

第13回 種々の物質のエントロピー計算

1. 比熱一定の物質(多くの固体, 液体)

比熱一定と見なされる固体や液体では,

$$dQ = Gc dT$$

より,

$$S_2 - S_1 = \int \frac{dQ}{T} = Gc \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = Gc (\ln T_2 - \ln T_1) = Gc \ln \frac{T_2}{T_1}$$

エントロピーは $S = Gc \ln T$ と表せると考えることができる(ただし, Tは単位なし)。

2. 完全ガスのエントロピー:(教科書 pp.62-65)

圧力, 体積が (p_1, V_1) の状態から (p_2, V_2) の状態まで変化したときのエントロピーの増加量は, 2段階の可逆変化に置き換えて,

- (1) 状態 1 (p_1, V_1) から状態 a (p_1, V_2) まで可逆等圧変化。
- (2) 状態 a (p_1, V_2) から状態 2 (p_2, V_2) まで可逆等積変化。

エントロピーの増加量は,

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} &= \Delta S_{1a} + \Delta S_{a2} \\ &= Gc_p \ln \frac{T_a}{T_1} + Gc_v \ln \frac{T_2}{T_a} \\ &= Gc_p \ln \frac{V_a}{V_1} + Gc_v \ln \frac{p_2}{p_a} \end{aligned}$$

つまり, 状態 1, 2 の値で表して,

$$\Delta S_{12} = G \left(c_p \ln \frac{V_2}{V_1} + c_v \ln \frac{p_2}{p_1} \right)$$

また気体の状態式より,

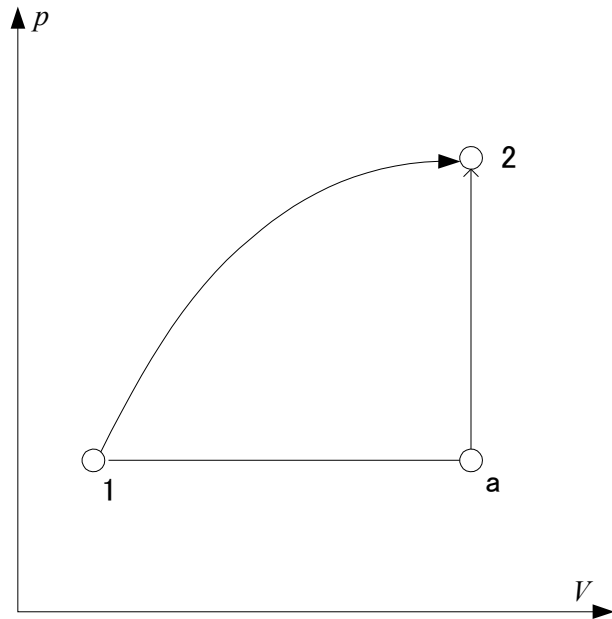
$$\frac{p_2 V_2}{p_1 V_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

つまり,

$$\ln \frac{p_2}{p_1} + \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{T_2}{T_1}$$

であり, また $c_p - c_v = R$ であることを用いると, 次の関係式も可。

$$\begin{aligned} \Delta S_{12} &= G \left(c_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} \right) \\ \Delta S_{12} &= G \left(c_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \right) \end{aligned}$$



エントロピーは状態量であり, 変化の経路に依存しないので, この式は, 完全ガスの任意の変化におけるエントロピーの増加量を表している。

$$\Delta S_{12} = \begin{cases} G c_v \ln \frac{p_2}{p_1} = G c_v \ln \frac{T_2}{T_1} & (\text{等積変化}) \\ G c_p \ln \frac{V_2}{V_1} = G c_p \ln \frac{T_2}{T_1} & (\text{等圧変化}) \\ G R \ln \frac{V_2}{V_1} = \frac{pV}{T} \ln \frac{V_2}{V_1} & (\text{等温変化}) \\ 0 & (\text{断熱変化}) \\ G c_n \ln \frac{T_2}{T_1} & (\text{ポルトロープ変化}) \\ \dots & (\text{その他}) \end{cases}$$

3. 気体の自由膨張

完全ガスが体積 V_1 から V_2 まで自由膨張した時のエントロピーの増加量(等温膨張に同じ)

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = GR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

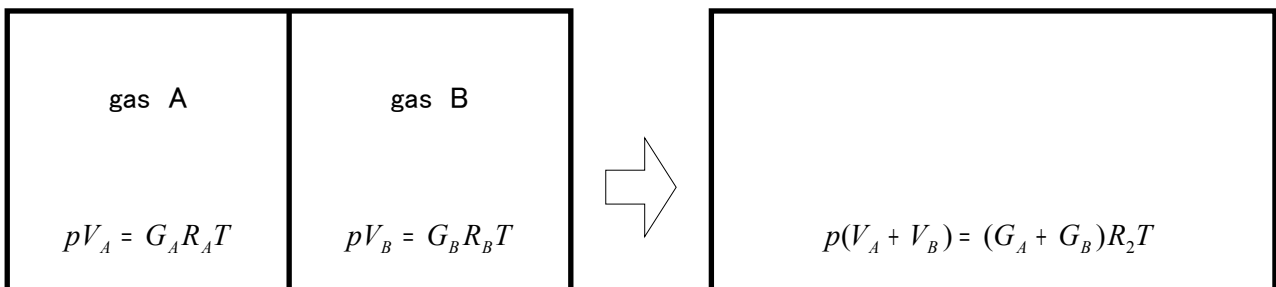
である。

4. 気体の拡散混合

容器の中を仕切りで2つに分け、それぞれに異なる2種類の気体を入れる。

この状態の両気体の圧力 p および温度 T は、互いに等しいものとする。

adiabatic diffusion



容器の仕切りを取り去ると、両気体は相互に拡散して、混合。
 十分時間が経過すると、容器全体は成分の均一な混合気体。
 両気体を合わせた系と周囲との間でエネルギーの出入りはない。
 系全体の内部エネルギーは不変。従って、完全ガスであれば等温変化。

自由膨張に比べて相互拡散混合は、はるかに遅い速度で進行。

拡散する分子が他の分子と衝突を繰り返しながら移動するため。
 均一な混合気体となれば、元に戻ることはない。不可逆変化。

一方の気体だけについてみれば、自由膨張と等価。
 気体 A について

$$\Delta S_A = G_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = \frac{p V_A}{T} \ln \frac{V_A + V_B}{V_A}$$

気体 B について

$$\Delta S_B = G_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} = \frac{p V_B}{T} \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

両者を合わせて、全体のエントロピーの増加量は

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_A + \Delta S_B = G_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + G_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \\ &= \frac{p}{T} \left(V_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + V_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \right) \end{aligned}$$

となる。

5. エントロピーを用いた線図(実用的に最も多い用途)

(1) T-S線図

可逆変化では $dS = dQ/T$ より、 $dQ = T dS$ である。
 したがって、可逆変化では T-S 線図の面積が熱量を表している。

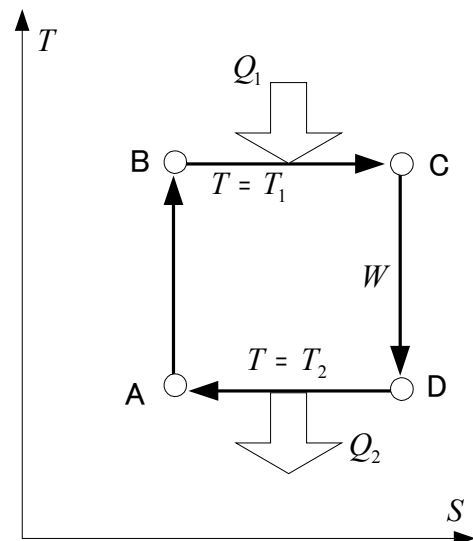
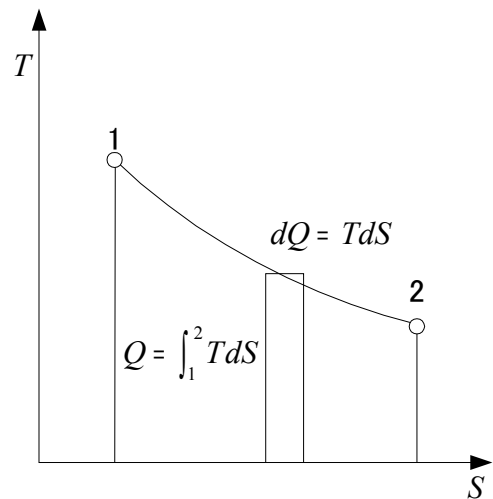
熱機関、冷凍機の性能、損失は熱の出入りで表される。
 したがって、T-S線図ではサイクルの性能を、線図の面積として視覚的に理解できる可能性がある。

実際の熱機関・冷凍機では断熱変化が多く用いられている。
 可逆断熱変化は、エントロピーが一定の変化(等エントロピー変化)となる。

等エントロピー変化は T-S 線図の鉛直線となる。摩擦等の損失があると、その分だけ鉛直線から右方向へずれる。
 これも視覚的に理解しやすい。

T-S線図はサイクルを理論的に扱う場合に良く用いられる。

カルノーサイクルは長方形となる。



(2) h-s 線図

縦軸に比エンタルピー h , 横軸に比エントロピー s を用いた線図を h-s 線図とよび, 蒸気タービン等の計算では必須の線図となっている。

エンタルピーの差は実際の系(開いた系)の加熱・冷却量や仕事量をあらわしているので, 実際の計算では面積を求めるのは手間がかかり, 直接線図からエンタルピーを求める方が効率的である。実務計算では, エンタルピーを座標軸に選んだ線図(モリエル線図)が便利である(後述)。