

理想気体の断熱変化

断熱過程では熱力学の第一基礎式 $dU = \delta Q - \delta W$ において $\delta Q = 0$ であるから, $dU = -\delta W$ であって, $c_v dT = -\delta W$ となる. 仕事 δW が容積仕事であれば,

$$c_v dT + p dV = 0$$

状態式 $pV = mRT, pv = RT$ から, $p = RT/v$ を加えて,

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = 0 \quad (1)$$

あるいは, 断熱可逆変化は等エントロピー変化であるというところから始めて, 理想気体のエントロピーの式で,

$$ds = c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = 0$$

として式 (1) を出してもよい.

状態式の対数微分形は,

$$\frac{dp}{p} + \frac{dv}{v} = \frac{dT}{T}$$

また, $c_v = \frac{1}{\kappa - 1} R$ なので,

$$\frac{dp}{p} + \kappa \frac{dv}{v} = 0 \quad (2)$$

これが理想気体における断熱可逆変化の関係式である.

ここで仮に比熱比 $\kappa \equiv c_p/c_v$ を一定として積分すれば

$$pv^\kappa = \text{const.} \quad (\text{Poisson の式})$$

が得られる. $pV^\kappa = \text{const.}$ でも差し支えない. すなわち「比熱一定を仮定した狭義の理想気体」の等エントロピー変化でなら,

$$p_1 v_1^\kappa = p_2 v_2^\kappa = \text{const.}, \quad p_1 V_1^\kappa = p_2 V_2^\kappa = \text{const.}$$

が成り立つ. もちろんこれを

$$Tv^{\kappa-1} = \text{const.}, TV^{\kappa-1} = \text{const.} \text{ あるいは } Tp^{\kappa/\kappa-1} = \text{const.}, \frac{T}{p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = \text{const.}$$

のように書いても同じ意味である。

この関係は例えば次のようにも書ける,

$$\frac{T_A}{T_B} = \left(\frac{V_B}{V_A}\right)^{\kappa-1}$$

理想気体では $\kappa-1$ は正である。A→B で圧縮され、 $V_B < V_A$ となれば $T_B > T_A$ となって系の温度が上がる。系になされた仕事が熱エネルギー (この場合は内部エネルギー) に変換されたのである。もちろんその変換過程は可逆的である。膨張操作でなら逆に温度が下がり、系は外部に仕事をする。仕事量については後述する。

広義の理想気体では比熱 c_p, c_v を (比熱比 κ も) 温度の関数であるとして扱わねばならない。比熱は温度のみの関数であり、

$$c_p = a_p + bT + cT^2 + dT^3 + \dots, \quad c_v = a_v + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

$$c_p - c_v = a_p - a_v = R$$

である。いま $\kappa \equiv a_p/a_v$ とおいておく。

$du = \delta q - \delta w$ において $\delta q = 0$ である。 $du + pdv = 0$ であるから、

$$c_v dT + \frac{RT}{v} dv = 0$$

$$c_v \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = \left(a_v + bT + cT^2 + dT^3 + \dots\right) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = 0$$

これを積分し、 $a_v \ln T + bT + cT^2 + dT^3 + \dots + R \ln v = \text{const.}$ から、

$$Tv^{\kappa-1} \exp\left\{\frac{1}{a_v}\left(bT + \frac{c}{2}T^2 + \frac{d}{2}T^3 + \dots\right)\right\} = \text{const.}$$

となって、 $Tv^{\kappa-1}$ という簡単な形でなく、 $\exp\{\dots\}$ が付加された取り扱いにくいものになる。

この広義の理想気体については、断熱変化は、断熱変化過程前後の状態 A (p_1, V_1, T_1), B (p_2, V_2, T_2) に対して下式が当てはまる指数 k を選んで、

$$p_1 v_1^k = p_2 v_2^k = \text{const.} \quad p v^k = \text{const.}$$

とし、この変化過程を規定する指数 k を断熱指数 Adiabatic Index と呼ぶ。

断熱変化過程前後の状態 A (p_1, v_1, T_1), B (p_2, v_2, T_2) に当てはめているだけであるから、状態 A→B の変化過程の途中をも厳密に表現できている保証はないが、そのことは云々しない。もちろん、このとき比熱比 $\kappa \equiv c_p/c_v$ と断熱指数 k とは全く別のものであり、前者が物質の状態量であるのに対して、後者は変化の指数である。このことはポリトロープ変化 $p v^n = \text{const.}$ を考えて n をポリトロープ指数というのと同じで、断熱指数 k はポリトロープ指数 n の特殊な場合に相当する。

狭義の理想気体は広義の理想気体の特別な場合であるが、比熱一定という仮定はこれだけ大きなことなのである。比熱一定の、狭義の理想気体の場合にのみ断熱指数 k は比熱比 $\kappa \equiv c_p/c_v$ に厳密に等しく、物質が何であるかを表現している比熱比 $\kappa \equiv c_p/c_v$ と変化を表している指数 $n = \kappa$ とを区別しなくてもよいという特殊化、簡便化をもたらしている。

断熱変化であるから外部から得る熱量は 0 である。理想気体が外部になす仕事は、閉じた系では、

$$\text{質量 } m \text{ kg について } W = m \cdot \int_{v_1}^{v_2} p dv, \text{ 単位質量でなら } w = \int_{v_1}^{v_2} p dv$$

比熱一定の狭義の理想気体ではこれは、

$$\begin{aligned} w &= \int_{v_1}^{v_2} p dv = p_1 v_1^\kappa \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^\kappa} = p_1 v_1^\kappa \frac{1}{1-\kappa} (v_2^{1-\kappa} - v_1^{1-\kappa}) = \frac{p_1 v_1}{\kappa-1} \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right] \\ &= \frac{1}{\kappa-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{R}{\kappa-1} (T_1 - T_2) = c_v (T_1 - T_2) = u_1 - u_2 \end{aligned}$$

開いた系、流動系では

$$\text{質量流量 } \dot{m} \text{ kg/s について } W_t = -\dot{m} \cdot \int_{p_1}^{p_2} v dp,$$

単位質量流量 i kg/s でなら $w_t = -\int_{p_1}^{p_2} v dp$

比熱一定の狭義の理想気体でならこれは,

$$w_t = -\int_{p_1}^{p_2} v dp = \frac{\kappa}{\kappa - 1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \kappa \cdot w$$

である.