

1.1.3 均分原理 — 参考

均分原理 (エネルギー等分配則) は、古典統計力学¹⁾ のから導出される。統計力学的な導出は、専門の教科書に譲る。ここでは、(1) 圧力に関する考察から均分原理が導かれること、(2) 気体の熱容量の実験値が、均分原理によく一致していることを示しておく。

(1) 完全気体の圧力に関する考察

ここでは、完全気体の「圧力」に関する考察から、分子の並進 (飛行) エネルギーに関して均分原理が成立することを示してみることにする。(ただし、化学熱力学Bの講義で扱う範囲以外の、高校物理の知識を若干必要とする)

今、各辺の長さが l_x, l_y, l_z の直方体中に温度 T 、圧力 p で完全気体が封入されているとする。気体の圧力は、直方体の各壁に衝突する分子が、壁に与える運動量によって維持されている。 z 軸に垂直で z の正の方向にある壁への衝突を考えると、質量 m 、速度の z 成分 v_z の分子は、弾性衝突によって運動量の z 成分を $+mv_z$ から $-mv_z$ に変化し、 z 軸に垂直な壁に運動量 $2mv_z$ を与える。

1つの分子が z 軸に垂直な一方の壁に衝突する頻度は $\frac{v_z}{2l_z}$ である。全分子数は完全気体の状態方程式から、 $\frac{N_A p V}{RT}$ である。 z 軸に垂直な壁の面積は $l_x l_y$ なので、単位時間に単位断面に与えられる運動量は、($V = l_x l_y l_z$ の関係を使うと)

$$2mv_z \frac{v_z}{2l_z} \frac{N_A p V}{RT} \frac{1}{l_x l_y} = mv_z^2 \frac{N_A}{RT} p$$

これが圧力 p と一致しなければならないので、

$$mv_z^2 = \frac{RT}{N_A}$$

でなければならない。すなわち、(ボルツマン定数 $k = R / N_A$ を使うと)

$$\frac{1}{2} mv_z^2 = \frac{1}{2} \frac{R}{N_A} T = \frac{1}{2} kT$$

となる。全く同じ議論が、速度の x, y 成分についても成立することはいうまでもない。

(2) 気体の定圧熱容量の実験値

ここでは、気体のモル定圧熱容量の均分原理からの理論値と実験値を比較してみる。単原子気体・直線分子気体では、実験値は均分原理と非常によく一致している。

気体のモル定圧熱容量 (298.15 K における値, 単位: $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

	単原子気体	直線分子気体	非直線分子気体
均分原理:	$2.5 R = 20.786$	$3.5 R = 29.101$	$4 R = 33.258$
実験値:	He: 20.786	H ₂ : 28.824	H ₂ O: 33.58
	Ne: 20.786	N ₂ : 29.125	NH ₃ : 35.06
	Ar: 20.786	CO: 29.14	CH ₄ : 35.31
	Kr: 20.786	HCl: 29.12	
	Xe: 20.786	O ₂ : 29.355	

¹⁾ 統計力学は、分子のミクロな運動 (並進・回転・振動など) から熱力学に明確な根拠を与えるものである。歴史的には量子力学以前に発展したため、分子の運動が古典力学に従うことを前提にして発展した。今日の統計力学では必要に応じて量子力学に従って議論が進められるが、区別を明確にするため、古典力学に基づくものを「古典統計力学」と呼ぶ。分子の並進運動・回転運動については「古典近似」がよく成立するため、多くの場合、古典統計力学の結果がそのまま用いられる。分子振動については、一般に古典近似は成立しない。