演習問題 88　● 気体分子の速さの代表値$\langle v\rangle$, $\sqrt{\langle v^2\rangle}$ ●

マクスウェルの速度分布則：

$$Ae^{-\frac{m}{2kT}v^2}dv_x\,dv_y\,dv_z \cdots\cdots(*) \quad \left(A=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$$ を用いて，

熱平衡状態にある単原子気体分子の速さ v の代表値として，

(ⅰ) 速さの平均$\langle v\rangle$，および (ⅱ) 速さの 2 乗平均根$\sqrt{\langle v^2\rangle}$を求めよ。

ヒント！ $(*)$の式の微小体積要素 $dv_x\,dv_y\,dv_z$ を $4\pi v^2dv$ におきかえて，速さが v のときの確率密度$f(v)$を求め，(ⅰ)$\langle v\rangle=\int_0^\infty vf(v)dv$，および (ⅱ)$\langle v^2\rangle=\int_0^\infty v^2f(v)dv$ として，計算すればいいんだね。

解答＆解説

マクスウェルの速度分布則：

$$Ae^{-\frac{m}{2kT}v^2}\underbrace{dv_x\,dv_y\,dv_z}_{\boxed{4\pi v^2dv}} \cdots\cdots(*) \quad \left(ただし，A=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}\right)$$

における微小体積要素 $\underbrace{dv_x\,dv_y\,dv_z}_{\boxed{\text{微小な立方体の体積}}}$ を $\underbrace{4\pi v^2dv}_{\boxed{\text{速さが}[v,\ v+dv]\text{の範囲となる微小な球殻の体積}}}$ におきかえると，$(*)$ は，

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

$$= \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2}}_{\boxed{\text{確率密度}f(v)}}dv \cdots\cdots(*)' \quad となる。$$

よって，熱平衡状態にある単原子気体分子の速さが v のときの確率密度を $f(v)$ とおくと，

$$f(v)=\underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\boxed{\text{定数係数}}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \cdots\cdots① \quad である。$$

以上より，

(ⅰ) 速さ v の平均 $<v>$ は，①より，

$$<v> = \int_0^\infty v \cdot f(v)\,dv$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^3 e^{-\overset{a}{\boxed{\frac{m}{2kT}}}v^2}\,dv$$

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

ガウス積分 (P186)
$\int_0^\infty x^3 \cdot e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^2}$

$$= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$ となる。 ……………………………………(答)

(ⅱ) まず，速さ v の 2 乗平均 $<v^2>$ を，①より求めると，

$$<v^2> = \int_0^\infty v^2 f(v)\,dv$$

$$= \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^4 e^{-\overset{a}{\boxed{\frac{m}{2kT}}}v^2}\,dv$$

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

ガウス積分 (P186)
$\int_0^\infty x^4 \cdot e^{-ax^2}dx = \frac{3\sqrt{\pi}}{8a^{\frac{5}{2}}}$

$$= \frac{3}{\cancel{2}} \cdot \frac{\cancel{2}kT}{m} = \frac{3kT}{m}$$ となる。

よって，この正の平方根をとって，速さ v の 2 乗平均根 $\sqrt{<v^2>}$ は，

$$\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$ となる。 ……………………………………(答)

演習問題 87 と併せて単原子気体分子の速さの代表値として，
(ⅰ) 最も確からしい速さ $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$，(ⅱ) 平均 $<v> = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$，および
(ⅲ) 2 乗平均根 $\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ となることを頭に入れておこう。

演習問題 89	● v_m, $<v>$, $\sqrt{<v^2>}$ の計算 ●

次の単原子気体分子の速さ v の代表値を，(i) 最も確からしい速さ v_m，(ii) 平均 $<v>$，および (iii) 2 乗平均根 $\sqrt{<v^2>}$ とする。
（ただし，気体定数 $R = 8.31$ (J/mol K) とする。）

(1) 絶対温度 $T = 300$ (K) におけるヘリウム (He) の気体分子の速さの 3 つの代表値を求めよ。（ただし，He の原子量を 4.0 とする。）

(2) 絶対温度 $T = 320$ (K) におけるネオン (Ne) の気体分子の速さの 3 つの代表値を求めよ。（ただし，Ne の原子量を 20.2 とする。）

ヒント！ ヘリウム (He) もネオン (Ne) も共に単原子気体分子なので，与えられた原子量が，そのまま分子量になる。これら気体分子の速さの代表値は，公式通り，(i) $v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$，(ii) $<v> = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$，(iii) $\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$ を用いて求めよう。

解答＆解説

(1) $T = 300$ (K) におけるヘリウム (He) の気体分子の速さ v の 3 つの代表値を求める。

(i) 最も確からしい速さ v_m を，公式から求めると，

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \qquad \left(\because k = \frac{R}{N_A},\ N_A : \text{アボガドロ数}\right)$$

分子量 $M = 4.0(\text{g}) = 4 \times 10^{-3}(\text{kg})$

$$= \sqrt{\frac{2 \times 8.31 \times 300}{4 \times 10^{-3}}} = \sqrt{8.31 \times 10^3 \times 150} = 1116.5 \ (\text{m/s}) \quad \cdots\cdots\cdots(\text{答})$$

(ii) 平均 $<v>$ も同様に求めると，

$$<v> = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot N_A m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}}$$

$$= \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 300}{3.14 \times 4 \times 10^{-3}}} = 1260.1 \ (\text{m/s}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(\text{答})$$

(iii) 2 乗平均根 $\sqrt{<v^2>}$ も同様に求めると，

$$\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A \cdot m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$= \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 300}{4 \times 10^{-3}}} = 1367.4\ (\mathrm{m/s}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (答)$$

(2) $T = 320(\mathrm{K})$ におけるネオン(Ne)の気体分子の速さ v の 3 つの代表値を求める。

(i) 最も確からしい速さ v_m を公式から求めると，

$$v_m = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} = \sqrt{\frac{2 \times 8.31 \times 320}{20.2 \times 10^{-3}}}$$

分子量 $M = 20.2(\mathrm{g}) = 20.2 \times 10^{-3}(\mathrm{kg})$

$$= 513.1\ (\mathrm{m/s}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (答)$$

(ii) 平均 $<v>$ も同様に求めると，

$$<v> = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi \cdot M}} = \sqrt{\frac{8 \times 8.31 \times 320}{3.14 \times 20.2 \times 10^{-3}}}$$

$$= 579.1\ (\mathrm{m/s}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (答)$$

(iii) 2 乗平均根 $\sqrt{<v^2>}$ も同様に求めると，

$$\sqrt{<v^2>} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.31 \times 320}{20.2 \times 10^{-3}}}$$

$$= 628.4\ (\mathrm{m/s}) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots (答)$$

$v_m = \underbrace{\sqrt{2}}_{1.414\cdots\cdots} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}}$, $<v> = \underbrace{\sqrt{\frac{8}{\pi}}}_{1.595\cdots\cdots} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}}$, $\sqrt{<v^2>} = \underbrace{\sqrt{3}}_{1.732\cdots\cdots} \cdot \sqrt{\frac{kT}{m}}$ より，

大小関係として，$v_m < <v> < \sqrt{<v^2>}$ が成り立つことも確認しよう。