第2話　気体分子の速度分布

2.1　速度分布則による圧力の計算

体積 V の中に N 個の分子が存在し，速度 $\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v}+d^3\boldsymbol{v}$ の間にある分子の数 $dN(\boldsymbol{v})$ は次式で与えられるとします。

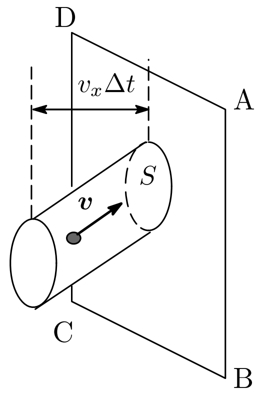
$$dN = Nf(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = Nf(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z \tag{2.1.1}$$

$f(\boldsymbol{v})$ は**マクスウェルの速度分布関数**[1]と呼ばれ，これは速度空間 $(v_x, v_y.v_z)$ における速度 $\boldsymbol{v}$ を持つ分子の分布確率密度を表すので，全速度空間で積分すると 1 になります。

$$\iiint_{-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = \frac{1}{N}\iiint_{-\infty}^{\infty}\frac{dN}{d^3\boldsymbol{v}}d^3\boldsymbol{v} = 1 \tag{2.1.2}$$

なお，$f(\boldsymbol{v})$ は次の第 3 話で具体的に求めますので，ここでは気にしないで先に進みましょう。

さて，この f を使って圧力を再び計算します。壁面 ABCD 上の面積 S に Δt の時間に速度 $\boldsymbol{v}$ で衝突してくる分子の数は，速度 $\boldsymbol{v}$ の方向を向いた高さ $v_x\Delta t$ の円筒の中に含まれる分子の数に等しい。円筒の体積は $Sv_x\Delta t$ で，N 個の分子は容器の体積 V の中に一様に分子が分布しているので円筒内の分子の数は $NSv_x\Delta t/V$ となり，この中で速度 $\boldsymbol{v}$ の分子の数は



$$dN = N\frac{Sv_x\Delta t}{V}f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} \tag{2.1.3}$$

となります。分子が壁に衝突すると，完全弾性衝突を仮定しているので壁は $2mv_x$ の運動量を受けます。壁が受ける単位時間，単位面積当たりの全運動量の変化が圧力 P となるので

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{S\Delta t}\int_{v_x>0} 2mv_x Sv_x\Delta t\frac{N}{V}f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} \\ &= \frac{N}{V}\int_{-\infty}^{\infty}dv_z\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\int_0^{\infty}2mv_x^2 f(\boldsymbol{v})dv_x \end{aligned} \tag{2.1.4}$$

積分範囲で $v_x>0$ としているのは壁に向かう分子だけが衝突を起こすから。この積分を実行するには $f(\boldsymbol{v})$ の具体的な関数形を知る必要がありますが，ここでは関数 $f(\boldsymbol{v})$ の性質を熱平衡状態にある気体分子の運動から考察します。熱平衡状態にあれば，気体分子はあらゆる方向に均等に走っているはずなので，v_x と $-v_x$，v_y と $-v_y$，v_z と $-v_z$ の分布確率密度は同じになると考えられます。したがって $f(\boldsymbol{v})$ は $v_x, v_y.v_z$ の各々についての偶関数で，かつこれらを均等に含むと考えるのが自然でしょう。つまり $f(\boldsymbol{v})$ は速度 $\boldsymbol{v}$ の大きさ $v=|\boldsymbol{v}|$ にのみ依存すると考えられます。

$$\begin{gathered} f(v_x, v_y, v_z) = f(-v_x, v_y, v_z) = f(v_x, -v_y, v_z) = f(v_x, v_y, -v_z) = f(-v_x, -v_y, -v_z) \\ f(\boldsymbol{v}) \equiv f(v) \end{gathered} \tag{2.1.5}$$

[1] f には位置座標 $\boldsymbol{r}$ や時間 t が含まれていないことに注目。速度分布は空間的に等方的でかつ時間的変化はないということですね。

これから (2.1.4) は

$$P = \frac{1}{2}\frac{N}{V}\int_{-\infty}^{\infty}dv_z\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\int_{-\infty}^{\infty}2mv_x^2 f(\boldsymbol{v})dv_x = \frac{mN}{V}\int_{-\infty}^{\infty}v_x^2 f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} \tag{2.1.6}$$

と表せます。気体分子の運動は等方的なので

$$\langle v_x^2\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}v_x^2 f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle = \frac{1}{3}(\langle v_x^2\rangle + \langle v_y^2\rangle + \langle v_z^2\rangle) = \frac{1}{3}\langle \boldsymbol{v}^2\rangle \tag{2.1.7}$$

したがって (2.1.6) は

$$PV = mN\frac{1}{3}\langle \boldsymbol{v}^2\rangle = \frac{2}{3}E, \qquad E = \frac{1}{2}mN\langle v^2\rangle \tag{2.1.8}$$

ここで気体の運動エネルギーと温度の関係を調べるために，熱平衡状態の理想気体に対して成立するボイル・シャルルの法則を利用します。ボイル・シャルルの法則は

$$PV = nRT \qquad (n\text{：モル数}, R\text{：気体定数}, T\text{：温度}) \tag{2.1.9}$$

これを (2.1.8) と較べると

$$E = \frac{3}{2}nRT \tag{2.1.10}$$

これから，気体の持つ全運動エネルギーは温度に比例することが分かります。いま 1 分子の平均運動エネルギーを $\bar{\varepsilon}$ とすると

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{N}E = \frac{3}{2}\frac{nR}{N}T = \frac{3}{2}k_BT, \quad k_B = \frac{nR}{N} = \frac{R}{N_A} \tag{2.1.11}$$

k_B はボルツマン定数と呼ばれる量で $k_B = 1.380658 \times 10^{-16}\mathtt{erg\,deg}^{-1}$，$N_A$ は 1 モル当たりの分子の数でアボガドロ数と呼ばれ，$N_A = 6.025 \times 10^{23}$。(2.1.11) は

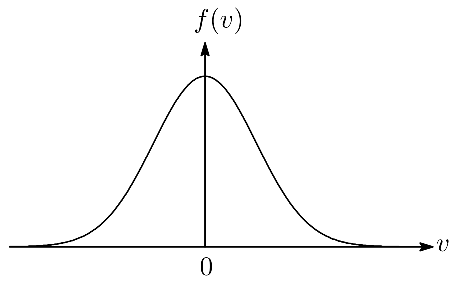
$$\bar{\varepsilon} = 3\left(\frac{1}{2}k_BT\right) \tag{2.1.12}$$

と表せて，右辺の数字 3 は分子の運動の自由度を示しています。いまは分子（質点）の並進運動だけを考えているので自由度は 3，つまり，1 自由度あたり $\frac{1}{2}k_BT$ のエネルギー配分を受けることになります。これを**エネルギー等分配の法則**といいます。

2.2　種々の物理量の平均値

速度分布関数の具体的な形は第 3 話で求めるとして，ここではそれが次のように分かっているとして気体分子の種々の物理量の平均値を求めます。

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_BT} \tag{2.2.1}$$



$f(\boldsymbol{v})$ の具体的な関数系はマクスウェルによって求められたのでこれを**マクスウェルの速度分布関数**と呼んでいます。ちなみに全部の速度のわたる積分をとるとちゃんと 1 に規格化されています[2]。

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty}f(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} &= \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-mv^2/2k_BT}d^3\boldsymbol{v} \\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}v^2e^{-mv^2/2k_BT}dv = 1\end{aligned} \tag{2.2.2}$$

[2] 公式 $\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\lambda x^2}dx = \sqrt{\pi/\lambda}$，　$\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-\lambda x^2}dx = \sqrt{\pi}/2\lambda^{3/2}$，　$\int_0^{\infty}x^3e^{-\lambda x^2} = 1/2\lambda^2$，　$\int_0^{\infty}x^4e^{-\lambda x^2} = 3\sqrt{\pi}/8\lambda^{5/2}$

なお，上式の 1 行目から 2 行目への展開は，積分範囲を全速度空間にしているので $d^3\boldsymbol{v} \to 4\pi v^2 dv$ と球殻の体積積分[3]に切り替えています (←この手法はこれからも度々使うので覚えておいて損はありません)。速度が $v_x \sim v_x + dv_x$ の範囲内にある分子の存在確率を $g(v_x)dv_x$ とすると，v_y, v_z **の速度成分の値に関係なく v_x 成分がこの範囲内にあるすべての分子の存在確率を求めればよいので，積分範囲は v_y, v_z 成分の取りうるすべての範囲**となります。

$$
\begin{aligned}
g(v_x)dv_x &= A\int_{v_y}\int_{v_x} e^{-m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)/2k_BT}dv_x dv_y dv_z \\
&= Ae^{-mv_x^2/2k_BT}dv_x \iint_{-\infty}^{\infty} e^{-m(v_y^2+v_z^2)/2k_BT}dv_y dv_z \\
&= Ce^{-mv_x^2/2k_BT}dv_x, \qquad C = A\frac{2\pi k_BT}{m}
\end{aligned} \tag{2.2.3}
$$

係数 C は規格化の条件より

$$
\int_{-\infty}^{\infty} g(v_x)dv_x = C\sqrt{\frac{2\pi k_BT}{m}} = 1, \quad C = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}} \tag{2.2.4}
$$

v_x, v_y, v_z は対称になっているので $g(v_y)\,g(v_z)$ も容易に求められ，まとめると次のようになります。

$$
\begin{aligned}
&g(v_x) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}e^{-mv_x^2/2k_BT}, \quad g(v_y) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}e^{-mv_y^2/2k_BT}, \quad g(v_z) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_BT}}e^{-mv_z^2/2k_BT} \\
&f(\boldsymbol{v}) = g(v_x)g(v_y)g(v_z)
\end{aligned} \tag{2.2.5}
$$

運動量分布関数，**エネルギー分布関数**は速度分布関数から次のようにして求めることができます。

$$
\frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 = \frac{1}{2m}\boldsymbol{p}^2,\ d^3\boldsymbol{v} = \frac{1}{m^3}d^3\boldsymbol{p}, \quad \varepsilon = \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2,\ d\varepsilon = \sqrt{2m\varepsilon}dv \tag{2.2.6}
$$

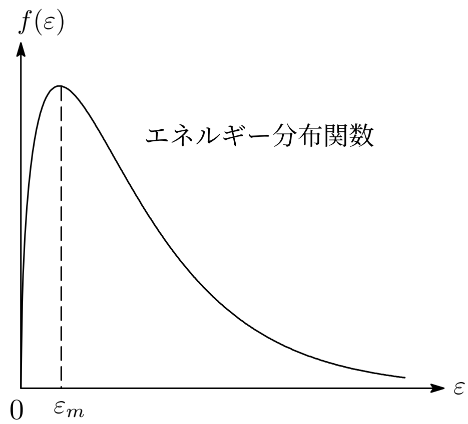
の関係があるので，運動量分布関数は

$$
f(\boldsymbol{p})d^3\boldsymbol{p} = \left(\frac{1}{2\pi mk_BT}\right)^{3/2} e^{-p^2/2mk_BT}d^3\boldsymbol{p} \tag{2.2.7}
$$

エネルギー分布関数は $d^3\boldsymbol{v} \;\longrightarrow\; 4\pi v^2 dv = 4\pi(2\varepsilon/m)dv = 4\pi(2\varepsilon/m)(1/\sqrt{2m\varepsilon})d\varepsilon$ に置き換えて

$$
\begin{aligned}
f(\varepsilon)d\varepsilon &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\frac{2\varepsilon}{m}e^{-\varepsilon/k_BT}\frac{d\varepsilon}{\sqrt{2m\varepsilon}} \\
&= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{k_BT}\right)^{3/2}e^{-\varepsilon/k_BT}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon
\end{aligned} \tag{2.2.8}
$$

となります。



次に種々の物理量の平均値を求めます。一般に変数が x と $x+dx$ の間にある規格化された確率密度関数を $\rho(x)$ とすると，x の任意の関数 $g(x)$ の平均値は

$$
\langle g(x)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\rho(x)g(x)dx \tag{2.2.9}
$$

で与えられので，これを使っていろいろな物理量の平均値を求めていきましょう。

[3]速度空間の体積素片を極座標で表すと $dv_x dv_y dv_z = v^2\sin\theta dv d\theta d\phi$。方向と関係なく速度が $v \sim v + dv$ の間の球殻の体積は $v^2 dv\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\int_0^{2\pi}d\phi = 4\pi v^2 dv$

(1) 平均運動エネルギー： 平均運動エネルギー $\langle\varepsilon\rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle\varepsilon\rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}\frac{1}{2}mv^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)d^3\boldsymbol{v}\\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\frac{1}{2}m\int_0^{\infty}v^4\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)dv\\ &= \frac{3}{2}k_BT\end{aligned} \tag{2.2.10}$$

エネルギー分布関数を使うと

$$\begin{aligned}\langle\varepsilon\rangle = \int_0^{\infty}\varepsilon f(\varepsilon)d\varepsilon &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{k_BT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}\varepsilon^{3/2}e^{-\varepsilon/k_BT}\,d\varepsilon\\ &= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{1}{k_BT}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}t^4e^{-t^2/k_BT}\,dt \quad (\because\ \varepsilon = t^2)\\ &= \frac{3}{2}k_BT\end{aligned} \tag{2.2.11}$$

最大確率エネルギーを ε_m とすると

$$\frac{\partial f(\varepsilon)}{\partial\varepsilon} = 0 \text{ より} \varepsilon_m = \frac{1}{2}k_BT \tag{2.2.12}$$

(2) 平均速度 速度の大きさの平均 $\langle v\rangle$ は

$$\begin{aligned}\langle v\rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}v\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)d^3\boldsymbol{v}\\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}v^3\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_BT}\right)dv\\ &= \sqrt{\frac{8k_BT}{\pi m}}\end{aligned} \tag{2.2.13}$$

速度の 2 乗平均は

$$\begin{aligned}\langle v^2\rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}v^2e^{-mv^2/2k_BT}d^3\boldsymbol{v}\\ &= 4\pi\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_0^{\infty}v^4e^{-mv^2/2k_BT}d^3\boldsymbol{v}\\ &= \frac{3k_BT}{m}\end{aligned} \tag{2.2.14}$$

ちなみに

$$\begin{aligned}\langle v_x^2\rangle &= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}v_x^2\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_BT}\right)dv_x\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{mv_y^2}{2k_BT}\right)dv_y\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(-\frac{mv_z^2}{2k_BT}\right)dv_z\\ &= \frac{k_BT}{m},\quad \langle v_y^2\rangle = \frac{k_BT}{m},\quad \langle v_z^2\rangle = \frac{k_BT}{m}\end{aligned} \tag{2.2.15}$$

また，平均運動エネルギーからも求められて

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2\rangle = \frac{3}{2}k_BT,\quad \therefore\ \langle v^2\rangle = \frac{3k_BT}{m} \tag{2.2.16}$$

この平方をとった $\sqrt{\langle v^2\rangle}=\sqrt{3k_BT/m}$ は**根平均自乗速度**と呼ばれます。

具体的に 300K での酸素分子の平均速度を計算すると 446m/sec，時速 1600Km/h となります。猛烈な速さですね。ちなみに平均運動量は

$$\langle p\rangle = m\langle v\rangle = \sqrt{\frac{8mk_BT}{\pi}} \tag{2.2.17}$$

これは運動量分布関数を使っても同じ結果となります。

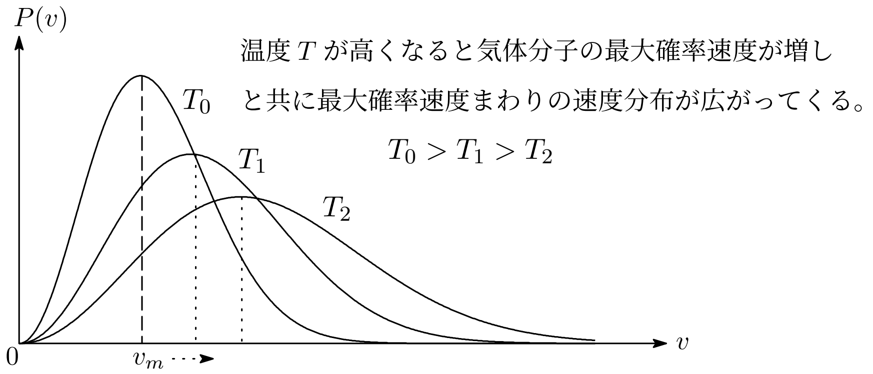
【注】熱平衡状態にある気体は空間等方的なので速度 $\boldsymbol{v}$ の平均 $\bar{\boldsymbol{v}}$ は 0 となることに留意ください（←気体は巨視的には静止している）。平均速度といっているのは「速度の大きさの平均値」のことで，速度ベクトルの向きや方向は問いません。統計学では**データの平均値との差の 2 乗平均を「分散」,「分散」の平方根を標準偏差**といいますが，$\langle v^2\rangle$ は分散，$\sqrt{\langle v^2\rangle}$ は標準偏差に当たります。

$$\langle v^2\rangle = \langle\{\langle\boldsymbol{v}\rangle-\boldsymbol{v}\}^2\rangle = \langle\langle\boldsymbol{v}\rangle^2-2\langle\boldsymbol{v}\rangle\boldsymbol{v}+\boldsymbol{v}^2\rangle = \langle\boldsymbol{v}\rangle^2-2\langle\boldsymbol{v}\rangle^2+\langle\boldsymbol{v}^2\rangle = \langle\boldsymbol{v}\rangle^2-\langle\boldsymbol{v}^2\rangle$$

老婆心ながら，$\langle A\rangle$ は平均値という一つの値なので $\langle\langle A\rangle\rangle=\langle A\rangle$ となることに注意！

(3) 最大確率速度

速さが v と $v+dv$ の間にある分子の数を $P(v)$ とすると



$$P(v) = Nf(\boldsymbol{v})d^3\boldsymbol{v} = 4\pi Nv^2f(v)dv = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}v^2e^{-mv^2/2k_BT}dv \tag{2.2.18}$$

分子がその速度を持つ確率が最大となる速度，つまり最大確率速度を v_m とすると

$$\frac{dP(v)}{dv}=0 \tag{2.2.19}$$

を満足する v が v_m となり，これは (2.2.18) と (2.2.19) より

$$v_m=\sqrt{\frac{2k_BT}{m}} \longrightarrow \frac{1}{2}mv_m^2=k_BT \tag{2.2.20}$$

$P(v)$ の温度依存性を示す図から分かるように，温度が高くなってくると高速度成分の割合が著しく増えてきます。

2.3　マクスウェル・ボルツマンの速度分布

最後に，**マクスウェル・ボルツマンの速度分布**について触れておきます。(2.1.1) でマクスウェルの速度分布関数 $f(\boldsymbol{v})$ を導入しましたが，その脚注に速度分布関数には分子の位置ベクトル $\boldsymbol{r}$ が含まれてい

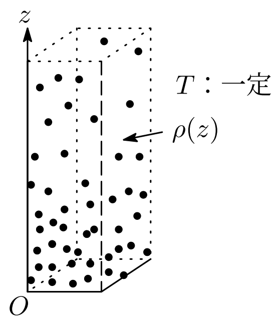
ないことを述べておきました。そして，(2.2.1) で分布関数の形を天下り的に（笑い）示しました。

$$f(\boldsymbol{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-mv^2/2k_BT} \tag{2.3.1}$$

この関数をよく見ると，指数関数部分の $mv^2/2$ は分子の運動エネルギーで，ポテンシャルエネルギーの項は含まれていないことが分かります。つまり，マクスウエルの速度分布関数は外力や分子間の相互作用のない**自由粒子の速度分布則**ということになります。分子間の相互作用は兎も角として，例えば重力のような保存力が働いている場合には，(2.3.1) の運動エネルギーの項は運動エネルギー $(1/2)mv^2$ と鉛直上方に z 軸をとった位置エネルギー mgz の和で表され

$$f(\boldsymbol{v}, z) = A\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left\{-\left(\frac{1}{2}mv^2 + mgz\right)\Big/ k_B T\right\} \tag{2.3.2}$$

となるはずです。指数関数にかかる係数は規格化定数。



さて，重力場にある気体の圧力 P の鉛直方向の変化（温度一定）は，質量密度を $\rho(z)$ として $dp/dz = -\rho(z)g$ となるので $PV = RT = Nk_BT$, $\rho = mN/V = (m/k_BT)P$ より

$$\frac{1}{P}\frac{dP}{dz} = \frac{mg}{k_BT} \longrightarrow P = P_0 e^{-mgz/k_BT}, \quad \therefore\ \rho(z) = \rho_0 e^{-mgz/k_BT} \tag{2.3.3}$$

となります。一方，(2.3.2) を $\boldsymbol{v}$ で積分すると

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{v}, z)d\boldsymbol{v} = A\left\{\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-mv^2/2k_BT}d\boldsymbol{v}\right\}e^{-mgz/k_BT} = Ae^{-mgz/k_BT}$$

となり，z 軸方向の分布確率密度は e^{-mgz/k_BT} となることを示します。単位体積当たりの分子の数を n とすると，$n(z)$ は

$$n(z) = n_0 e^{-mgz/k_BT} \qquad (n_0\text{: 定数})$$

となり，これに質量 m 乗じれば質量密度になるので

$$\rho(z) = \rho_0 e^{-mgz/k_BT}$$

これは (2.3.3) と一致します。(2.3.2) は**マクスウェル・ボルツマンの速度分布関数**と呼ばれます。これを一般化して，外力としてポテンシャル $\phi(\boldsymbol{r})$ が作用している場合，マクスウェル・ボルツマンの速度分布関数は

$$f(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{r}) = Ce^{-\varepsilon/k_BT}, \quad \varepsilon = \frac{1}{2}mv^2 + \phi(\boldsymbol{r}) \tag{2.3.4}$$

と表されます。