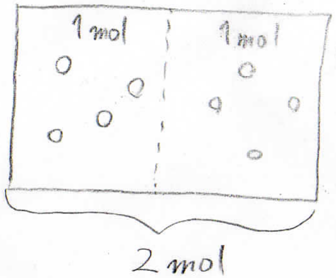
定積、定圧熱容量

☆ 熱容量、示強性と示量性

単位温度分だけ温度を上昇させるのに必要な熱量 $C \equiv \frac{đq}{dT}$

熱容量：物質量 n に比例→示量性
U, V など

モル熱容量（分子熱）：1molあたりの熱容量
n に比例しない→示強性
p, T, V_m など



全体を1つの系としたときの状態 (p, V, T) とする

その半分、1molの系では

$$\left(\underset{\text{示強性}}{p},\ \underset{\text{示量性}}{\frac{V}{2}},\ \underset{\text{示強性}}{T} \right)$$

☆ C_V と C_p の関係

$$H = U + pV$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

以下、U は V, T を変数とする二変数関数 $U(V, T)$ とする

$U(V, T)$ の全微分 dU

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}_{C_V} dT$$

圧力一定下で U を T で偏微分

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + C_V \underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_p}_{1}$$

定圧熱容量 C_p

$$dH = d(U + pV) = dU + pdV + Vdp$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\underbrace{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_p}_{0}$$

$$= C_V + \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

理想気体のとき、U は T のみの関数→$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

$pV = nRT$ が成立→$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p}$

$$C_p - C_V = (p + 0) \cdot \frac{nR}{p}$$

$$\boxed{C_p - C_V = nR}$$

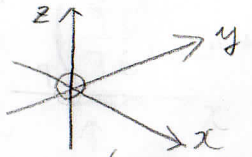
Mayer（マイヤー）の関係式

☆ 二原子分子の熱容量

等分配則

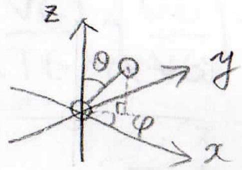
$$U = \frac{1}{2} nRT \times (\text{自由度})$$

並進



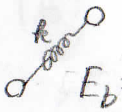
(x, y, z)
3つ

回転



(θ, φ)
2つ

振動

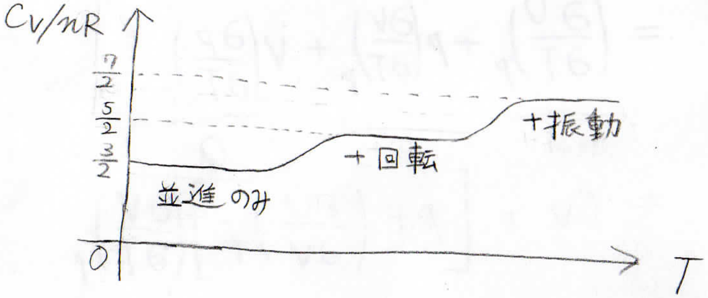


運動　ポテンシャル

$$E_b = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kr^2$$
$$= \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

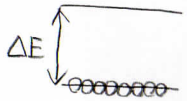
(n) 1つ （振動は自由度1つにつき、nRTが割り当てられる）

電子状態を考慮しない場合



ボルツマン分布

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{RT}\right)$$



低温では自由度に数えられない

Mayerの式 $C_p - C_v = nR$ より

- 並進のみ → $C_v = \frac{3}{2}nR$, $C_p = \frac{5}{2}nR$
- 並進+回転 → $C_v = \frac{5}{2}nR$, $C_p = \frac{7}{2}nR$
- 並進+回転+振動 → $C_v = \frac{7}{2}nR$, $C_p = \frac{9}{2}nR$