例題 3 (気体の断熱変化, Poisson の関係式)

1. 理想気体の準静的断熱過程において成り立つ温度 T と体積 V の関係を求めよ．
2. 断面積 1 cm^2 の細いガラス管に封入された温度 27°C，圧力 1 atm, 高さ 30 cm の空気柱を急激に圧縮して高さ 3cm にしたとする．この過程が断熱過程であるとして，ガラス管中の空気の温度変化を求めよ．また，この操作に必要な仕事を求めよ．

(解答例)

1. (無限小の) 準静的断熱変化では，$d'Q = 0$．したがって，第一法則より
$$dU + pdV = 0. \tag{1}$$
理想気体の場合，内部エネルギー $U(T,V,N) = Nc_V T + U_0$，および，状態方程式 $pV = NRT$ を用いると，
$$Nc_V dT + \frac{NRT}{V} dV = 0. \tag{2}$$
両辺を T で割って
$$\frac{1}{T} dT + \frac{R}{c_V}\frac{1}{V} dV = d\left(\ln T + \frac{R}{c_V}\ln V\right) = 0. \tag{3}$$
この両辺を積分すれば
$$\ln T + \frac{R}{c_V}\ln V = \ln(TV^{R/c_V}) = (\text{定数}). \tag{4}$$
したがって，温度 T と体積 V の関係として次を得る:
$$TV^{R/c_V} = (\text{定数}). \tag{5}$$
さらに，状態方程式 より $T = pV/NR$ を用いれば，圧力 p と体積 V の関係として次を得る:
$$pV^{R/c_V+1} = PV^{c_p/c_V} = (\text{定数}). \tag{6}$$
この結果は Poisson の関係式とよばれる．c_p/c_V は比熱比とよばれる量であり，γ と記される．

2. 圧縮前の空気の温度を T_0，体積を V_0 とし，圧縮後の温度を T，体積を V とすれば，理想気体の準静的断熱変化の関係式より
$$T_0 V_0^{R/c_V} = TV^{R/c_V}. \tag{7}$$
したがって
$$T = T_0\left(\frac{V_0}{V}\right)^{R/c_V}. \tag{8}$$

また，この過程で気体がする仕事 W は次の積分で与えられる:

$$W = \int_{V_0}^{V} pdV = \int_{V_0}^{V} \frac{NRT}{V} dV = \frac{NRT_0}{V_0} \int_{V_0}^{V} \left(\frac{V_0}{V}\right)^{R/c_V+1} dV \tag{9}$$

ここで式 (8) を用いた．積分を実行すると

$$W = \frac{NRT_0}{V_0} \left[-\frac{c_V}{R} V_0 \left(\frac{V_0}{V}\right)^{R/c_V} \right]_{V_0}^{V} = -Nc_V T_0 \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{R/c_V} - 1 \right]. \tag{10}$$

この結果は，再び式 (8) を用いて，次のように書き直すことができる:

$$W = -Nc_V(T - T_0) = -U(T, V, N) + U(T_0, V_0, N). \tag{11}$$

すなわち，結果は第一法則 ($Q = 0$) と矛盾しないことが確かめられる．

空気は 2 原子分子の理想気体であるとする．このとき $c_V = 5/2R$ であるから，$R/c_V = 2/5 = 0.4$ となる．式 (8) および (10) より，空気の温度変化および操作に必要な仕事は以下のように求まる:

$$\Delta t = T - 300 = 300 \times \left(\frac{0.30}{0.03}\right)^{0.4} - 300 = 753.6 - 300 = 453.6°\mathrm{C} \tag{12}$$

$$W_{\text{操作}} = -W = \frac{273}{300} \frac{30}{22.4 \times 10^3} \times \frac{5}{2} \cdot 8.31 \times (753.6 - 300) = 11.5\mathrm{J}. \tag{13}$$