

9. モル比熱

7章および8章では、単原子分子理想気体の場合に限って話を進めてきたのだが、ここでは、2原子分子理想気体や、多原子分子理想気体の場合はどうなるのかを扱うことにしよう。単原子分子理想気体との違いは、分子そのものの違いであるから、その扱いは6章“気体分子運動論”までさかのぼらねばならない。しかし、前にも述べたように、この本のタイトルは“熱力学編”であるから、なんとか、マクロの扱い方で、2原子分子理想気体や、多原子分子理想気体の場合にも話を拡張したい。そこで、再度、マクロに扱ったときの、エネルギーと温度を結びつける関係である、比熱を持ち出すこととしよう。

モル比熱

さて、2章“熱容量と比熱”で紹介した、比熱とは何であったか。・・・そう、“比熱 c [J/K·kg]”とは、“質量 1 [g] あたりの物質を 1 [K] 上昇させるのに必要な熱量 [J]”のことだった。2章では、まだ気体に限らず、液体や固体も扱っていたので、このような 1 [g] という質量で物体の比熱を考えていたのであるが、気体に限った場合、もっと便利な比熱の考え方をを用いることができる。

気体は、3章で紹介したように、どんな気体であってもその種類によらず、いつでもアボガドロの法則が成り立つのだった。そこで、気体を扱うときには比熱にも、このアボガドロの法則を応用しようということで、 6.02×10^{23} [個] すなわち、1 [mol] あたりの気体を 1 [K] 上昇させるのに必要な熱量 [J] として、比

熱を考えようというわけである。2章の1 [g] あたりで決められた比熱と混乱しないように、1 [mol] あたりで決められた比熱のことは、“**モル比熱** (molar specific heat)” とよぶ。**モル熱** (molar heat) とか**分子熱** (molecular heat) ということもある。文字としては大文字の C を用い、単位は $[\text{J}/\text{K}\cdot\text{mol}]$ である。

モル比熱 (molar specific heat)

ある気体 n [mol] を ΔT [K] (←温度差なので Δt [°C] でも同じ) だけ上昇させるのに必要な熱量 ΔQ [J] は、

$$\Delta Q = nC\Delta T \quad \dots\dots\textcircled{1}$$

↓
モル比熱 C [J/K·mol]

気体 1 [mol] あたりを 1 [K] だけ上昇させるのに必要な熱量 [J]
(=気体 1 [mol] あたりの熱容量)

定積モル比熱

それでは、モル比熱を用いて、**定積変化**を考えることにしよう。定積変化とは、

気体の体積を一定のまま変化させる変化のことであった。今、図9-1のように、 n [mol] の理想気体に外から ΔQ の熱量を与えて、変化させた場合を考える。

8章で学んだように、定積変化なので $\Delta V = 0$ であるから、気体が外へする仕事も $W = 0$ であった。

よって、熱力学第1法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) より、

$$\Delta Q = \Delta U$$

という関係になる。

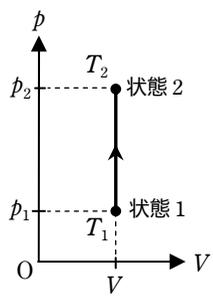
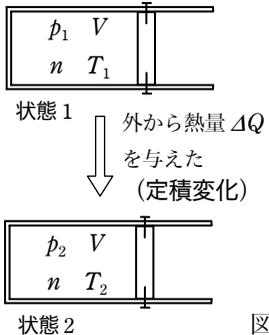


図9-1

9. モル比熱

ここで、モル比熱 C を用いてあらわすと、①式より、

$$\Delta Q = nC\Delta T = \Delta U \quad \dots\dots②$$

となる。ただ、この場合のモル比熱は、定積変化におけるモル比熱なので、“定積モル比熱 (molar specific heat at constant volume)” または “定容モル比熱” とよぶことにし、体積 V が一定の場合という意味で、 C の右下に添字 “ V ” をかき、“ C_V ” と表記することにする。すなわち、②式は、定積モル比熱 C_V を用いて、

$$\Delta Q = nC_V\Delta T = \Delta U \quad \dots\dots②'$$

とかくことになる。②' 式の意味は、“理想気体の内部エネルギーの変化 ΔU が、温度の変化 ΔT に比例しており、その比例定数が 1 [mol] あたり定積モル比熱 C_V [J/K·mol] である” ということだ。

ところで、もし、この理想気体が単原子分子理想気体であったなら、

$$\Delta Q = \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T \quad \dots\dots③$$

となるので、②' 式と③式を比較すると、

$$\Delta Q = \Delta U = nC_V\Delta T = \frac{3}{2}nR\Delta T$$
$$\text{すなわち、} C_V = \frac{3}{2}R$$

の関係があることがわかると思う。

つまり、単原子分子理想気体の場合の定積モル比熱 C_V の値が、

$$C_V = \frac{3}{2}R = \frac{3}{2} \times 8.31 \cong 12.5 \text{ [J/K·mol]} \quad \dots\dots④$$

であるということだ。

定圧モル比熱

次は、定圧変化を考えることにする。定圧変化とは、気体の圧力を一定のままに変化させる変化のことであった。今、図9-2 ように、 n [mol] の理想気体から ΔQ の熱量を与えて、変化させた場合を考える。

8章で学んだように、定圧変化では、気体が外へした仕事 $W = p\Delta V$ で求

められるので、熱力学第 1

法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) より、

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V$$

となるのだった。

ここで、モル比熱 C を用いてあらわすと、①式より、

$$\Delta Q = nC\Delta T = \Delta U + p\Delta V$$

.....⑤

とかけよう。この場合のモ

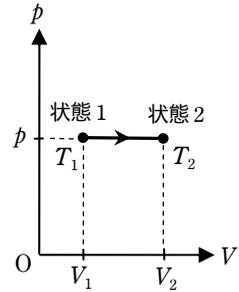
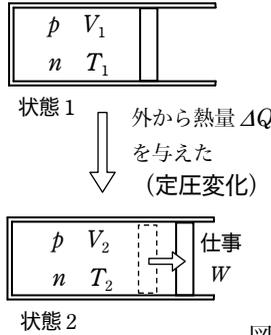


図 9-2

ル比熱は、定圧変化におけるモル比熱なので、“定圧モル比熱 (molar specific heat at constant pressure)” とよぶことにし、圧力 p が一定の場合という意味で、 C の右下に添字 “ p ” をかき、“ C_p ” と表記することにして、定積モル比熱 C_V と区別する。よって⑤式は、定圧モル比熱 C_p を用いて、

$$\Delta Q = nC_p\Delta T = \Delta U + p\Delta V \quad \dots\dots⑤'$$

とかくわけだ。

ところで、今考えている気体は理想気体であるから常に状態方程式、

$$p\Delta V = nR\Delta T$$

が成り立つので、⑤' 式は、

$$\Delta Q = nC_p\Delta T = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + nR\Delta T$$

となる。

ここに、内部エネルギーの変化分 ΔU は、定積モル比熱 C_V を用いてかけるということを意味した②' 式を代入すると、

$$\begin{aligned} \Delta Q &= nC_p\Delta T = nC_V\Delta T + nR\Delta T \\ &= n(C_V + R)\Delta T \end{aligned} \quad \dots\dots⑥$$

となる。⑥式から、定積モル比熱 C_V と定圧モル比熱 C_p の間の関係式である、

$$C_p = C_V + R \quad \dots\dots⑦$$

が導かれる。この⑦式は、“マイヤーの関係 (Mayer's relation)” といい、ドイツの医者で物理学者のマイヤー (Julius Robert von Mayer) が発見した関係式である。

さて、この理想気体が単原子分子理想気体であった場合は、

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V = \frac{3}{2}nR\Delta T + nR\Delta T = \frac{5}{2}nR\Delta T = nC_p\Delta T$$

となるから、 $C_p = \frac{5}{2}R$ の関係があることがわかると思う。

この値は、④式の定積モル比熱 C_V の値を用いて、マイヤーの関係である⑦式からも、

$$C_p = C_V + R = \frac{3}{2}R + R = \left(\frac{3}{2} + 1\right)R = \frac{5}{2}R$$

として同じ結果が得られる。

いずれにせよ、単原子分子理想気体の場合の定圧モル比熱 C_p の値が、

$$C_p = \frac{5}{2}R = \frac{5}{2} \times 8.31 \cong 20.8 \text{ [J/K}\cdot\text{mol]} \quad \dots\dots\text{⑧}$$

というわけだ。

定積モル比熱 と 定圧モル比熱

定積モル比熱 (molar specific heat at constant volume)

定積変化のときのモル比熱のことで、 C_V とかく

定積変化のときは気体は仕事をしない ($W=0$) ので、熱力学第1法則より、

$$\Delta Q = \Delta U = nC_V\Delta T$$

⇒ 気体の内部エネルギーは、いつでも、定積モル比熱 C_V を用いてかける

単原子分子理想気体のときは、 $C_V = \frac{3}{2}R$ である

定圧モル比熱 (molar specific heat at constant pressure)

定圧変化のときのモル比熱のことで、 C_p とかく

単原子分子理想気体のときは、 $C_p = \frac{5}{2}R$ である

マイヤーの関係 (Mayer's relation)

定積モル比熱 C_V と定圧モル比熱 C_p の間には、次のような関係がある

$$C_p = C_V + R$$

自由度とモル比熱

単原子分子理想気体の定積モル比熱 $C_V = \frac{3}{2}R$ は、③式からわかるように、内部エネルギーの変化より求められた。内部エネルギーとは、気体分子がもつ運動エネルギーのことだった。そこで、6章“気体分子運動論”を少しだけ思い出してみることにしよう。

気体分子運動論で、気体分子1個あたりの平均運動エネルギー $\bar{\epsilon}$ を、

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}m \overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T \quad \dots\dots\textcircled{9}$$

とあらわしたのを思い出してほしいのだ。

こうあらわしたのは、“分子運動を平均すると、 x 方向、 y 方向、 z 方向の3方向に同じように運動している”として扱ったため、 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$ となるから、

$$\frac{1}{2}m \overline{v_x^2} = \frac{1}{2}m \overline{v_y^2} = \frac{1}{2}m \overline{v_z^2} = \frac{1}{2}k_B T \quad \dots\dots\textcircled{10}$$

である。⑩式の意味するところは、“分子の運動エネルギーは平均すると、 x 方向、 y 方向、 z 方向の3方向に等しく分配されている（エネルギー等分配則）”ということだけでなく、

“ x 方向、 y 方向、 z 方向の3方向に、 $\frac{1}{2}k_B T$ [J] ずつ分配されている”

ともいえるのだ！

ここで、自由度 (degree of freedom) f というものを考えることにしよう。物理学では、その物体の配置を決めるのに必要な座標軸の数のことを、自由度という。たとえば、単原子分子理想気体のように並進運動だけをするような物体の配置を決めるのに必要な座標軸の数は、 x 軸、 y 軸、 z 軸の3本である。要は、 x 、 y 、 z の3つのみの座標情報があれば、空間上の1箇所の位置が決まりかつ、物体の向き（単原子分子には向きは無い）も決まるということである。

再度⑨式を見てほしい。⑩式で確認したように、エネルギーは、 x 、 y 、 z の3つ

9. モル比熱

の方向に $\frac{1}{2}k_B T$ ずつ等しく分配されていたのだった。・・・もうお気づきだろう。

この3 というのは、**自由度のこと**なのだ！！ すなわち、単原子分子理想気体の平均運動エネルギーは、自由度 $f=3$ の場合であり、

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{2}k_B T \times f \quad \dots\dots\textcircled{11}$$

となっているのだ。また、 $\textcircled{11}$ 式は次のようにもよめる。“等分配されたエネルギーは、**1つの自由度あたり $\frac{1}{2}k_B T$ である!**”

すると、定積モル比熱 C_V は、定積変化のときのモル比熱であったので、

$$\Delta Q = \Delta U = nN_A \Delta \bar{\epsilon} = nN_A \frac{f}{2} k_B \Delta T = nN_A \frac{f}{2} \left(\frac{R}{N_A} \right) \Delta T = n \frac{f}{2} R \Delta T = n C_V \Delta T$$

だから、

$$C_V = \frac{f}{2} R \quad \dots\dots\textcircled{12}$$

となる。単原子分子理想気体の場合は $f=3$ なので、 $\textcircled{12}$ 式より、 $C_V = \frac{3}{2}R$ になるわけだ。さらに**マイヤーの関係**から、定圧モル比熱 C_p も求められる。

つまり、2原子分子理想気体や多原子分子理想気体の定積モル比熱 C_V や定圧モル比熱 C_p を知るには、その自由度 f を知ればよいということになるわけだ。

2 原子分子理想気体のモル比熱

それでは、2原子分子理想気体の自由度 f を考えることにしよう。He, Ne, Ar などの単原子分子とは違い、 H_2, N_2, O_2 などの2原子分子の運動は、**分子の重心の並進運動** (x, y, z 方向: 単原子分子に同じ) の

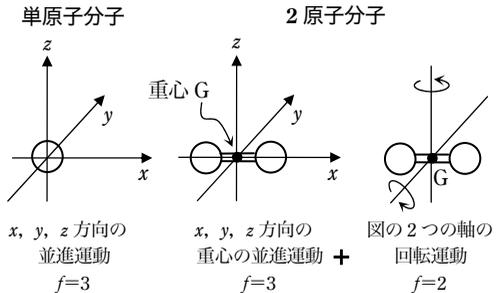


図9-3

ほかに、原子同士を結ぶ軸に垂直な 2 つの軸のまわりの回転運動も考える必要がある。わかりやすく、図 9-3 にかいてみたので参考にしてほしい。

つまり、2 原子分子理想気体では、重心の並進運動の 3 つの自由度 ($f=3$) に、回転運動の自由度が 2 つ ($f=2$) 加わるため、自由度が $f=5$ となるのだ ($f=3$ (並進) + 2 (回転) = 5)。

すると、⑪式のところで述べているように、等分配されたエネルギーは、1 つの自由度あたり $\frac{1}{2}k_B T$ であるから、2 原子分子理想気体の平均運動エネルギー $\bar{\epsilon}$ は、 $\bar{\epsilon} = \frac{5}{2}k_B T$ となり、定積モル比熱 C_V は、⑫式より、 $C_V = \frac{5}{2}R$ 、定圧モル比熱 C_p は、⑦式のマイヤーの関係より、 $C_p = C_V + R = \frac{5}{2}R + R = \frac{7}{2}R$ となる。

多原子分子理想気体のモル比熱

それでは、多原子分子の場合、その自由度はどうなるのだろうか。2 原子分子での回転運動が平面での回転運動 ($f=2$) であるため、3 原子分子以上の多原子分子では立体としての回転運動を考える必要が出てくることはわかるだろう。つまり、回転運動についても 3 つの軸が必要になるということで、結局、3 原子分子以上の多原子分子での回転運動の自由度は $f=3$ となるのだ。

以上により、3 原子分子以上の多原子分子理想気体の自由度は $f=6$ となる ($f=3$ (並進) + 3 (回転) = 6)。よって、3 原子分子以上の多原子分子理想気体の平均運動エネルギー $\bar{\epsilon}$ は、 $\bar{\epsilon} = \frac{6}{2}k_B T$ となり、定積モル比熱 C_V は、⑫式より、 $C_V = \frac{6}{2}R$ 、定圧モル比熱 C_p は、⑦式のマイヤーの関係より、 $C_p = \frac{8}{2}R$ となる。

比熱比

熱力学では、定圧モル比熱 C_p が定積モル比熱 C_V の何倍であるかという比を考

えることが多い。これを“比熱比 (heat capacity ratio または adiabatic index)”といい、ギリシア文字の“ γ (ガンマ: gamma)”を用いてかく。つまり、

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} \quad \dots\dots\textcircled{13}$$

というわけだ。ちなみに、この“ γ ”は、多くの人が間違っただかき方をしている。

正しくは、図9-4のように、右上からかきはじめ、若干のループを残す。左上からかいたり、ループが無いと“ r (小文字のアルール)”に、ループが大きすぎると“ α ”や“ ϑ ”や“ σ ”といった別の記号に間違えやすい。下手でもいいので、少なくともかき順くらいは守ろうぜ!

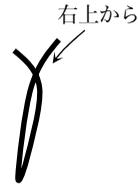


図9-4

単原子分子理想気体の場合だと、

$$C_v = \frac{3}{2}R, \quad C_p = \frac{5}{2}R \quad \text{なので,} \quad \gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3} = 1.666\dots \equiv 1.67$$

となるわけだ。また、比熱比 γ は“比”なので単位はないことに注意しよう。

実在気体と理想気体のずれ

さて、ここまでは、単原子分子の気体にしても、2原子分子の気体にしても、3原子分子以上の気体にしても、全て理想気体としての扱い方による、定積モル比熱 C_v 、定圧モル比熱 C_p 、比熱比 γ であった。では、実際の実在気体であると、大きくいままでの話からずれが生じるのであろうか？ 次のページの表9-1 (齊藤晴男ほか「高等学校 物理II 改訂版 教授資料」啓林館による)を見ていただきたい。15 [°C]における気体の定積モル比熱 C_v 、定圧モル比熱 C_p 、マイヤーの関係から求めた R の値、比熱比 γ の順でかかれている。理想気体と比較していただきたい。ちなみに、2原子分子理想気体および3原子分子以上の多原子分子は、

$$\text{2原子分子理想気体} \quad C_v = 5/2R \equiv 20.8, \quad C_p = 7/2R \equiv 29.1, \quad \gamma = C_p/C_v \equiv 1.40$$

$$\text{多原子分子理想気体} \quad C_v = 6/2R \equiv 24.9, \quad C_p = 8/2R \equiv 33.2, \quad \gamma = C_p/C_v \equiv 1.33$$

種類	気体	C_V [J/K·mol]	C_p [J/K·mol]	$R=C_p-C_V$	$\gamma=C_p/C_V$
単原子分子	ヘリウム He	12.5	20.8	8.3	1.66
	アルゴン Ar	12.5	20.9	8.4	1.67
2原子分子	水素 H ₂	20.4	28.7	8.3	1.41
	一酸化炭素 CO	20.8	29.1	8.3	1.40
	塩化水素 HCl	21.0	29.6	8.6	1.41
3原子分子	硫化水素 H ₂ S	26.9	36.1	9.2	1.34
	二酸化硫黄 SO ₂	32.3	40.7	8.4	1.26
多原子分子	メタン CH ₄	27.0	35.5	8.4	1.31
	アセチレン C ₂ H ₂	33.1	41.7	8.6	1.26

表9-1 15 [°C] における実測値

15 [°C] においては、実在気体と理想気体のずれは、思ったほど大きくないのではなかろうか。よって、これまで扱ってきた、理想気体としての気体の考え方は、あながちいい加減で役に立たないような話ではないということだ。むしろ、15 [°C] という室温近辺の気体には、近似値として十分に通用するのである。

比熱比と断熱変化

さて、比熱比 $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$ であるが、なぜ、物理学で用いることが多いのか。そのひとつに、断熱変化との関係があげられよう。

断熱変化とは、8章でも見たように、“外部との熱のやり取りなしの状態での変化のこと”であった。つまり、熱力学第1法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) において、気体の吸収熱量 $\Delta Q = 0$ のときである。

実は、8章で扱ったときには触れなかったのだが、断熱変化の p - V 図と比熱比 γ には次に紹介する関係があるのだ。図9-5の断熱変化(断熱膨張の場合)の右側にかかれた p - V 図に着目してほしい。それは、反比例ではないこのグラフが、

9. モル比熱

$$pV^\gamma = \text{一定} \quad \text{or} \quad pV^\gamma = \text{Const.} \quad \dots\dots\text{⑭}$$

という関係になっているのである！ ⑭式は“ p が V^γ に反比例する”，すなわち，

$$p \propto \frac{1}{V^\gamma}$$

の関係にあるとも言い換えられる。

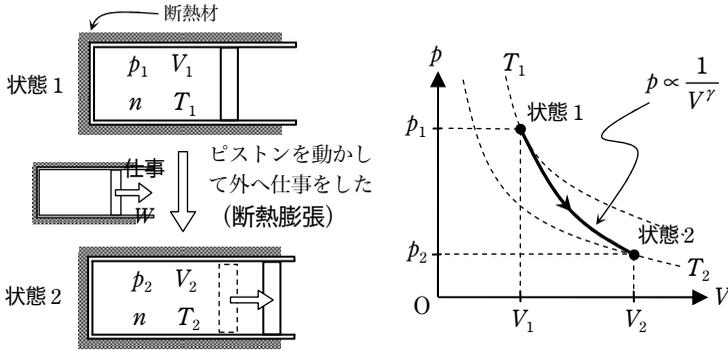


図 9-5

この⑭式の関係をも、**ポアソンの法則** (Poisson's law) という。これは、フランスの数学者で物理学者の**ポアソン** (Siméon Denis Poisson) が、1823年の論文「ガスと蒸気の熱について」の中で導いた関係式であるからだ。

さらに、この気体が理想気体であるので、理想気体の状態方程式 ($pV = nRT$) を、 $p = \frac{1}{V}nRT$ と変形して⑭式に代入すると、

$$\frac{1}{V}nRT \times V^\gamma = \text{一定}$$

$$nRTV^{\gamma-1} = \text{一定}$$

ここで、 n も R も定数だから、結局、

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定} \quad \text{or} \quad TV^{\gamma-1} = \text{Const.}$$

の関係も導ける。

さらに、理想気体の状態方程式を、 $V = \frac{1}{p}nRT$ と変形して⑭式に代入すると、

$$\frac{T}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{一定} \quad \text{or} \quad \frac{T}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{Const.}$$

の関係も導ける。

単原子分子理想気体であるならば、 $C_V = \frac{3}{2}R$ で、 $C_p = \frac{5}{2}R$ であるから、比熱比

は、 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\frac{5}{2}R}{\frac{3}{2}R} = \frac{5}{3}$ である。よって、 p - V 図上の断熱変化の曲線は、

$$pV^{\frac{5}{3}} = \text{一定}$$

となるわけだ。

ここで、ポアソンについて紹介しておこう。ポアソンは、数学の分野では、定積分や微分法定式論、ポアソン分布として名前も残っている確率論の研究などがあり、物理学においても、ポアソン方程式というポテンシャルの考え方や、弾性についての研究へのポアソン比の導入と、その名前の残った業績が非常に多くある人物である。しかし、彼の研究の多くは、独創的なものではなく、先人の研究結果の再考察や、明晰化、そこからより進んだ研究をした、といった類のものが多かったため、「ポアソンは天才ではなかった」といった評価がなされる場合が多い。ちなみに、関係ないかもしれないのだが、“poisson” は、フランス語で“魚”のことである。

断熱変化 と ポアソンの法則 (Poisson's law)

断熱変化における理想気体の圧力 p と体積 V の関係は、比熱比 $\gamma = C_p/C_V$ を用いて、

$$pV^\gamma = \text{一定}$$

となる (ポアソンの法則)。

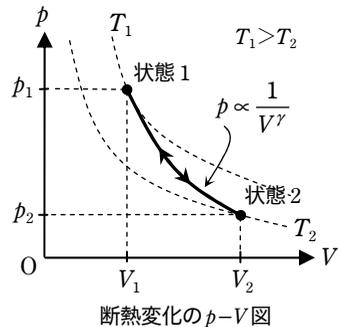
また、絶対温度 T と体積 V の関係は、

$$TV^{\gamma-1} = \text{一定}$$

であり、圧力 p と絶対温度 T の関係は、

$$\frac{T}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{一定}$$

となる。いずれも、ポアソンの法則と理想気体の状態方程式から導出される。



問題

図 9-6 は、多原子分子からなる理想気体 1 [mol] の状態を $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ と $A \rightarrow B \rightarrow D \rightarrow A$ の 2 つの経路に沿って変化させたときの気体の圧力 p と体積 V との関係を示したものである。ここで、 $B \rightarrow C$ は等温変化、 $B \rightarrow D$ は断熱変化である。状態 A における気体の圧力、体積および温度をそれぞれ p_0 , V_0 , T_0 とする。また、気体

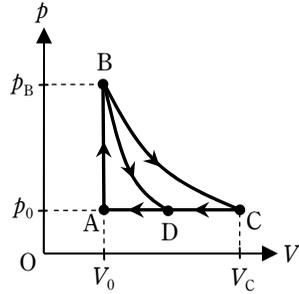


図 9-6

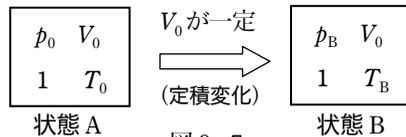
定数を R , この気体の定積モル比熱を C_v , 定圧モル比熱を C_p とする。 $A \rightarrow B$ の変化において外部から与えられた熱量を Q とし、次の問いに答えよ。(芝浦工大改)

- (1) 状態 B における圧力 p_B を、 p_0 と、 C_v , V_0 , Q , R を用いてあらわせ。
- (2) 状態 C における体積 V_C を、 V_0 と、 C_v , p_0 , Q , R を用いてあらわせ。
- (3) 状態 D の温度 T_D を、 T_0 と、 C_v , C_p , p_0 , V_0 , Q , R を用いてあらわせ。

では、定積モル比熱 C_v と、定圧モル比熱 C_p を用いる問題に挑戦してみよう。いつものように、まずは自分で絵をかいて考えてほしい。

(1) 状態 B の圧力 p_B を求めるために、 $A \rightarrow B$ の変化に注目することにしよう。 $A \rightarrow B$ の変化は、同じ体積 V_0 のままでの変化であるから、これは定積変化である。“ひと目でわかる気体状態ボックス”で確認しておく、図 9-7 のようになる。

ここで、状態 B の温度がわからないため、 T_B とおいた。



それぞれの状態ボックスで、理想気体の状態方程式が成り立つので、それ

をかいておこう。(この問題では $n=1$ [mol] である点に注意！)

状態 A : $p_0 V_0 = RT_0$ ⑮

状態 B : $p_B V_0 = RT_B$ ⑯

次に、 $A \rightarrow B$ の変化が定積変化なので、熱力学第 1 法則 ($\Delta Q = \Delta U + W$) において、 $W=0$ であったから、 $\Delta Q = \Delta U$ であり、問題文から、この変化で吸収した

熱量が Q であるとわかるので、

$$\Delta Q = Q = \Delta U$$

となる。

一方、内部エネルギーの増加分 ΔU は、定積モル比熱 C_V を用いてかけるので、

$$Q = \Delta U = C_V \Delta T = C_V (T_B - T_0) \quad \dots\dots\dots ⑰$$

である。

⑰式に、⑮式および⑯式を代入して、

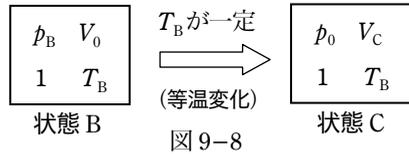
$$Q = C_V (T_B - T_0) = C_V \left(\frac{p_B V_0}{R} - \frac{p_0 V_0}{R} \right) = C_V \frac{V_0}{R} (p_B - p_0)$$

両辺 $\times \frac{1}{C_V} \frac{R}{V_0}$ をすると、

$$\frac{QR}{C_V V_0} = p_B - p_0 \quad \therefore p_B = p_0 + \frac{QR}{C_V V_0} \quad \dots\dots\dots ⑱$$

(2) 次は、状態 C の体積 V_C を求めるために、B→C の変化に注目することにしよう。問題文にあるように、この変化は等温変化である。ぜひ、“ひと目でわかる気体状態ボックス” を自分でかいて、その変化の様子を確認してほしい。図 9-8 のようになるはずだ。

等温変化なので、“ターボ・ピーシー” の“ターボ” すなわち“ $T-B$ ”のボイルの法則 ($pV=一定$) が成り立つことを利用するのがよいだろう。



状態 B と状態 C について、ボイルの法則を適用すると、

$$p_B V_0 = p_0 V_C$$

$$\therefore V_C = \frac{p_B}{p_0} V_0$$

となる。この式の p_B に⑱式を代入すれば、 V_C が求まる。

$$V_C = \frac{1}{p_0} \left(p_0 + \frac{QR}{C_V V_0} \right) V_0 = \frac{p_0}{p_0} V_0 + \frac{QR}{C_V p_0 V_0} V_0 = V_0 + \frac{QR}{C_V p_0}$$

(3) 最後は、状態 D の温度 T_D を求めよう。そのために、問題文から断熱変化とわかっている B→D の変化に注目したい。“ひと目でわかる気体状態ボックス”

9. モル比熱

は、図9-9のようになるはずだ。

状態 D の体積がわからないので、 V_D としてある。断熱変化では図9-9を見ればわかるように、圧力も体積も温度も変化するため、非常に扱いにくいのであった。

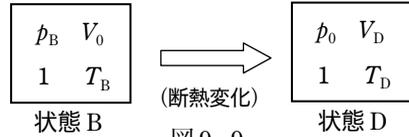


図9-9

そこで、理想気体の断熱変化では、比熱比 $\gamma = C_p/C_V$ を用いて、“ $pV^\gamma = \text{一定}$ ” となるポアソンの法則が成り立つことをここでは利用することにしよう。

状態 B と状態 D について、ポアソンの法則を適用すると、

$$\begin{aligned}
 p_B V_0^\gamma &= p_0 V_D^\gamma \\
 \frac{p_B}{p_0} V_0^\gamma &= V_D^\gamma \\
 \therefore V_D &= \left(\frac{p_B}{p_0} V_0^\gamma \right)^{1/\gamma} = \left(\frac{p_B}{p_0} \right)^{1/\gamma} V_0 \quad \dots\dots \textcircled{19}
 \end{aligned}$$

となる。

また、状態 D での理想気体の状態方程式は、状態ボックスを見ながら、

$$p_0 V_D = RT_D \quad \dots\dots \textcircled{20}$$

である。

①9式に、②0式と①8式を代入すると、

$$\begin{aligned}
 \frac{RT_D}{p_0} &= V_0 \left[\frac{1}{p_0} \left(p_0 + \frac{QR}{C_V V_0} \right) \right]^{1/\gamma} = V_0 \left(1 + \frac{QR}{C_V p_0 V_0} \right)^{1/\gamma} \\
 \therefore T_D &= \frac{p_0 V_0}{R} \left(1 + \frac{QR}{C_V p_0 V_0} \right)^{1/\gamma}
 \end{aligned}$$

この T_D に、状態 A の理想気体の状態方程式である①5式を代入し、比熱比 $\gamma = C_p/C_V$ を代入すると、

$$T_D = T_0 \left(1 + \frac{QR}{C_V p_0 V_0} \right)^{1/\gamma} = \underline{\underline{T_0 \left(1 + \frac{QR}{C_V p_0 V_0} \right)^{C_V/C_p}}}$$

と求められる。

断熱変化と単振動

ここで、面白い問題をひとつ紹介しよう。断熱変化が力学編の17章“単振動”と結びつくという問題だ。さて、どのように結びつくのか？

問題

図 9-10 のように水平な床に垂直に固定されたシリンダに、断面積 S [m²]、質量 m [kg] のなめらかに動くことのできるピストンがはまって静止している。シリンダの内部には理想気体が閉じ込められており、このときの理想気体の圧力は p [Pa]、ピストンの高さは h [m] であった。

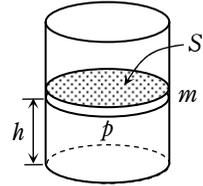


図 9-10

また、シリンダおよびピストンは断熱容器である。この後、ピストンをわずかな距離 d [m] だけ持ち上げて静かに離すとピストンは上下に微小振動を始めた。この理想気体の比熱比を γ とし、次の設問に答えよ。(大阪市立大改)

- (1) ピストンが高さ $h+x$ [m] になったときの気体の圧力 p_x を求めよ。ただし、 $|x| \ll 1$ のとき、 $(1+x)^\alpha \cong 1+\alpha x$ の近似が成り立つものとせよ。
- (2) ピストンの微小振動の周期 T を求めよ。
- (3) ピストンの微小振動で最大の速さとなる位置と、その速さ v_{\max} を求めよ。

いつものように、まずは、自分で絵をかいてから取り組んでほしい。とくに (1) は、絵をかくことで状況がよくわかるだろう。

(1) ピストンをわずかに持ち上げ、その後、高さが $h+x$ [m] になったときの絵をかいてみよう。図 9-11 のようになるはずだ。はじめと比較することで、

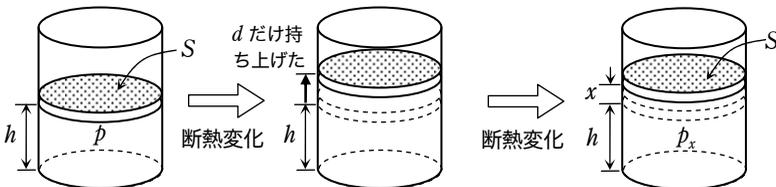


図 9-11

どのように変化したのかがよくわかると思う。はじめの状態からピストンをわずかに d [m] だけ上に持ち上げ、その後、静かに離れた後、ちょうどピストンの高さが $h+x$ [m] になったときの理想気体の圧力 p_x [Pa] を求めるわけだ。問題文にあるように、このピストンとシリンダは断熱容器なので、この理想気体の変化は外部との熱のやりとりが無い断熱変化として考えねばならない。

断熱変化において、理想気体の圧力と体積のあいだには、⑭式のポアソンの法則が成り立つのだから、この場合は、ピストンの高さ h のときと $h+x$ のときで、

$$p(Sh)^\gamma = p_x[S(h+x)]^\gamma$$

の関係がある。よって、求める p_x は、

$$p_x = p \frac{(Sh)^\gamma}{[S(h+x)]^\gamma} = p \frac{S^\gamma h^\gamma}{S^\gamma (h+x)^\gamma} = p \left(\frac{h}{h+x} \right)^\gamma$$

となる。さてここで、近似式を用いるために、次のように変形しよう。

$$p_x = p \left(\frac{1}{1 + \frac{x}{h}} \right)^\gamma = p \left(1 + \frac{x}{h} \right)^{-\gamma}$$

今、ピストンのはじめの高さ h に比べて x は大変小さいので、 $\frac{x}{h} \ll 1$ である。

ちなみに、“ \ll ”とは“大変小さい”という意味に用いられる数学の不等号記号である。すると、条件を満たすので近似式に代入できて、 p_x は次のようになる。

$$p_x = p \left(1 + \frac{x}{h} \right)^{-\gamma} \cong p \left[1 + (-\gamma) \cdot \frac{x}{h} \right] = \underline{p \left(1 - \gamma \frac{x}{h} \right)} \text{ [Pa]}$$

この結果は、わずかではあるが、 $p_x < p$ を示している点に注意しておこう。

(2) ピストンは上下の微小振動をしたとあるが、何をかくそう、この振動現象こそが力学編で扱った、あの“単振動”なのだ。

さて、まずは、単振動の振動中心を求めることにしよう。それはどの位置であったか？・・・パッと言えない人は力学編で確認してほしいのだが、振動中心は、力のつりあうところであった。よって、はじめにピストンが静止している高さ h の位置となる。そこを振動中心 O として、鉛直上向きに x 軸の正の向きとし

て軸をとり、この単振動を理解していくことにしたい。図 9-12 のように軸を決めるわけだ。

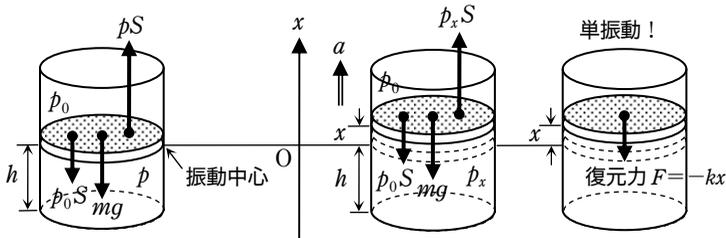


図 9-12

大気圧を p_0 とすると、振動中心での力のつりあいにより、

$$pS = mg + p_0S \quad \dots\dots ①$$

が成り立つ。

さて、 $h+x$ の位置での運動方程式は、その加速度を a とする（図 9-12 中の 2 重矢印の向きに正とした）と、

$$ma = p_x S - mg - p_0 S = p_x S - (mg + p_0 S)$$

ここで、①式および、(1) の結果を代入すると、

$$ma = p_x S - pS \equiv p \left(1 - \gamma \frac{x}{h} \right) S - pS = -\gamma \frac{pS}{h} x \equiv -kx \quad \dots\dots ②$$

となる。よく見ていただきたい。“復元力定数 k (←聖史造語だった)” を、 $k \equiv \gamma \frac{pS}{h}$ とおけば、②式は、**単振動の式そのもの ($F = -kx$) になっているのだ!** よって、このピストンの上下の微小振動は、図 9-12 の右側にかいたような、振動中心 O を中心とした単振動となることがわかった。

この単振動の周期 T は、単振動の周期の公式より、

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}} = 2\pi \sqrt{\frac{m}{\gamma \frac{pS}{h}}} = 2\pi \sqrt{\frac{mh}{\gamma pS}} \quad [\text{s}]$$

(3) 単振動現象においてその速さが最大になるのは、振動中心の位置である。よって、ピストンの微小振動で最大の速さとなる位置は、高さ h の位置 (はじ

めにピストンが静止していた位置) だ。

また、その瞬間の速さ v_{\max} は、力学的エネルギー保存則を用いて求められる。

図9-13のように、手を静かに離す、わずかな距離 d [m] の上昇分が、振動中心からの最大振幅となるから、

手を離す瞬間と、振動中心を通過する瞬間での力学的エネルギー保存するので、

$$\frac{1}{2}kd^2 = \frac{1}{2}mv_{\max}^2$$

となる。これに、復元力定数 k を代入すれば、

$$v_{\max} = d\sqrt{\frac{k}{m}} = d\sqrt{\frac{\gamma \frac{\rho S}{h}}{m}} = d\sqrt{\frac{\gamma \rho S}{mh}} \text{ [m/s]}$$

と求められる。

断熱変化と単振動の結びつくこの問題、ここまでしっかりと積み重ねてきている方ならば、大いにお楽しみいただけたのではないだろうか？ また、はじめにわずかな距離 d [m] だけピストンを押し込んで静かに手を離してもまったく同じ単振動となる。軸を逆向きの鉛直下向きにとり、運動方程式を立てれば求まるはずなので、余力があればぜひとも挑戦してみてください。

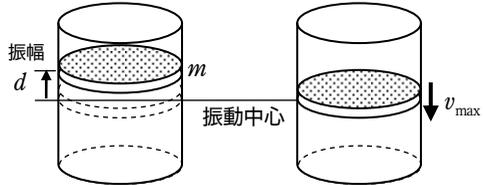


図9-13