$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑳$$

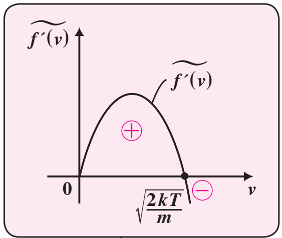
$$f'(v) = \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \left(\sqrt{2} + \sqrt{\frac{m}{kT}}v\right)}_{\text{これは常に⊕なので符号に影響しない。}} \underbrace{v\left(\sqrt{2} - \sqrt{\frac{m}{kT}}v\right)}_{f'(v)\text{の符号(⊕, ⊖)に関する本質的な部分なので，これを}\widetilde{f'(v)}\text{とおく。}}$$

$f'(v) = 0$ のとき，

$v\left(\sqrt{2} - \sqrt{\frac{m}{kT}}v\right) = 0$ より

$v = 0$，または $\sqrt{\frac{2kT}{m}}$　　よって，

$f(v)$ の増減表は右のようになる。



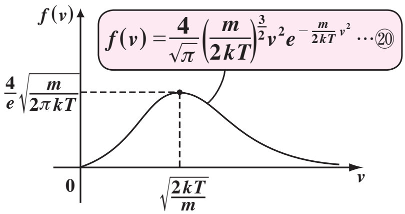
増減表

v	0		$\sqrt{\frac{2kT}{m}}$	
$f'(v)$	0	$+$	0	$-$
$f(v)$		↗	極大値	↘

さらに

$$\begin{cases} f(0) = 0 \\ \displaystyle\lim_{v \to \infty} f(v) = 0 \end{cases}$$ より

$f(v)$ のグラフの概形は右のようになる。



よって，$v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ のとき $f(v)$ は最大となる。よって，これを

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑳$$

に代入すると最大値 $f\left(\sqrt{\frac{2kT}{m}}\right)$ は，

$$f\left(\sqrt{\frac{2kT}{m}}\right) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{2kT}{m} \cdot e^{-\frac{m}{2kT} \cdot \frac{2kT}{m}}$$
$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-1} = \frac{4}{e}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}$$ となるんだね。

この確率密度 $f(v)$ が最大となるときの $v = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$ を v_m とおくと，これは離散型確率分布のモード(最頻値)に相当する，確率密度 $f(v)$ の 1 つの代表値

になる。この v_m を気体分子の"最も確からしい速さ"と呼ぶことにしよう。

また，確率密度 $f(v)$ の代表値として，気体分子の速さの平均 $\langle v \rangle$ を求めよう。これは，$\underbrace{v}_{\text{確率変数}} \cdot \underbrace{f(v)}_{\text{確率密度}}$ を区間 $[0,\infty)$ で速さ v により積分すれば求まる。

ここで，先に $\int_0^\infty x^3 \cdot e^{-ax^2}dx$ （a：正の定数）を求めておこう。

$$\int_0^\infty x^3 e^{-ax^2}dx = -\frac{1}{2a}\int_0^\infty x^2 \cdot (\underbrace{-2axe^{-ax^2}}_{\boxed{(e^{-ax^2})'}})dx$$

$$= -\frac{1}{2a}\int_0^\infty x^2(e^{-ax^2})'dx$$

$$= -\frac{1}{2a}\left\{\underbrace{\cancel{\left[x^2e^{-ax^2}\right]_0^\infty}}_{\boxed{\lim_{p\to\infty}\left[x^2e^{-ax^2}\right]_0^p = \lim_{p\to\infty}p^2e^{-ap^2} = 0}} - \int_0^\infty 2x \cdot e^{-ax^2}dx\right\}$$

$$= \frac{1}{a}\int_0^\infty xe^{-ax^2}dx = \frac{1}{a}\left[-\frac{1}{2a}e^{-ax^2}\right]_0^\infty$$

$$= -\frac{1}{2a^2}\underbrace{\left[e^{-ax^2}\right]_0^\infty}_{\boxed{\lim_{p\to\infty}\left[e^{-ax^2}\right]_0^p = \lim_{p\to\infty}(e^{-ap^2}-1) = -1}} = \frac{1}{2a^2}$$

よって，

$\int_0^\infty x^3e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^2}$ ……(＊) となる。これを使おう。

求める速さの平均 $\langle v \rangle$ は，

$$\langle v \rangle = \int_0^\infty v \cdot \underbrace{f(v)}_{\text{これに⑳を代入して}}dv$$

$$= \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\text{定数係数}} \underbrace{\int_0^\infty v^3 \cdot e^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv}_{\boxed{\frac{1}{2\cdot\left(\frac{m}{2kT}\right)^2}}}$$

$\left(\frac{m}{2kT} = a\right)$

積分公式：
$\int_0^\infty x^3e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^2}$ ……(＊)
を使った。

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2\cdot\left(\frac{m}{2kT}\right)^2} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

∴速さの平均 $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ 　となるんだね。

$$dN = N\cdot\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv \quad \cdots\cdots⑬''$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots⑳$$

次に，気体分子の速さの2乗平均 $<v^2>$ も求めておこう。これは $v^2\cdot f(v)$ を区間 $[0,\ \infty)$ で速さ v により積分すれば求まるんだね。

$$<v^2> = \int_0^{\infty} v^2\cdot \underbrace{f(v)}_{\text{これに⑳を代入して}}\,dv$$

積分公式 (P176)

$$\int_0^{\infty} x^4e^{-ax^2}dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{\frac{5}{2}}}$$

(a：正の定数)

$$= \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}}\cdot\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\text{定数係数}}\underbrace{\int_0^{\infty} v^4e^{-\overset{a}{\frac{m}{2kT}}v^2}dv}_{=\frac{3\sqrt{\pi}}{8\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{5}{2}}}}$$

$$= \frac{4}{\cancel{\sqrt{\pi}}}\cdot\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot\frac{3\cancel{\sqrt{\pi}}}{8\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{5}{2}}}$$

$$= \frac{3}{2}\cdot\frac{2kT}{m} = \frac{3kT}{m}$$ となるんだね。大丈夫だった?

ここで，$k = \dfrac{R}{N_A}$，$m = \dfrac{M}{N_A}$ $\left(\begin{array}{ll} R：気体定数 & M：分子量(\mathrm{g}) \\ N_A：アボガドロ数 & \end{array}\right)$ より，

$$<v^2> = \frac{3\frac{R}{\cancel{N_A}}T}{\frac{M}{\cancel{N_A}}} = \frac{3RT}{M}$$ よって，この正の平方根をとると，

気体分子の速さ v の2乗平均根となる。

$$\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}\left(=\sqrt{\frac{3kT}{m}}\right)$$ これは，P34で求めた結果と一致する。

以上で，気体分子の速さの確率密度 $f(v)$ についての3つの代表値，すなわち (ⅰ) 最も確からしい速さ $v_m = \sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$，(ⅱ) 速さの平均 $<v> = \sqrt{\dfrac{8kT}{\pi m}}$，(ⅲ) 速さの2乗平均根 $\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\dfrac{3kT}{m}}$ を求めたんだね。

これらの$\sqrt{\quad}$内の$\dfrac{kT}{m}$の項は共通で，これにかかる係数に着目すると，

$$v_m = \sqrt{2 \cdot \frac{kT}{m}}, \quad <v> = \sqrt{\underbrace{\frac{8}{\pi}}_{2.54\cdots} \cdot \frac{kT}{m}}, \quad \sqrt{<v^2>} = \sqrt{3 \cdot \frac{kT}{m}}$$ より，大小関係：

$v_m < <v> < \sqrt{<v^2>}$ が成り立つことが，お分かりになるはずだ。

P34では，アルゴン(**Ar**，分子量 $M=39.9$)の気体の**290(K)(=16.85(℃))**における速さの**2**乗平均根が$\sqrt{<v^2>} \fallingdotseq 425.8$**(m/s)**となることを求めたので，同様に，同じ条件でのアルゴン(**Ar**)の気体の最も確からしい速さ v_m と速さの平均$\langle v \rangle$も具体的に求めておこう。

$$\cdot\ v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{\underbrace{mN_A}_{\text{分子量}M(\mathrm{g})=M\times10^{-3}(\mathrm{kg})\ (N_A:\text{アボガドロ数})}}} = \sqrt{\frac{2\times10^3\times8.315\times290}{39.9}}$$

$\fallingdotseq 347.7$**(m/s)**　となるし，同様に計算して，

$$\cdot <v> = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} = \sqrt{\frac{8\times10^3\times8.315\times290}{3.142\times39.9}}$$

$\fallingdotseq 392.3$**(m/s)**　となるんだね。大丈夫？

では，話をもう**1**度，dN の式：

$$dN = \frac{4}{\sqrt{\pi}}N\underbrace{\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\text{これは，}\pi^{\frac{3}{2}}\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\text{と変形する。}}v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv \quad \cdots\cdots ⑬''$$ に戻そう。

⑬″をさらに変形すると，

$$dN = 4\pi N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv$$

$$= \underbrace{4\pi v^2 dv}_{\text{速度空間内における，半径}v\text{，厚さ}dv\text{の球殻の微小体積}}N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑬'''$$ となる。

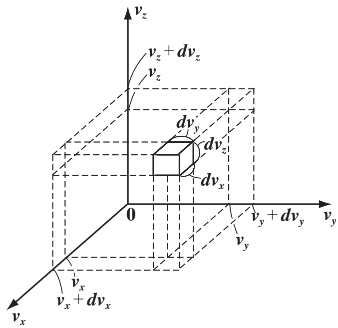
$$dN = 4\pi v^2 dv N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑬''' \text{ を,}$$

いったん半径 v，厚さ dv の球殻の微小体積 $4\pi v^2 dv$ で割り，その後で，微小体積（体積要素）$dv_x\, dv_y\, dv_z$ をかけたものは，図 8 に示すように，速度空間において，その代表点を

$$\begin{cases} [v_x,\ \ v_x + dv_x] \text{ かつ} \\ [v_y,\ \ v_y + dv_y] \text{ かつ} \\ [v_z,\ \ v_z + dv_z] \text{ の微小な直方体の} \end{cases}$$

中にもつ気体分子の個数になる。

図 8　マクスウェルの速度分布則



ここで，速さ v は，速度ベクトル $\boldsymbol{v} = \begin{bmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{bmatrix}$ の大きさであるので，

$v^2 = \|\boldsymbol{v}\|^2 = {v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2$ となることに気をつけて，さらに，

この気体分子の個数を $N \cdot f(v_x,\ v_y,\ v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z$ とおくと，

$$N \cdot f(v_x,\ v_y,\ v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z = N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}({v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2)}\, dv_x\, dv_y\, dv_z \quad \cdots\cdots (*u_0)$$

となるんだね。これを“**マクスウェルの速度分布則**”，または“**マクスウェル・ボルツマンの速度分布則**”という。

$(*u_0)$ の右辺を“確率密度”，“確率”，“分子の個数”の関係で示すと，次のようになる。

$$\underbrace{N \underbrace{\underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}({v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2)}}_{\text{確率密度}(f(v_x,\, v_y,\, v_z))}\, dv_x\, dv_y\, dv_z}_{\text{確率}}}_{\text{分子の個数}}$$

$\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} = A$（定数）とおき，
$\frac{m}{2}({v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2) = \varepsilon$ とおくと，
$f(v_x,\ v_y,\ v_z) = Ae^{-\frac{\varepsilon}{kT}}$ と
シンプルに表せる。

微小体積 $4\pi v^2 dv$ を，$dv_x\, dv_y\, dv_z$ で置き換えることがコツだったんだね。

それでは，$f(v_x,\ v_y,\ v_z) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}({v_x}^2 + {v_y}^2 + {v_z}^2)} \quad \cdots\cdots ㉑$ が，確率密度

として，次の必要条件の式$(*)$をみたすことを確認しておこう。

$$\underline{\int_{-\infty}^{\infty}}\underline{\int_{-\infty}^{\infty}}\underline{\int_{-\infty}^{\infty}} f(v_x,\ v_y,\ v_z)\,dv_x\,dv_y\,dv_z = 1\ (\text{全確率})\ \cdots\cdots(*)$$

速さ v は，$v \geqq 0$ より，積分区間は $[0,\ \infty)$ だったけれど，$v_x,\ v_y,\ v_z$ は速度ベクトル $\boldsymbol{v}$ の成分なので，負の値も取り得る。よって，$v_x,\ v_y,\ v_z$ での積分区間は，いずれも $(-\infty,\ \infty)$ となることに注意しよう。

まず，($(*)$の左辺)に㉑を代入して，

$$(\,(*)\text{の左辺}\,) = \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\text{定数}A} \underbrace{e^{-\frac{m}{2kT}(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)}}_{=\,e^{-\frac{m}{2kT}v_x{}^2}\cdot e^{-\frac{m}{2kT}v_y{}^2}\cdot e^{-\frac{m}{2kT}v_z{}^2}} dv_x\,dv_y\,dv_z$$

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \cdot \underline{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_x{}^2} dv_x}\ \underline{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_y{}^2} dv_y}\ \underline{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}v_z{}^2} dv_z}$$

変数は，$v_x,\ v_y,\ v_z,\ \cdots$ 何を使っても同じことなので，これらを u に統一すると，この 3 重積分は，$\left(\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}u^2} du\right)^3$ になる。

$$= \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \underbrace{e^{-\frac{m}{2kT}u^2}}_{\text{偶関数}} du\right)^3 = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(2\int_{0}^{\infty} e^{-\frac{m}{2kT}u^2} du\right)^3$$

$$= 8\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\underbrace{\int_{0}^{\infty} e^{-\overset{\alpha}{\frac{m}{2kT}}u^2} du}_{=\,\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{\frac{m}{2kT}}}}\right)^3$$

積分公式 (P176)

$$\int_{0}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

$$= \cancel{8}\left(\cancel{\frac{m}{2\pi kT}}\right)^{\frac{3}{2}} \times \frac{1}{\cancel{8}}\left(\cancel{\frac{2\pi kT}{m}}\right)^{\frac{3}{2}}$$

$= 1$ (全確率) $=$ ($(*)$の右辺)　となって，

$f(v_x,\ v_y,\ v_z)$ が，確率密度であるための条件式$(*)$をみたすことが分かったんだね。以上で，マクスウェルの速度分布則の解説は終了です。これは，実力を鍛えるのに最適なテーマなので，よく復習してマスターしよう！