内部エネルギー U を気体分子の総数 N で割ると，分子 1 個当りの平均の運動エネルギー $\frac{1}{2}m<v^2>$ が求まる。

$$N = \gamma \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{\frac{3}{2}}} \quad \cdots\cdots ⑭$$

$$U = \frac{\gamma m}{2} \cdot \frac{3\sqrt{\pi}}{8\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{\frac{5}{2}}} \quad \cdots\cdots ⑮$$

よって，⑮ ÷ ⑭を計算すると，

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2}m<v^2> = \frac{\frac{\cancel{\gamma} m}{2} \cdot \frac{3\cancel{\sqrt{\pi}}}{8\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{\frac{5}{2}}}}{\cancel{\gamma} \cdot \frac{\cancel{\sqrt{\pi}}}{4\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{\frac{3}{2}}}} = \frac{3 \cdot 4}{2 \cdot 8} \cdot m \cdot \frac{\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{\frac{3}{2}}}{\left(\frac{\beta m}{2}\right)^{\frac{5}{2}}} = \frac{3}{4} \cdot \overset{1}{\cancel{m}} \cdot \frac{1}{\frac{\beta \cancel{m}}{2}}$$

$$\therefore \frac{U}{N} = \frac{1}{2}m<v^2> = \frac{3}{2\beta} \quad \cdots\cdots ⑯$$ となる。

ここで，気体を単原子分子の理想気体とすると，

$$\frac{1}{2}m<v^2> = \frac{3}{2}kT \quad \cdots\cdots ⑰$$ となる。

ボルツマン定数 $k = \frac{R}{N_A} = 1.3807 \times 10^{-23}\ (\mathrm{J/K})$

⑯と⑰を比較して，

$$\frac{\cancel{3}}{\cancel{2}}kT = \frac{\cancel{3}}{\cancel{2}} \cdot \frac{1}{\beta} \qquad \therefore \beta = \frac{1}{kT} \quad \cdots\cdots ⑱$$ が導かれる。

これで，係数 β が求まったので，この⑱を⑭に代入して，係数 γ も求めてみよう。

この中に係数 α は含まれている。

$$N = \gamma \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{4\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}} \qquad \therefore \gamma = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot N\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \cdots\cdots ⑲$$ となる。

以上⑱と⑲を，$\overline{N_i} = \gamma v^2 e^{-\frac{\beta m}{2}v^2} dv$ ……⑬に代入すると，

$$\overline{N_i} = N \cdot \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} dv \quad \cdots\cdots ⑬'$$ となる。

N と比べて

ここで，この $\overline{N_i}$ は，速さが $[v,\ v+dv]$ の範囲にあるときの微小な分子の個数のことなので，これを dN とおけるんだね。よって⑬′は，

$$dN = \underbrace{N\cdot\overbrace{\underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2}}_{\text{確率密度}}dv}^{}}_{\text{分子の個数}} \quad \cdots\cdots ⑬''$$ となる。

（確率密度 $\cdot dv$：確率）

よって，⑬″の右辺を区間 $0\to\infty$ で，速さ v により積分すると

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

P176 の積分公式

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

$$= N\cdot\frac{\cancel{4}}{\cancel{\sqrt{\pi}}}\cancel{\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}}\cdot\frac{\cancel{\sqrt{\pi}}}{\cancel{4}\cancel{\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}}} = N$$ となって，

左辺の積分 $\int_0^N dN = [N]_0^N = N$ と一致することが分かる。

よって，⑬″に示すように，右辺の $\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2}$ は速さ v を確率変数とする“**確率密度**”になっているんだね。これを $f(v)$ とおくと，

$$f(v) = \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}}_{\text{定数}}v^2e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑭ \quad (v \geqq 0)$$ となる。

⑭のグラフの形状を調べてみよう。まず，⑭を v で微分して，

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

$$= \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}}\cdot e^{-\frac{m}{2kT}v^2}\cdot v}_{\oplus}\underbrace{\left(2-\frac{m}{kT}v^2\right)}_{=\left(\underbrace{\sqrt{2}+\sqrt{\frac{m}{kT}}v}_{\oplus}\right)\left(\sqrt{2}-\sqrt{\frac{m}{kT}}v\right)}$$

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑭$$

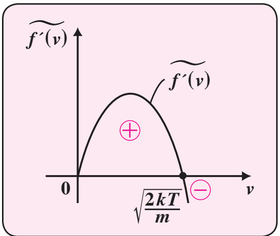
$$f'(v) = \underbrace{\frac{4}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \left(\sqrt{2} + \sqrt{\frac{m}{kT}}v\right)}_{\text{これは常に⊕なので符号に影響しない。}} \underbrace{v\left(\sqrt{2} - \sqrt{\frac{m}{kT}}v\right)}_{\text{$f'(v)$ の符号 (⊕, ⊖) に関する本質的な部分なので，これを $\widetilde{f'(v)}$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

$f'(v) = 0$ のとき，

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

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

$f(v)$ の増減表は右のようになる。



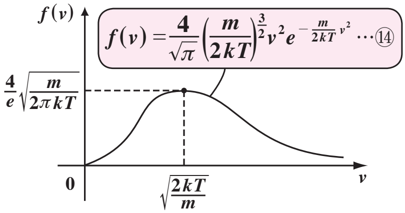
増減表

v	0		$\sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$	
$f'(v)$	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，$v = \sqrt{\dfrac{2kT}{m}}$ のとき $f(v)$ は最大となる。よって，これを

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑭$$

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

次に，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。

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

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

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

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

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

$$\langle v\rangle = \int_0^\infty v \cdot f(v)dv$$

これに⑭を代入して

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

a

積分公式：
$$\int_0^\infty x^3e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2a^2} \quad \cdots\cdots(＊)$$
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＜v＞ $= \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ となるんだね。

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

$$f(v) = \frac{4}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{m}{2kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots ⑭$$

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。

$$<v^2> = \int_0^\infty v^2 \cdot \underbrace{f(v)}_{\text{これに⑭を代入して}} dv$$

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

積分公式 (**P176**)

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

(a：正の定数)

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

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

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

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

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，

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

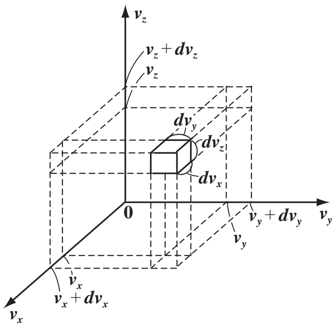
$$= \underbrace{4\pi v^2 dv}_{\text{速度空間内における，半径 } v\text{，厚さ } dv \text{ の球殻の微小体積}} N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \quad \cdots\cdots ⑬´´ \text{ となる。}$$

よって，dN 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

$$\begin{cases} [v_x,\ v_x + dv_x] \text{ かつ} \\ [v_y,\ v_y + dv_y] \text{ かつ} \\ [v_z,\ v_z + dv_z] \end{cases}$$

の微小な直方体の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



これを，$f(v_x,\ v_y,\ v_z)dv_x dv_y dv_z$ とおくと，

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

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。

$$N\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2)} dv_x dv_y dv_z$$

確率密度

確率

分子の個数

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。以上で，マクスウェルの速度分布則の解説も終了です。様々な物理的な思考法や数学的手法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！