

気体分子の回転自由度と比熱

気体分子のエネルギーはおもに、電子エネルギー、振動エネルギー、回転エネルギー、並進エネルギーの 4 種類のエネルギーの総和である。このうち、電子エネルギーと振動エネルギーについては、室温より低い温度では、励起状態にある分子の割合がボルツマン分布から考えて無視できるほど小さい。一方、回転エネルギーと並進エネルギーについてはエネルギー準位の間隔が狭く、室温において多くの分子が励起状態にあり、ボルツマン分布が成立している。その場合は等分配則が適用できて、回転運動および並進運動に 1 自由度あたり $(1/2)k_B T$ だけのエネルギーが割り振られる。

並進運動については、分子の重心が x, y, z の 3 方向に移動できるので自由度は 3。回転運動についても、重心を通る独立な回転軸が 3 軸あるので自由度は 3。しかし、直線分子だけは回転自由度が 1 つ少ない 2 である。これは、3 つの回転軸のうち、分子軸周りの回転運動の慣性モーメントがゼロに近いためにエネルギー準位の間隔が非常に大きくなり、ボルツマン分布が成立しなくなることによる（振動自由度の 1 つに移行する）。

分子内自由度とボルツマン分布に基づくエネルギー等分配則について、気体分子の定圧モル比熱に注目してまとめると、単原子気体では、回転運動がないので並進運動の 3 自由度だけであり、先の通り、

$$C_p = \frac{5}{2} R = 20.786 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

直線分子では、回転の自由度 2 が加わるので、

$$C_p = \frac{5}{2} R + \frac{2}{2} R = \frac{7}{2} R = 29.100 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

非直線分子では、回転自由度 3 が加わるので、

$$C_p = \frac{5}{2} R + \frac{3}{2} R = 4R = 33.257 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

表 6.1 で確認できるように、実在気体の定圧モル比熱の実測値は、十分稀薄な気体の場合、理想気体について予想される気体の比熱にほぼ一致する。しかし、3 原子分子以上の直線分子などが振動数の低い変角振動をもつ場合には、振動自由度についてのエネルギー分布も考慮する必要があり、気体の比熱は理想気体で予想される値よりも大きくなる。

表 6.1 標準状態[†]における気体の標準定圧モル比熱 C_p° ($\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

単原子気体	水素原子	H	20.784
	ヘリウム	He	20.786
	酸素原子	O	21.912
2 原子分子	水素分子	H ₂	28.824
	酸素分子	O ₂	29.355
	塩素分子	Cl ₂	29.12
3 原子分子	水蒸気	H ₂ O	33.577
4 原子分子	アンモニア	NH ₃	35.06
5 原子分子	メタン	CH ₄	35.309

[†] 標準状態 = 298.15 K, 1.013×10^5 Pa