

理想気体の等温変化とエントロピー変化

ある温度における単原子理想気体を考えて、ある瞬間にこの分子が取り得る場合の数 W を考えてみよう。絶対零度よりも高い温度であれば、分子は必ず運動をしているので、気体分子1個の状態を確定するには、その分子の①運動の向き、②エネルギー、③空間中における位置の3つの変数が必要である。従って、分子1個の取り得る場合の数はこれらの取り得る値すべてについての和となるであろう。ここで、①～③のそれぞれの場合の数を w_d, w_e, w_p と書くことにしよう。

まず、気体であるので①運動の向きについては常に全方位をとることが可能であり、 P, V, T が変化しても変化はないと考えられるので、どのような変化を考えたときにも運動の向きの場合の数に変化はないと考えられる。つまり $w_d = \text{const.}$ である。

次に、②エネルギーを考えてみよう。単原子理想気体では分子のエネルギーとして考えられるのは分子の運動エネルギーしかなく、その平均エネルギーは温度のみの関数として表される。従って、温度が等しければ1個の単原子理想気体が取れるエネルギーの分布は P, V が変わっても変わらない(マックスウェル-ボルツマン分布)。つまり、エネルギーに関しても温度一定であれば体積が変化しても場合の数に変化はないと考えて良いであろう。 w_e についても一定と考えて良い。

最後に③空間中における位置についてであるが、これは単純に体積が増えればそれに比例して取り得る位置(場合の数)も増加すると考えて良いだろう。従って $w_p = aV$ (a は比例定数) と書くことができる。1個の分子が取り得る全場合の数は①～③のすべての組み合わせとなるので、 $w = w_d \times w_e \times w_p = aV = cV$ (ただし $c = a \times w_d \times w_e$ は定数) と表すことができる。

体積 V 中に N 個の気体分子が存在するときには、コイントスの例と同じですべての分子が取り得る場合の数 W は $W = w^N = (cV)^N$ となる。従って、この気体のエントロピーは $S = k \ln W = Nk \ln cV = Nk(\ln c + \ln V)$ である。 N 個の分子を含む理想気体を温度一定に保ちつつ体積を V_1 から V_2 に変化させたときのエントロピー変化は、

$$\Delta S = S_2 - S_1 = Nk \ln cV_2 - Nk \ln cV_1 = Nk(\ln V_2 - \ln V_1) = Nk \ln \frac{V_2}{V_1}$$

である。気体分子の物質量が $n \text{ mol} = n \cdot N_A$ 個である場合は、

$$\Delta S = nN_A k \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$