### 1.3.2-ap 均分原理 (エネルギー等分配則) ― 補足

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。統計力学的な明確な証明は、統計力学の教科書に譲る。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との比較、を示す。

#### (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、熱力学 B の受講生には申し訳ないが、高校物理で扱う力学の基本的な理解は必要である)

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 $\dfrac{v_z}{2l_z}$ である。全分子数は完全気体の状態方程式から、$\dfrac{N_\mathrm{A}pV}{RT}$ 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積に与えられる運動量は、($V = l_x l_y l_z$ の関係を使うと)

$$2mv_z \frac{v_z}{2l_z}\frac{N_\mathrm{A}pV}{RT}\frac{1}{l_x l_y} = mv_z^2 \frac{N_\mathrm{A}}{RT} p$$

これが圧力 $p$ と一致しなければならないので、

$$mv_z^2 = \frac{RT}{N_\mathrm{A}}$$

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

$$\frac{1}{2}mv_z^2 = \frac{1}{2}\frac{R}{N_\mathrm{A}}T = \frac{1}{2}kT$$

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: J K$^{-1}$ 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 | $H_2O$: | 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、統計力学といえば、当然量子力学に従って議論が進められるが、これと区別するために、初期の統計力学を「古典統計力学」と呼ぶ。量子力学に従った場合でも、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、その結果は古典統計力学と同じである。分子振動については、古典近似は成立しない。