§ 気体分子の速度分布則 filename=gas-mol-distribution060127.TEX

1　速度分布側

ある気体が熱平衡状態になっているとき、無数の分子が様々な速度で運動しているとき、速く運動している分子の数 (割合) は定まっている。また、この割合は (絶対) 温度 T に比例している（速度分布則)。このとき、分子総数 N 個のうち、速度が $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}+d\boldsymbol{v})$ または速度成分が $((v_x, v_x+dv_x), (v_y, v_y+dv_y), (v_z, v_z+dv_z))$ の間にある分子の数 dN は

$$dN = N \cdot A^3 \cdot \mathrm{e}^{-\lambda v^2} \cdot dv_x dv_y dv_z \tag{1}$$

と表すことができる。ただし、定数は

$$\left(\lambda \equiv \tfrac{m}{2kT}, A \equiv \sqrt{\tfrac{\lambda}{\pi}} = \sqrt{\tfrac{m}{2\pi kT}}\right) \tag{2}$$

m : 分子１個の質量, k : ボルツマン定数, T : 絶対温度

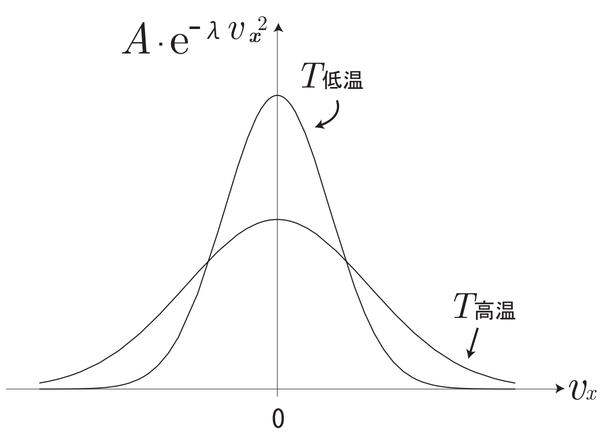
$$v^2 \equiv v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \ (\text{速さの２乗}) \tag{3}$$

と定義される。ここで、速度分布則の物理的意味は

$$A^3 \cdot \mathrm{e}^{-\lambda v^2} \cdot dv_x dv_y dv_z = (A\mathrm{e}^{-\lambda v_x^2} dv_x) \cdot (A\mathrm{e}^{-\lambda v_y^2} dv_y) \cdot (A\mathrm{e}^{-\lambda v_z^2} dv_z) \tag{4}$$

$$A\mathrm{e}^{-\lambda v_x^2} = \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \mathrm{e}^{-mv_x^2/2kT} \propto (\text{存在確率})\ ,\ (y, z \text{成分についても同様}) \tag{5}$$

と書き直すと理解しやすいであろう。式 (5) における温度依存性をグラフに示すと



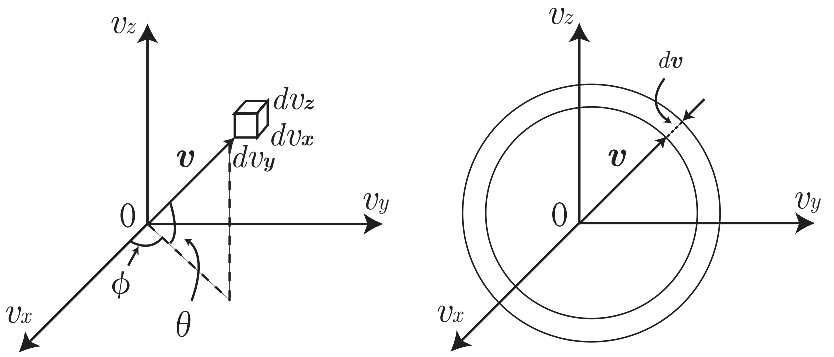
となり、高温のときは低温のときに比べて、速さの大きい分子の割合が多くなることが分かる。

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

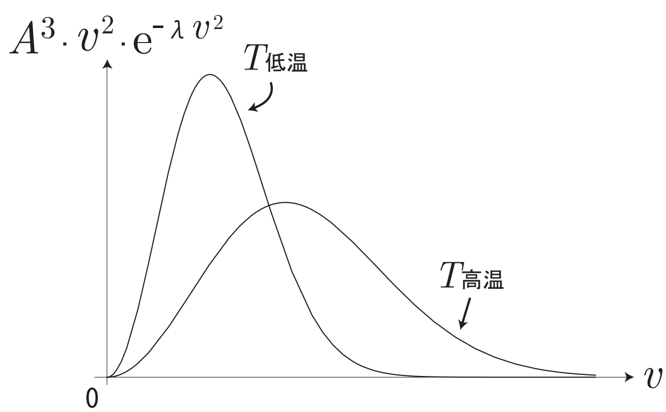
$$dv_x dv_y dv_z = 4\pi v^2 dv \quad (\text{ただし、}v = \sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}) \tag{1}$$

と表すことができる。従って、速度が $(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v})$ 間にある分子の数 dN は



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

となる。ここで、$A^3 v^2 \mathrm{e}^{-\lambda v^2}$ 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:$< v >$、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 $y(x)$ の平均値 $< y >$ は次式で定義される。

$$< y > \equiv \frac{\int_{all\ x} y(x)P(x)dx}{\int_{all\ x} P(x)dx}. \tag{1}$$

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

$$< y > = \int y(x)P(x)dx \tag{2}$$

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

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} P(x)dx &\Rightarrow A\int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\lambda v_x^2} dv_x \quad \left(\text{ただし、}A \equiv \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}, \lambda \equiv \frac{m}{2kT}\right) \\
&= 2A\int_0^{\infty} \mathrm{e}^{-\lambda v_x^2} dv_x \quad \left(\text{公式}\int_0^{\infty} x^{2n} \cdot \mathrm{e}^{-ax^2}dx = \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1} \cdot a^n} \times \sqrt{\frac{\pi}{a}}\text{を用いる}\right) \\
&= 2A \cdot \frac{1}{2^1 \cdot \lambda^0}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} = A \cdot \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \quad (\text{ただし、}(2n-1)!! = 1 \cdot 3 \cdot \cdots \cdot (2n-1)) \\
&= \sqrt{\frac{m}{2\pi kT}} \times \sqrt{\frac{\pi \times 2kT}{m}} \\
&= 1 \quad (\text{規格化されてる!})
\end{aligned} \tag{3}$$

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

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

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

$$\begin{aligned}
\text{平均の速さ} < v > &\equiv \int_0^{\infty} v \cdot 4\pi A^3 v^2 \mathrm{e}^{-\lambda v^2} dv \\
&= 4\pi A^3 \int_0^{\infty} v^3 \mathrm{e}^{-\lambda v^2} dv \quad \left(\text{公式}\int_0^{\infty} x^{2n+1} \cdot \mathrm{e}^{-ax^2}dx = \frac{n!}{2 \cdot a^{(n+1)}}\text{を用いる}\right)
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&= 4\pi A^3 \cdot \frac{1!}{2 \cdot \lambda^2} \\
&= 4\pi \cdot \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \times \frac{1}{2}\left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \\
&= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} && (5) \\
\rightarrow &\quad \frac{1}{2}m(< v >)^2 = \frac{4}{\pi}kT && (6)
\end{aligned}
$$

平均自乗速さ $< v^2 > (< v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 >)$

$$
\begin{aligned}
< v^2 > &\equiv \int_0^\infty v^2 \cdot 4\pi A^3 v^2 \mathrm{e}^{-\lambda v^2} dv \\
&= 4\pi A^3 \int_0^\infty v^4 \mathrm{e}^{-\lambda v^2} dv (\text{公式より}) \\
&= 4\pi A^3 \cdot \frac{1 \cdot 3}{2^{2+1}\lambda^2}\sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \\
&= \frac{3\pi}{2}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^2 \cdot \left(\frac{\pi \cdot 2kT}{m}\right)^{1/2} \\
&= \sqrt{\left(\frac{3\pi}{2}\right)^2 \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3 \cdot \left(\frac{2kT}{m}\right)^4 \cdot \left(\frac{\pi \cdot 2kT}{m}\right)} \\
&= \frac{3kT}{m} && (7) \\
\rightarrow &\quad \frac{1}{2}m(< v^2 >) = 3 \cdot \frac{1}{2}kT && (8)
\end{aligned}
$$

$\{3 : 3$ 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 meen square speed)

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

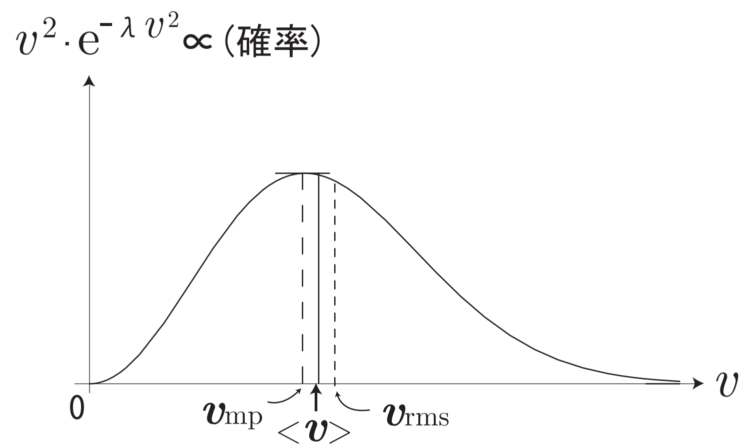
最大確率速さ:v_{mp}(maximaum propability)

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

以上より

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

となる。それぞれをグラフに示すと



となる。また $v_{mp}, < v >, v_{rms}$ 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、原子力発電など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、隔壁を通って流れる気体は、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。

$$\left[\begin{array}{c} \text{天然ウラン} \\ {}^{238}U + \ {}^{235}U \\ (99.3\%) \ \ (0.7\%) \end{array}\right] \rightarrow \ \cdots \ \rightarrow \left[\begin{array}{c} \text{(低) 濃縮ウラン} \\ {}^{238}\mathrm{U} + \ {}^{235}\mathrm{U} \\ \qquad (\text{数}\,3\%) \end{array}\right]$$

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