

§ 気体分子の速度分布則 gas-mol-distribution080113b.tex

1 マックスウエルの速度分布側

マックスウエル (James Clerk Maxwell, 1859 年、イギリス) は熱的なつりあい状態にある気体の分子集団に対して、確率の考え方を導入して、ひとつの法則を導いた。容器の中に気体が入っているとすると、その気体を構成する莫大な個数の分子は互いに衝突 (散乱) したり、容器の壁と衝突したりして、絶えず速度を変化させながら運動している。しかし、気体が熱平衡状態にあれば、分子全体の速度分布は変化しないと仮定する。すなわち、ある速度範囲で運動している分子の数 (相対的な割合) は定まっていると仮定する。また、この割合は (絶対) 温度 T に依存して決まっていると考える (速度分布則)。

このとき、分子総数 N 個のうち、速度の x 成分が $((v_x, v_x + dv_x))$ の間にある確率は v_x の関数 $f(v_x)$ を用いて $f(v_x)dv_x$ に比例するとする。分子の運動方向は x, y, z 方向で差がない (等方性が成立する) と考えると、速度ベクトルが $(v, v + dv)$, または速度の x, y, z 成分が $((v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z))$ の間にある確率は

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z)dv_xdv_ydv_z \quad (1)$$

に比例する。そして、速度分布の等方性を考えると、

$$f(v_x)f(v_y)f(v_z) = F(v^2) \quad (2)$$

と表すことができる。ここで、分子の速さ $v (= \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2})$ とその 2 乗の関数 $F(v^2)$ を用いた。関係式 (2) が成立するための必要十分条件は $f(v_i) = Ae^{-\lambda v_i^2}$ ($i = x, y, z$; A, λ は正の定数) と表されることである。

(証明): 分子間の衝突が完全弾性的であると、運動エネルギーは保存されるので、速さの 2 乗 v^2 も一定となる。式 (2) の両辺の対数を考え、全微分をとると

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)}dv_x + \frac{f'(v_y)}{f(v_y)}dv_y + \frac{f'(v_z)}{f(v_z)}dv_z = 0, \quad [f'(v_x) \equiv \frac{df(v_x)}{dv_x}] \quad (3)$$

が得られる。同様に、 $v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = v^2$ の両辺の微分 (全微分) をとると、

$$v_xdv_x + v_ydv_y + v_zdv_z = 0 \quad (4)$$

が得られる。ここで、右辺の計算で、速さ v が一定であることを用いた。さらに、式 (3) + $2\lambda \times$ 式 (4) を考えると

$$\left[\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + 2\lambda v_x \right] dv_x + \left[\frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + 2\lambda v_y \right] dv_y + \left[\frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + 2\lambda v_z \right] dv_z = 0 \quad (5)$$

が得られる。ここで、恒等式 (4) において、微分 dv_x, dv_y, dv_z は大きさが無限小であること以外には任意なので、その前の係数がゼロでなければならない。従って

$$\frac{f'(v_x)}{f(v_x)} + 2\lambda v_x = \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} + 2\lambda v_y = \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} + 2\lambda v_z = 0 \quad (6)$$

が成立する。従って、次のように、 λ は v_x, v_y, v_z には依存しない定数となる。

$$\lambda = -\frac{1}{2v_x} \frac{f'(v_x)}{f(v_x)} = -\frac{1}{2v_y} \frac{f'(v_y)}{f(v_y)} = -\frac{1}{2v_z} \frac{f'(v_z)}{f(v_z)} \quad (7)$$

式 (6) の両辺を積分すると

$$\begin{aligned} \log f(v_i) &= -\lambda v_i^2 \quad (i = x, y, z) \\ \rightarrow f(v_i) &= A e^{-\lambda v_i^2} \quad (A: \text{積分定数}) \end{aligned} \quad (8)$$

確率は有限の値でなければならないので、 $\lambda > 0$ 。ゆえに、

$$\begin{aligned} F(v^2) &= A^3 \exp(-\lambda[v_x^2 - \lambda[v_y^2 - \lambda[v_z^2 \\ &= A^3 \exp(-\lambda v^2). \end{aligned} \quad (9)$$

全分子数を N とすれば、速度成分が $((v_x, v_x + dv_x), (v_y, v_y + dv_y), (v_z, v_z + dv_z))$ の間にある分子の数 dN は

$$dN = N \cdot (A e^{-\lambda v_x^2} dv_x) \cdot (A e^{-\lambda v_y^2} dv_y) \cdot (A e^{-\lambda v_z^2} dv_z) \quad (10)$$

と表すことができる。定数 A, λ は以下のようにして決める。まず、速度の x 成分が $(v_x, v_x + dv_x)$ の値をとる確率が $A e^{-\lambda v_x^2} dv_x$ であり、 x 方向の速度成分については、 $-\infty$ から ∞ までの間を取りうるので、確率の和が 1 であることから

$$\begin{aligned} 1 &= \int_{-\infty}^{+\infty} A e^{-\lambda v_x^2} dv_x \\ &= 2A \int_0^{\infty} e^{-\lambda v_x^2} dv_x \\ &= A \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \left(\text{公式} \int_0^{\infty} x^{2n} \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} \cdot a^n} \times \sqrt{\frac{\pi}{a}} \text{を用いる} \right) \\ \rightarrow A &= \sqrt{\frac{\lambda}{\pi}}. \end{aligned} \quad (11)$$

次に、 m を分子 1 個の質量とすると、分子の運動エネルギーの平均値が

$$\frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} kT \quad (12)$$

と表されることと、速度分布の等方性を用いて

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{kT}{m} \quad (13)$$

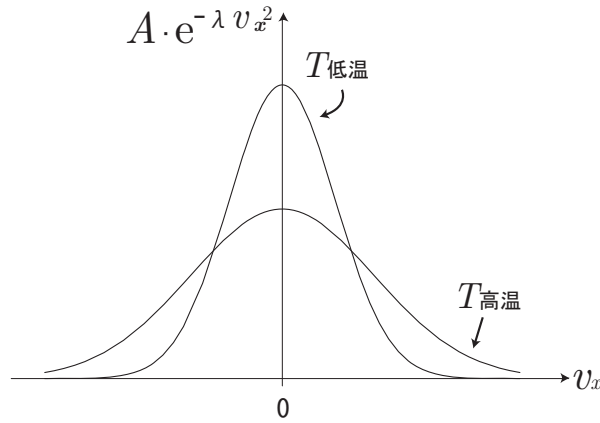
が得られる。式(13)の右辺を次のように、計算すると

$$\begin{aligned}
 \langle v_x^2 \rangle &= \int_{-\infty}^{+\infty} v_x^2 \cdot A e^{-\lambda v_x^2} dv_x \\
 &= 2A \int_0^{+\infty} v_x^2 \cdot e^{-\lambda v_x^2} dv_x \\
 &= 2A \frac{1}{4\lambda} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \\
 \rightarrow \langle v_x^2 \rangle &= \frac{1}{2\lambda}.
 \end{aligned} \tag{14}$$

式(11),(13),(14)を用いて

$$\lambda = \frac{m}{2kT}, \quad A = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \tag{15}$$

が得られる。速度の x 成分の分布関数 $Ae^{-\lambda v_x^2}$ を次のグラフに示す。このグラフが



ら、高温のときは低温のときに比べて、速度の大きい分子の割合が多くなることが分かる。また、分子は左右の向きを区別しないので、グラフが左右対称になる。

2 速さの分布則

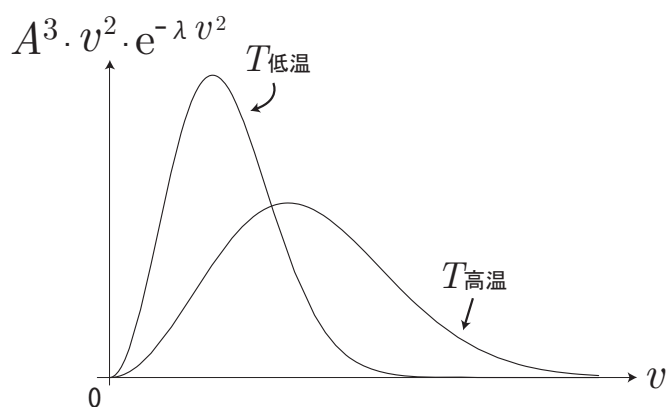
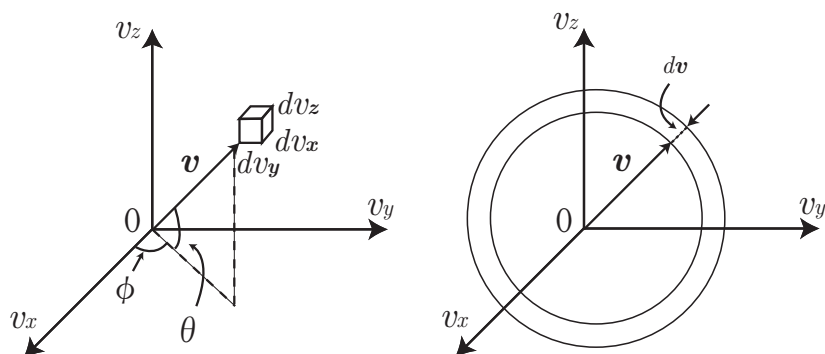
速度分布が等方的である場合、速度空間における体積要素 $dv_x dv_y dv_z$ は

$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv \quad (\text{ただし、} v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) \tag{1}$$

と表すことができる。従って、速度ベクトルが $(v, v + dv)$ 間にある分子の数 dN は

$$\begin{aligned}
 dN &= N \cdot A^3 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot dv_x dv_y dv_z \\
 &= N \cdot A^3 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot 4\pi v^2 dv
 \end{aligned} \tag{2}$$

となる。ここで、 $A^3 v^2 e^{-\lambda v^2}$ の温度依存性を質量を固定してグラフに示すと、となり、高温のときは低温のときに比べて、速さの大きい分子の割合が多くなる。



3 速度分布則、速さの分布則の使い方

平均の速さ: $\langle v \rangle$ 、平均自乗速さ: v_{rms} 、最大確率速さ: v_{mp} という物理量を考える。一般に、変数 x について分布関数 $P(x)$ が与えられていると、 x の関数で表される量 $Q(x)$ の平均値 $\langle Q \rangle$ は次式で定義される。

$$\langle Q \rangle \equiv \frac{\int_{all\ x} Q(x)P(x)dx}{\int_{all\ x} P(x)dx}. \quad (1)$$

特に、分布関数 $P(x)$ が規格化されていれば、[すなわち、 $\int P(x)dx = 1$]

$$\langle Q \rangle = \int Q(x)P(x)dx \quad (2)$$

となる。例えば、速度分布則の場合: $\{x \rightarrow v_x, P(x) \rightarrow A \cdot e^{-\lambda v_x^2}\}$

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx &\Rightarrow A \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda v_x^2} dv_x \quad \left(\text{ただし、} A \equiv \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}, \lambda \equiv \frac{m}{2kT} \right) \\ &= 2A \int_0^{\infty} e^{-\lambda v_x^2} dv_x \quad \left(\text{公式 } \int_0^{\infty} x^{2n} \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} \cdot a^n} \times \sqrt{\frac{\pi}{a}} \text{ を用いる} \right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 2A \cdot \frac{1}{2^1 \cdot \lambda^0} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = A \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad (\text{ただし、}(2n-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot \dots \cdot (2n-1)) \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \times \sqrt{\frac{\pi \times 2kT}{m}} \\
&= 1 \quad (\text{規格化されている!})
\end{aligned} \tag{3}$$

$$\begin{aligned}
\text{平均速度 } \langle v_x \rangle &\equiv \int_{-\infty}^{\infty} v_x \cdot A \cdot e^{-\lambda v_x^2} dv_x \\
&= \frac{A}{-2\lambda} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d}{dv_x} (e^{-\lambda v_x^2}) dv_x \\
&= \frac{A}{-2\lambda} [e^{-\lambda v_x^2}]_{-\infty}^{\infty} \\
&= 0 \quad (\text{つまり、速度成分の平均値はゼロ；等方性}) \\
&\text{同様に } \langle v_y \rangle, \langle v_z \rangle = 0
\end{aligned}$$

となる。次に、速さの分布則の場合: $\{x \rightarrow v (0 \rightarrow \infty), P(x) \rightarrow A^3 \cdot e^{-\lambda v^2} \cdot 4\pi v^2\}$

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} P(x) dx &\Rightarrow \int_0^{\infty} 4\pi A^3 v^2 e^{-\lambda v^2} dv \\
&= 4\pi A^3 \int_0^{\infty} v^2 e^{-\lambda v^2} dv \quad \left(\text{公式 } \int_0^{\infty} x^{2n} \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} \cdot a^n} \times \sqrt{\frac{\pi}{a}} \text{ を用いる} \right) \\
&= 4\pi A^3 \cdot \frac{1}{2^2 \cdot \lambda^1} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{\pi}{\lambda} \right)^{3/2} \\
&= 1 \quad (\text{規格化されている!})
\end{aligned} \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
\text{平均の速さ } \langle v \rangle &\equiv \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi A^3 v^2 e^{-\lambda v^2} dv \\
&= 4\pi A^3 \int_0^{\infty} v^3 e^{-\lambda v^2} dv \quad \left(\text{公式 } \int_0^{\infty} x^{2n+1} \cdot e^{-ax^2} dx = \frac{n!}{2 \cdot a^{(n+1)}} \text{ を用いる} \right) \\
&= 4\pi A^3 \cdot \frac{1!}{2 \cdot \lambda^2} \\
&= 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \times \frac{1}{2} \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \\
&= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}
\end{aligned} \tag{5}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2} m (\langle v \rangle)^2 = \frac{4}{\pi} kT \tag{6}$$

平均自乗速さ $\langle v^2 \rangle (= \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle)$

$$\begin{aligned}
\langle v^2 \rangle &\equiv \int_0^{\infty} v^2 \cdot 4\pi A^3 v^2 e^{-\lambda v^2} dv \\
&= 4\pi A^3 \int_0^{\infty} v^4 e^{-\lambda v^2} dv \quad (\text{公式より})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= 4\pi A^3 \cdot \frac{1 \cdot 3}{2^{2+1}\lambda^2} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \\
&= \frac{3\pi}{2} \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2kT}{m} \right)^2 \cdot \left(\frac{\pi \cdot 2kT}{m} \right)^{1/2} \\
&= \sqrt{\left(\frac{3\pi}{2} \right)^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^3 \cdot \left(\frac{2kT}{m} \right)^4 \cdot \left(\frac{\pi \cdot 2kT}{m} \right)} \\
&= \frac{3kT}{m} \tag{7}
\end{aligned}$$

$$\rightarrow \frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = 3 \cdot \frac{1}{2}kT \tag{8}$$

{3 : 3 次元 (x, y, z), $\frac{1}{2}kT$: 1 次元 (1 自由度) 当たりの運動エネルギーの大きさ }

平均自乗速さの平方根: v_{rms} (root mean square speed)

$$v_{rms} \equiv \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \tag{9}$$

最大確率速さ: v_{mp} (maximum probability)

$$\begin{aligned}
0 &= \left[\frac{dP(v)}{dv} \right]_{v=v_{mp}} \\
&= 4\pi A^3 \cdot \frac{d}{dv} (v^2 e^{-\lambda v^2}) \Big|_{v=v_{mp}} \\
&= 4\pi A^3 \left[\{2v + v^2(-\lambda \cdot 2v)\} e^{-\lambda v^2} \right]_{v=v_{mp}} \\
&= 4\pi A^3 \left[v(1 - \lambda v^2) e^{-\lambda v^2} \right]_{v=v_{mp}} \\
\Rightarrow v_{mp} &= \frac{1}{\sqrt{\lambda}} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} \tag{10}
\end{aligned}$$

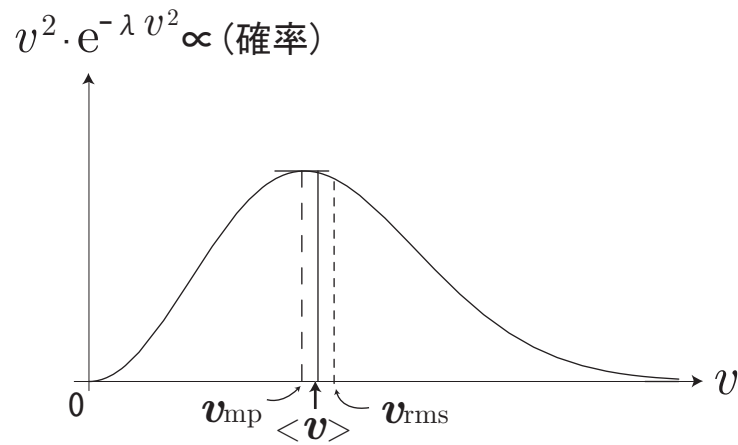
以上より

$$v_{mp} : \langle v \rangle : v_{rms} = \sqrt{2} : \sqrt{\frac{8}{\pi}} : \sqrt{3} = 1 : 1.128 : 1.225 \tag{11}$$

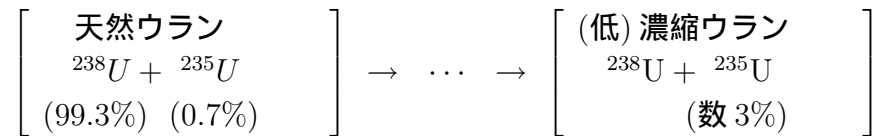
となる。それぞれをグラフに示すと

となる。また $v_{mp}, \langle v \rangle, v_{rms}$ はいずれも $1/\sqrt{m}$ に比例している。すなわち、軽い分子ほど速さは大きくなることを示している。

この性質の応用として、原子力発電のウラン燃料の濃縮を実現する方法のひとつとして、気体拡散法がある。容器中に2種類の気体混合物が存在すると、低分子量の気体分子は、高分子量の気体分子よりも高速で運動する。これは、熱平衡状態においては気体分子の平均の運動エネルギーは等しくなることから分かる。した



がって、低分子量の気体分子と高分子量の気体分子の容器壁との衝突率の比はそれらの濃度の比以上になる。小さい孔を有する拡散隔壁を置くと、低分子量の気体分子は高分子量の気体分子に比べて、その濃度の比以上の壁通過率を示す。したがって、隔壁を通して流れる気体は、低分子量の気体の成分が増加し、隔壁を通らない成分は高分子量の成分に富むようになる。



つまり、隔壁を通すことにより、軽い ${}^{235}\text{U}$ の割合を増加させるのである。