの内部エネルギー u が絶対温度 T のみの関数で、圧力が $P = \frac{1}{3}u$ で与えられる気体³を考える. この気体の u は T^4 に比例することを示せ.

8-4 ファン=デル=ワールス方程式

実在気体 理想気体は相互作用のない質点の集団. 実在気体では

- 分子は有限の体積を持つ
- 分子間力が働く

ファン=デル=ワールス方程式 実在気体の特徴を表現する状態方程式の一つ. 1 mol の気体について

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

ここで a, b は正の定数.

この式の意味

- $V - b$: 気体分子が有限な大きさを持つため, 自由運動できる体積が小さい.
- a/V^2 : 分子間力の効果. 分子が壁に衝突する際, 分子間力によって減速. 分子1個の減速の大きさ \propto 密度 ($1/V$). 単位時間単位面積あたりに衝突する分子数 \propto 密度 ($1/V$). 一方気体内部では分子間力は等方的に働くので, 減速なし. 仮に減速のないまま壁に衝突した場合 (理想気体) の圧力 $P_{\text{減速なし}}$ と実際に壁が感じる圧力 P との関係は $P_{\text{減速なし}} = P + a/V^2$.

エネルギー方程式の適用

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

²気体温度計の温度と熱力学絶対温度が同等なことを示すのにそもそも $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$ を用いている. そのためこの証明は理想気体の状態方程式のみを仮定して導出されたのではない. むしろここでは理想気体の内部エネルギーにおいた仮定と, つじつまが合っていることが示されたというべきである

³熱輻射場 (光子気体) はこのような性質を持つ

と変形してエネルギー方程式に代入.

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V^2}.$$

よって

$$U(T, V) = -\frac{a}{V} + f(T).$$

系の体積が小さい程内部エネルギー減少. つまり分子間力によってより低エネルギーになることを示す. もしも定積モル比熱 C_V が一定なら

$$U(T, V) = C_V T - \frac{a}{V} + \text{const.}$$

エントロピー

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + PdV}{T}$$

ここで

$$dU = C_V dT + \frac{a}{V^2} dV$$

を代入して

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V-b}.$$

これを積分する (ここでも定積モル比熱一定とする) と

$$S = C_V \log T + R \log(V-b) + \text{const.}$$

ファン=デル=ワールス気体の等エントロピー変化 (可逆断熱変化) では

$$T(V-b)^{\frac{R}{C_V}} = \text{const.}$$

理想気体の場合と類似した関係式が得られる.