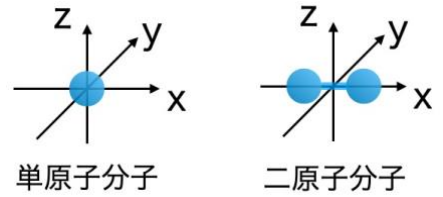


○ モル比熱

単原子分子は、内部エネルギーが $\frac{3}{2}nRT$ と表すことができましたが、二原子分子は回転のエネルギーも持っているため、単原子分子よりも内部エネルギーは大きくなり、 $\frac{5}{2}nRT$ となります。このようにある気体が単原子分子かわからない場合には、以下の定積モル比熱 C_v という定数を使って、内部エネルギー $U = nC_vT$ と表します（内部エネルギーの変化は $\Delta U = nC_v\Delta T$ ）。モル比熱というものを見てみましょう。



単原子分子

二原子分子

・ 比熱について

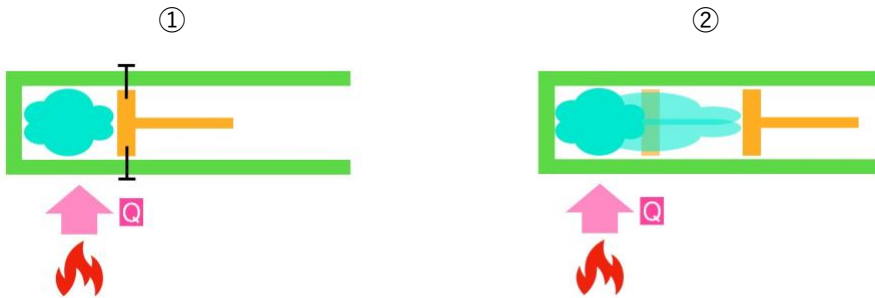
比熱（比熱容量） c の定義式を思い出すと（ 1 g ）の物質の温度を（ 1 K ）上昇させるのに必要な熱量[J]でしたね。式で表すと、

$$c = \frac{Q}{m\Delta T} [J/(g \cdot K)] \quad Q = mc\Delta T$$

気体を扱うには質量 g よりも、物質量 mol のほうが便利ですよね。そこでモル比熱（モル比熱容量） C を（ 1 mol ）の気体を（ 1 K ）上昇させるのに必要な熱量と決めます。式で表すと、

$$C = \frac{Q}{n\Delta T} [J/(\text{mol} \cdot K)] \quad Q = nC\Delta T$$

なおモル比熱 C は比熱とは異なっている点があります。例えば同じ気体でも、「①体積を一定に保ってそこに熱量 Q を与えるとき（定積）」と、「②ピストンを動ける状態にして同じ熱量 Q を与えたとき（定圧）」では、明らかに気体の温度上昇は異なります。



（ ① ）の場合のほうが温度上昇は大きい。

よって、暖まりにくい（ ② ）のほうがモル比熱は大きくなるわけです。そこでモル比熱は、定積変化と定圧変化の2種類のモル比熱、定積モル比熱と定圧モル比熱があります。

①定積モル比熱

よくわからない $n[\text{mol}]$ の気体について、その気体をまずは体積を一定に保ったまま、ある熱量 $Q[\text{J}]$ を加えたときの温度変化 $\Delta T[\text{K}]$ を調べます。モル比熱の定義から定積モル比熱は、 $Q =$

($nC_v\Delta T$) です。また熱力学第一法則より、 $Q = (\Delta U + 0)$ なので、内部エネルギーについて定積モル比熱を使って表すと、

$$\Delta U = Q = nC_v\Delta T$$

となります。単原子分子の場合、 $\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$ と比較すると、定積モル比熱は $C_v = \frac{3}{2}R \approx 12.5[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ です。そのため単原子分子か二原子分子かわからない気体について、ある量 $n[\text{mol}]$ を閉じ込めて熱量 $Q[\text{J}]$ を与えて、温度上昇 $\Delta T[\text{K}]$ を調べて C_v を求めると、気体の種類について判別することができます。

②定圧モル比熱

次に、①と同じ $n[\text{mol}]$ の気体について、その気体の圧力を一定に保ったまま、ある熱量 $Q[\text{J}]$ を加えたときの温度変化 $\Delta T[\text{K}]$ を調べます。モル比熱の定義から定圧モル比熱は、 $Q = (nC_p\Delta T)$ です。また熱力学第一法則より、

$$Q = (\Delta U + W)$$

内部エネルギーは定積モル比熱 C_v をすでに①で調べているので、 $\Delta U = nC_v\Delta T$ と表すことができます。また気体のする仕事 W は定圧変化なので ($P\Delta V$)、これは状態方程式を使うと ($nR\Delta T$) です。よって、

$$Q = (nC_v\Delta T + nR\Delta T) = (n(C_v + R)\Delta T)$$

定積モル比熱に当たる部分は定義式 ($Q = nC_p\Delta T$) と比べると、

$$C_p = (C_v + R)$$

となります (これをマイヤーの関係といいます)。

単原子分子の場合、 C_p は ($\frac{5}{2}R$) $= 20.8[\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$ です。

参考 断熱変化とポアソンの式($PV^\gamma = \text{一定}$)の導出 (大学の内容)

断熱変化において

$$0 = \Delta U + W$$

また Δ が微小量だとすると (右図)、

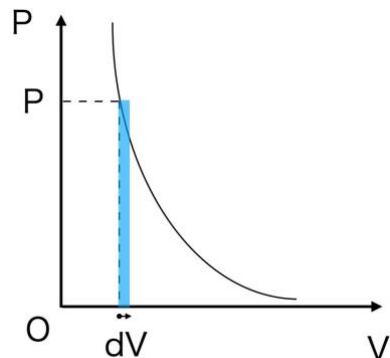
$$0 = dU + PdV$$

$$nC_v dT = -PdV$$

ここで、状態方程式 $PV = nRT$ を使って左辺を nRT 辺を PV で割ると、

$$\frac{C_v}{R} \frac{dT}{T} = -\frac{dV}{V} \rightarrow \frac{1}{T} dT = -\frac{R}{C_v} \frac{1}{V} dV$$

変数分離型なので、両辺を積分すると、



で、右

$$\int \frac{1}{T} dT = -\frac{R}{C_v} \int \frac{1}{V} dV$$

$$\log T = -\frac{R}{C_v} \log V + C \quad \rightarrow \quad \log T + \frac{R}{C_v} \log V = C \quad \rightarrow \quad \log T \cdot V^{\frac{R}{C_v}} = C$$

C は積分定数だから、

$$T \cdot V^{\frac{R}{C_v}} = \text{一定 (定数)}$$

ここで $C_v + R = C_p$ なので、 $R = C_p - C_v$ を入れると、

$$T \cdot V^{\frac{C_p - C_v}{C_v}} = \text{一定} \quad \rightarrow \quad T \cdot V^{\frac{C_p}{C_v} - 1} = \text{一定} \quad \textcircled{1}$$

となります。また $PV = nRT$ より、 $T = \frac{PV}{nR}$ なので、

$$\frac{PV}{nR} V^{\frac{C_p}{C_v} - 1} = \text{一定}$$

$$PV^{\frac{C_p}{C_v}} = \text{一定}' \quad \textcircled{2}$$

となります。 $\frac{C_p}{C_v}$ を比熱比といい γ をつかって①や②の関係式を表すと、

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad PV^\gamma = \text{一定}$$

となります。これをポアソンの式といいます。等温変化のときに $PV = \text{一定}$ が使えるのと同様に、断熱変化の場合には $PV^\gamma = \text{一定}$ がつかえます。この式を使う場合は、多くの場合問題文にあらかじめ書かれています。ちなみに単原子分子の場合の比熱比は 1.67 です。