単原子分子理想気体の断熱変化

達人　断熱変化の公式　PV^{γ} =一定　（ただし、$\gamma=\dfrac{C_P}{C_V}$ ）を導きなさい。

手順　断熱的に変化は、「外部との熱のやりとりを断って気体を変化させること」である。

体積 $V\,[\mathrm{m}^3]$の容器に n モルの単原子分子理想気体が入っている。圧力は $P\,[\mathrm{N/m^2}]$ or [Pa]、温度は T [K]であった。この気体の体積を急に変化（断熱変化）させた。

このときの変化を理想気体の状態方程式、熱力学の第一法則を用いて解析してみよう。

状態方程式を使え　理想気体であるので、状態方程式より　1　…①が常に成立する。

変化を式に表す　初めの状態の圧力、体積、温度をそれぞれ P、V、T とする。変化後の状態は $P+\Delta P$ 、$V+\Delta V$ 、$T+\Delta T$ である。また、$\Delta P\Delta V$ は小さなもの積だから無視できるので、$\dfrac{\Delta T}{\Delta V}$ =　2　…② が成立する。

熱力学の第一法則　外部からの熱の出入りがないので、気体が外部にした仕事 W =　3　だけ内部エネルギーが減少するので、ΔU =　4　とかける。また、温度変化 ΔT で表すと ΔU =　5　である。よって、両者は等しいので 4 = 5 になるから、体積変化と温度変化の関係は $\dfrac{\Delta T}{\Delta V}$ =　6　…③ が成立する。②、③より、$\dfrac{\Delta P}{P}$ =　7　$\dfrac{\Delta V}{V}$ …④ である。

微方程式を解く　ΔP 、ΔV は微小であるので、$\lim\dfrac{\Delta P}{P}=\dfrac{dP}{P}$ 、$\lim\dfrac{\Delta V}{V}=\dfrac{dV}{V}$ とみなせるので、$\dfrac{dP}{P}=-\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)\dfrac{dV}{V}$ になる。また、気体の比熱の関係式より、定圧モル比熱は $c_P=c_V+R$ と表すことが出来る。したがって、$\dfrac{dP}{P}=-\gamma\dfrac{dV}{V}$ …④ （ただし、$\gamma=\dfrac{c_P}{c_V}$ ）と変形できる。④式を両辺積分すると、$\displaystyle\int\frac{dP}{P}=-\gamma\int\frac{dV}{V}$ だから、$\log|P|=-\gamma\log|V|+C$ になる。対数関数をはずすと $P=e^{C}V^{-\gamma}$ と表せる。よって、$PV^{\gamma}=e^{C}$ $(=$一定$)$ が成立する。

結論　**断熱変化において、PV^{γ} =一定（ ただし、$\gamma=\dfrac{c_P}{c_V}$ ）の関係が成立**

※　状態方程式を使って、Pを消去すると、$TV^{\gamma-1}$ = 一定 （ただし、$\gamma=\dfrac{c_P}{c_V}$ ）の関係も成立する。

参考　単原子分子気体のとき、$c_V=\dfrac{3}{2}R$ より $\gamma=1.67$ 、二原子分子気体のとき、$c_V=\dfrac{5}{2}R$ より $\gamma=1.40$ になる。

例 題　0℃の単原子分子理想気体の体積を瞬間的に８分の１にするとき、気体の温度何℃になるか。

参考　単原子分子理想気体の断熱変化について（解説）

達人 断熱変化の公式　PV^{γ} =一定　（ただし、$\gamma = \dfrac{C_P}{C_V}$）を導きなさい。

ヒント　断熱的に変化させるということは、外部との熱のやりとりを断って気体を変化させることである。
体積 $V\,[\mathrm{m^3}]$の容器に n モルの単原子分子理想気体が入っている。圧力は $P\,[\mathrm{N/m^2}]$ or [Pa]、温度は T [K]であった。この気体の体積を急に変化（断熱変化）させた。この変化を理想気体の状態方程式、熱力学の第一法則を用いて解析してみよう。

状態方程式　理想気体であるので、状態方程式より $PV = nRT$ が常に成立する。
体積変化を式に表す　それぞれの状態方程式は $PV = nRT$ 、$(P+\Delta P)(V+\Delta V) = nR(T+\Delta T)$ になる。

よって、$P\cdot\Delta V + V\cdot\Delta P + \Delta P\cdot\Delta V = nR\Delta T$ であり、また、$\Delta P\Delta V$ は小さなもの積だから無視できる。よって、$P\cdot\Delta V + V\cdot\Delta P = nR\Delta T$ が成立する。これより、$\dfrac{\Delta T}{\Delta V} = \dfrac{1}{nR}\left(P + V\dfrac{\Delta P}{\Delta V}\right)$ …① である。

熱力学の第一法則　外部からの熱の出入りがないので、気体が外部にした仕事（$W = P\Delta V$）だけ、内部エネルギー（$U = nc_V T$ 、ただし c_V は定積モル比熱を表し、単原子分子では $c_V = \dfrac{3}{2}R$ 、二原子分子では $c_V = \dfrac{5}{2}R$）が減少するので、$P\Delta V = -nc_V\Delta T$ となる。この関係より体積と温度の関係は $\dfrac{\Delta T}{\Delta V} = -\dfrac{P}{nc_V}$ …② が成立する。①式にこれを代入すると、$\dfrac{1}{nR}\left(P + V\dfrac{\Delta P}{\Delta V}\right) = -\dfrac{P}{nc_V}$ だから、整理すると、$V\dfrac{\Delta P}{\Delta V} = -\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)P$ …③ が成立することがわかる。

微分方程式を解く　③を変数分離してやると、$\dfrac{\Delta P}{P} = -\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)\dfrac{\Delta V}{V}$ になる。また、ΔP 、$\Delta \mathrm{V}$ は微小であるので、$\dfrac{\Delta P}{P} \cong \dfrac{dP}{P}$ 、$\dfrac{\Delta V}{V} \cong \dfrac{dV}{V}$ とみなせるから $\dfrac{dP}{P} = -\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)\dfrac{dV}{V}$ と表すことができる。また、気体の比熱の関係式より、定圧モル比熱は $c_P = c_V + R$ と表すことが出来る。したがって、$\dfrac{dP}{P} = -\gamma\,\dfrac{dV}{V}$ …④（ただし、$\gamma = \dfrac{c_P}{c_V}$）と変形できる。④式を両辺積分すると、$\log|P| = -\gamma\,\log|V| + C$ になる。これを変形して $P = e^C V^{-\gamma}$ とも表せる。

結論　断熱変化において、PV^{γ} = 一定 （ ただし、$\gamma = \dfrac{c_P}{c_V}$ ）の関係が成立する。

※　状態方程式を使って、Pを消去すると、$TV^{\gamma-1}$ = 一定（ただし、$\gamma = \dfrac{c_P}{c_V}$）の関係も成立する。

参考:　単原子分子気体のとき、$c_V = \dfrac{3}{2}R$ より $\gamma = \dfrac{c_P}{c_V} = \dfrac{c_V + R}{c_V} = 1.67$ 、

二原子分子気体のとき、$c_V = \dfrac{5}{2}R$ より $\gamma = \dfrac{c_P}{c_V} = \dfrac{c_V + R}{c_V} = 1.40$ である。

例 題　0℃の気体の体積を瞬間的に８分の１にするとき、気体の温度何℃になるか。
瞬間的に変化させるので熱の移動は無いと考えられ、断熱変化の公式 PV^{γ} =一定を適用する。

単原子分子理想気体の定積モル比熱は $c_V = \dfrac{3}{2}R$ だから、$\gamma = \dfrac{c_P}{c_V} = \dfrac{c_V + R}{c_V} = \dfrac{5}{3}$ より、$TV^{\gamma-1}$ = 一定（ただし、$\gamma = \dfrac{c_P}{c_V}$）に代入して（$273V^{\frac{5}{3}-1} = (273+t)\left(\dfrac{V}{8}\right)^{\frac{5}{3}-1}$ である。これを整理して、$4 = \left(\dfrac{273+t}{273}\right)$ だから、$t = 819$ になる。したがって、0℃の気体の体積を瞬間的に８分の１にしたとき、その気体の温度、820℃ に上昇することになる。