

学籍番号 氏名

エントロピーは熱力学的には $dS = dq_{rev}/T$ のように定義される量である。系の任意の二つの状態の間の [1] 差を計算するには、その間の可逆経路を設定し、各段階で供給される熱量を、その熱が加えられたときの温度で割ったものを積分すればよい。またエントロピーは系の乱雑さを示す指標ともいえる。全ての自発的変化は、孤立系のエントロピーが増加する方向に進む。これを熱力学の第二法則という。

完全気体 n mol が体積 V_i から V_f まで等温変化する場合のエントロピー変化を求めてみよう。 $dS = dq_{rev} / T$ より上記の通りに計算すると、 $\Delta S = \int dq_{rev} / T$ が得られる。ここで T は一定であることを考慮すると $\Delta S = q_{rev} / T$ となり、 q を求めればよい。いっぽう内部エネルギー変化 ΔU は等温過程なので 0 であり、かつ $\Delta U = q + w$ なので $q = -w$ となる。 $w = -\int PdV$ であり、これに $P = nRT / V$ を代入して解くことで $q = nRT \ln(V_f / V_i)$ が得られる。従って $\Delta S = nR \ln(V_f / V_i)$ となる。

つぎに、完全気体 n mol が温度 T_i から T_f まで定容変化する場合のエントロピー変化を求めてみよう。定容モル比熱 $C_{v,m}$ を用いると、 $dq = nC_{v,m}dT$ と表すことが出来る。この温度範囲で $C_{v,m}$ が一定と考えると、 $\Delta S = \int dq_{\text{rev}} / T$ より、 $\Delta S = nC_{v,m} \ln(T_f / T_i)$ と求められる。

最後に、完全気体 n mol の温度が T_i から T_f まで変化し、同時に体積が V_i から V_f まで変化する場合のエントロピー変化を求めてみよう。この場合、まず温度 T_i で体積のみ V_i から V_f まで変化し、引き続いて体積 V_f において温度のみが T_i から T_f まで変化する、というふうに分けて考えることが出来る。従って全体の ΔS は、この 2 つの過程それぞれの ΔS の和となる。

解答欄