

理想気体の断熱変化において、その圧力を P 、体積を V とすると $PV^\gamma = \text{constant}$ の関係があることを証明せよ。ただし、比熱比 γ は、定圧モル比熱 C_p と定積モル比熱 C_v の比として、 $\gamma \equiv C_p/C_v$ と定義される。

(解答例) まず簡単のために、理想気体の物質量が 1 モルの場合について考え、一般に n モルの場合には、別解として考察する。

1. 理想気体の物質量が 1 モルの場合

理想気体 1 モルについては、理想気体の絶対温度を T とすると、気体定数を R として次のような関係が成立する。

$$PV = RT \quad (\text{状態方程式}) \quad (1)$$

$$C_p - C_v = R \quad (\text{マイヤーの法則}). \quad (2)$$

理想気体の内部エネルギー U は

$$U = C_v T + \text{constant} \quad (3)$$

と表されるので、その微小変化について

$$dU = C_v dT \quad (4)$$

が成り立つ。また、断熱変化の場合に、熱力学第一法則を適用すると

$$dU = -PdV \quad (5)$$

が成立する。(気体が外界にする力学的な仕事が PdV となること、外界が気体にする仕事が $-PdV$ となること注意する。)

ここで、式(1)において、それぞれの物理量が微小変化する場合を考えると

$$(P + dP)(V + dV) = R(T + dT) \quad (6)$$

が成立する。式(6)を式(1)を代入し、2次の微小量は高次の微小量として無視できると考えると、

$$PdV + VdP = RdT \quad (7)$$

が得られる。式(4),(5)を(7)に代入し、さらに(2)を用いると

$$\begin{aligned} PdV + VdP &= R \frac{(-)PdV}{C_v} \\ &= -\frac{(C_p - C_v)}{C_v} PdV \\ &= -(\gamma - 1)PdV \end{aligned} \quad (8)$$

が得られる。これを整理して

$$\gamma PdV + VdP = 0 \quad (9)$$

が得られる。さらに、式(9)の両辺を PV で割ると

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \quad (10)$$

となる。ここで、式(10)をそれぞれの変数で積分すると

$$\begin{aligned} \gamma \log_e V + \log_e P &= \text{constant} \\ \rightarrow PV^\gamma &= \text{constant} \end{aligned} \quad (11)$$

が得られる。ここで、積分公式

$$\int \frac{1}{x} dx = \log_e x + \text{constant} \quad (12)$$

を用いた。

2. 参考：理想気体の物質量が n モルの場合

理想気体 n モルについては、理想気体の絶対温度を T とすると、気体定数を R として次のような関係が成立する。

$$PV = nRT \quad (\text{状態方程式}) \quad (13)$$

$$C_p - C_v = R \quad (\text{マイヤーの法則}). \quad (14)$$

理想気体の内部エネルギー U は物質量が n モルの場合

$$U = nC_v T + \text{constant} \quad (15)$$

と表されるので、その微小変化について

$$dU = nC_v dT \quad (16)$$

が成り立つ。また、断熱変化の場合に、熱力学第一法則を適用すると

$$dU = -PdV \quad (17)$$

が成立する。(気体が外界にする力学的な仕事が PdV となること、外界が気体にする仕事が $-PdV$ となること注意する。)

ここで、式(13)において、それぞれの物理量が微小変化する場合を考えると

$$(P + dP)(V + dV) = nR(T + dT) \quad (18)$$

が成立する。式(18)を式(13)を代入し、2次の微小量は高次の微小量として無視できると考えると、

$$PdV + VdP = nRdT \quad (19)$$

が得られる。式 (16), (17) を (19) に代入し、さらに (14) を用いると

$$\begin{aligned} PdV + VdP &= n(C_p - C_v) \frac{(-)PdV}{nC_v} \\ &= -\frac{(C_p - C_v)}{C_v} PdV \\ &= -(\gamma - 1)PdV \end{aligned} \tag{20}$$

が得られる。これを整理して

$$\gamma PdV + VdP = 0 \tag{21}$$

が得られる。さらに、式 (21) の両辺を PV で割ると

$$\gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = 0 \tag{22}$$

となる。ここで、式 (22) をそれぞれの変数で積分すると

$$\begin{aligned} \gamma \log_e V + \log_e P &= \text{constant} \\ \rightarrow PV^\gamma &= \text{constant} \end{aligned} \tag{23}$$

のように、 n モルの場合も 1 モルの場合と同じ結果 (同じ形の関係式) が得られる。