単原子分子理想気体の断熱変化について

達人 断熱変化の公式　$PV^{\gamma}=$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 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 Vで微分し変化を式に表す 状態方程式を体積 Vで両辺を微分すると、$P+V\dfrac{dP}{dV}=nR\dfrac{dT}{dV}$ …①

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（$U=nc_VT$、ただし　c_V は定積モル比熱を表し、単原子分子の場合は　$c_V=\dfrac{3}{2}R$、二原子分子の場合は $c_V=\dfrac{5}{2}R$）が減少するので、$P\Delta V=-nc_V\Delta T$　だから、この関係より体積と温度の関係は $\dfrac{dT}{dV}=\lim\dfrac{\Delta T}{\Delta V}=-\dfrac{P}{nc_V}$ …②　が成立する。①式にこれを代入・整理すると、$V\dfrac{dP}{dV}=-\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)P$　…③　が成立することがわかる。

微分方程式を解く ③を解くために変数分離してやると、$\dfrac{dP}{P}=-\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)\dfrac{dV}{V}$　である。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、$PV^{\gamma}=$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　$\gamma=1.67$、二原子分子気体のとき、$c_V=\dfrac{5}{2}R$ より　$\gamma=1.40$

例 題

(1)　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。

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　$PV^{\gamma}=$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 $T[\mathrm{K}]$ 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　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　状態方程式を体積 V で両辺を微分すると、$P+V\dfrac{dP}{dV}=nR\dfrac{dT}{dV}$ …①　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（$W=P\Delta V$）だけ、内部エネルギー（$U=nc_VT$、ただし　c_V は定積モル比熱を表し、単原子分子の場合は　$c_V=\dfrac{3}{2}R$、二原子分子の場合は $c_V=\dfrac{5}{2}R$）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 $\dfrac{dT}{dV}=\lim\dfrac{\Delta T}{\Delta V}=-\dfrac{P}{nc_V}$ …②　が成立する。①式にこれを代入・整理すると、$V\dfrac{dP}{dV}=-\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)P$　…③　が成立することがわかる。

微分方程式を解く　③を解くために変数分離してやると、$\dfrac{dP}{P}=-\left(1+\dfrac{R}{c_V}\right)\dfrac{dV}{V}$　である。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　$P=e^CV^{-\gamma}$ とも表せる。

結論　**断熱変化において、$PV^{\gamma}=$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。

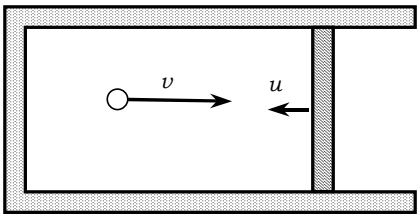
参考:　単原子分子気体のとき、$c_V=\dfrac{3}{2}R$ より　$\gamma=1.67$、二原子分子気体のとき、$c_V=\dfrac{5}{2}R$ より　$\gamma=1.40$

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る。したがって、断熱変化の公式　$PV^{\gamma}=$一定を適用することが出来る。

（　$273V^{\frac{5}{3}-1}=(273+t)\left(\dfrac{V}{8}\right)^{\frac{5}{3}-1}$ より、$4=\left(\dfrac{273+t}{273}\right)$ だから、$t=819$ になるので、820℃になる。）

断熱変化の過程について （気体の分子運動論からのアプローチ）



右図に示すような断熱壁に囲まれたシリンダーに 1 モルの単原子分子理想気体が入れられている。ピストンの断面積を S [m^2]、シリンダーの底とピストンの距離は L [m]、温度は T [K]であった。ピストンを速さ u [m/s]で左に動かし気体を圧縮する。気体分子の質量を m [kg]、アボガドロ数を N_A として考えてみる。気体分子とピストンの衝突は弾性衝突で、気体分子は x、y、z の3方向に3分の1ずつが運動しているものとする。

x 方向に進む気体分子がピストンに衝突する前後を考える。気体分子の速さを v [m/s]とすると、ピストンとの衝突後の気体分子の速度を v' [m/s]とする。はねかえり係数の定義より、$1=-\dfrac{v'-(-u)}{v-(-u)}$ であるので、$v'=-(v+2u)$ である。

運動エネルギーの変化に注目すると、衝突の前後での分子の運動エネルギーの変化 ΔU_K は $\Delta U_K=\dfrac{1}{2}m(v+2u)^2-\dfrac{1}{2}mv^2=2m(v+u)u$ である。

次に衝突する分子数を考える。 気体分子密度は $n=\dfrac{N_A}{SL}$ であるので、Δt 秒間にピストンが動く部分に含まれる気体分子の数は、$n(v+u)S\Delta t$ である。x軸正の向きに運動している分子のみピストンに衝突するので、衝突する気体分子数は x、y、z それぞれ3方向で3分の1になり、x 軸方向で正負の二方向で2分の1だから総合して6分の1になるので $\dfrac{1}{6}n(v+u)S\Delta t$ と考えよい。

したがって、Δt 秒間の気体分子の運動エネルギーの増加量は $\dfrac{1}{6}n(v+u)S\Delta t\times 2m(v+u)u$ になる。分子速度にくらべピストンの速度は小さいので、Δt 秒間の気体分子の運動エネルギーの増加量は $\dfrac{1}{3}nmv^2Su\Delta t$ と近似できる。このエネルギー増加は内部エネルギーの増加に相当するので、$\Delta U=\dfrac{3}{2}R\Delta T$ より、$\dfrac{N_Amv^2u\Delta t}{3L}=\dfrac{3}{2}R\Delta T$ …①である。

また、$\dfrac{1}{2}mv^2\times N_A=\dfrac{3}{2}RT$ であるので温度上昇の速度は $\dfrac{\Delta T}{\Delta t}=\dfrac{2Tu}{3L}$ である。また、$V=SL$ 、Δt 秒間の体積変化は $\Delta V=-Su\Delta t$ であるので、①式に代入･整理して $\dfrac{\Delta T}{T}=-\dfrac{2}{3}\dfrac{\Delta V}{V}$ となる。したがって、$\dfrac{dT}{T}=-\dfrac{2}{3}\dfrac{dV}{V}$ が成立するので、それを両辺を積分して、$\log T=\log V^{-\frac{2}{3}}+C$ が導かれ、これより、気体の温度と体積に $TV^{\frac{2}{3}}=$一定 の関係があることが分かる。これは、断熱変化の公式 $PV^{\gamma}=$一定 (ただし、$\gamma=\dfrac{C_P}{C_V}$)、ボイルシャルルの法則 $\dfrac{PV}{T}=$一定 の関係より導かれる $TV^{\gamma-1}=$一定 と比較すると、単原子分子の場合では、$\gamma=\dfrac{5}{3}$ であるので、$TV^{\frac{5}{3}-1}=$一定 となるので一致している。