

導出シリーズ 第68回 気体のモル比熱の公式を導く！

気体の変化における公式には、モル比熱という物理量がある。「1モルの気体の温度を1 K 上げるのに必要な熱量(1モル当たりの熱容量)」を「モル比熱」という。

モル比熱には、気体を変化させる条件により、体積一定で変化させたときのモル比熱を「定積モル比熱」、圧力一定で変化させたときのモル比熱を「定圧モル比熱」という。

熱容量(Capacity)、体積(Volume)、圧力(Pressure)から頭文字を取って、定積モル比熱を C_V 、定圧モル比熱を C_P と表す。

理想気体の場合、それぞれのモル比熱は、単原子分子では $C_V = \frac{3}{2}R$ 、 $C_P = \frac{5}{2}R$ (ただし、 R は気体定数)、2原子分子では $C_V = \frac{5}{2}R$ 、 $C_P = \frac{7}{2}R$ となる。

単原子分子、2原子分子のどちらの場合にも共に、 $C_P = C_V + R$ の関係が成立している。今回は、この関係を導出してみることにしよう。

【まず最初に】

最初に、 n モルの理想気体の状態を P 、 V 、 T とする。使用する公式は、もちろん、理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ …①、熱力学の第一法則 $\Delta U = Q + W$ …②、内部エネルギーの公式より $\Delta U = nC_V \Delta T$ …③ の3つである。

最初の状態 P 、 V 、 T から、 Q_V の熱を気体に加えて温度を1度上げるとする。

【体積一定のとき】

体積一定の条件で温度1度上げたときの圧力を $P + \Delta P$ とする。このとき、体積変化がないので気体が外部から受けた仕事はゼロである。よって、熱力学第一法則より $\Delta U = Q_V$ である。内部エネルギーの公式 $\Delta U = nC_V \Delta T$ より、内部エネルギーの増加は $\Delta U = nC_V$ …④、外部から受け取った熱量は $Q_V = nC_V$ となる。これは導出というより、定義そのものだ。

【圧力一定のとき】

圧力一定の条件で温度1度上げたとき、受け取った熱量 Q_P 、体積が V から $V + \Delta V$ になったとする。

理想気体の状態方程式より、 $PV = nRT$ 、 $P(V + \Delta V) = nR(T + 1)$ の2式が成立する。辺々引き算すると $P \Delta V = nR$ …⑤ の関係式が得られる。

このとき、気体が外部から受けた仕事は $W = -P \Delta V$ であるので、⑤より、気体が外部から受けた仕事の量は $W = -nR$ と表すことができる。

熱力学第一法則 $\Delta U = Q + W$ より、 $\Delta U = Q_P - nR$ が成立するので、 $Q_P = \Delta U + nR$ である。④を代入して $Q_P = nC_V + nR$ が得られる。

圧力一定で1モルの気体の温度を1度上げるのに必要な熱量を C_P とするのだから、

$C_P = \frac{Q_P}{n}$ である。よって、定圧モル比熱は $C_P = C_V + R$ のように表すことが出来るのである。