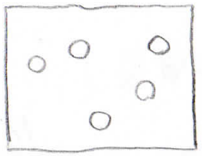
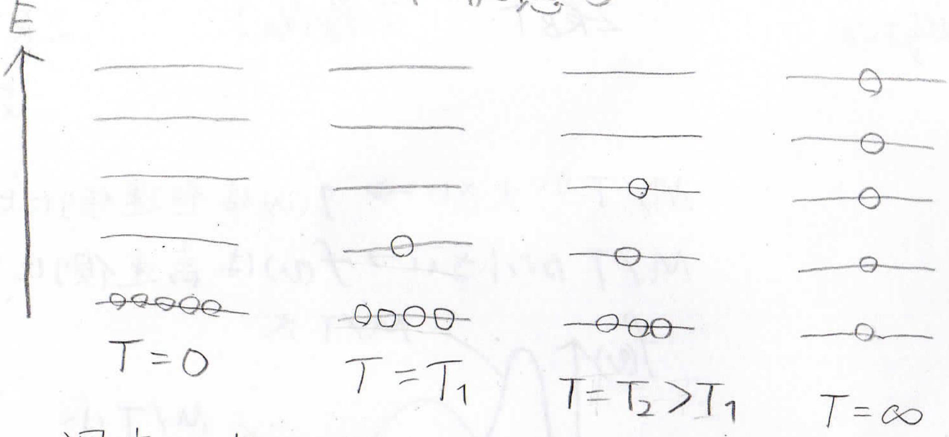
マクスウェル－ボルツマン分布

☆ ボルツマン分布



理想気体分子5個
体積V一定
エネルギー状態5つ



温度と各状態の分子数に相関

$$\frac{N_j}{N_i} = \exp\left(-\frac{E_j - E_i}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

i, j：状態の番号
N：分子数
E：モルあたりのエネルギー
ε：1個あたりのエネルギー
R：気体定数
k_B：ボルツマン定数 $1.38 \times 10^{-23}\ \mathrm{J K^{-1}}$

※ 縮退があるとき

$$\frac{N_j}{N_i} = \frac{g_j}{g_i} \exp\left(-\frac{\varepsilon_j - \varepsilon_i}{k_B T}\right)$$

g：縮退度

☆ マクスウェル－ボルツマン分布

分子がもつエネルギーを並進エネルギー（連続量）として考えた速度分布

速度 $\vec{v} = (v_x, v_y, v_z)$，$v = |\vec{v}|$ とする

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$$

・x軸方向のみで考えると、

$$\underbrace{f_x(v_x)}_{\text{確率密度}} dv_x = \underbrace{K}_{\text{規格化定数}} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

規格化条件より

$$\int_{-\infty}^{\infty} f_x(v_x)\, dv_x = K \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$

（ガウス積分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ ）

$$= K\left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$= 1$$

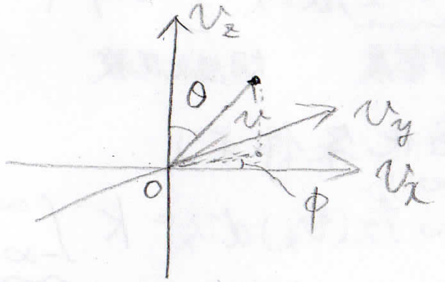
$$K = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}}$$

・全方向について考えると

$$f(\vec{v})d\vec{v} = \{f_x(v_x)dv_x\}\{f_y(v_y)dv_y\}\{f_z(v_z)dv_z\}$$
$$= f_x(v_x)f_y(v_y)f_z(v_z)\,dv_x dv_y dv_z$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{2k_B T}\right)dv_x dv_y dv_z$$

極座標に変換

$(v_x, v_y, v_z) \rightarrow (v, \theta, \phi)$



$$dv_x dv_y dv_z = \underbrace{v^2\sin\theta}_{\text{ヤコビアン}}\, dv\, d\theta\, d\phi$$

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\sin\theta\, d\theta\, d\phi = [\phi]_0^{2\pi}[-\cos\theta]_0^{\pi}$$
$$= 2\pi \times 2$$
$$= 4\pi$$

$$f(v)dv = 4\pi v^2\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right)dv$$

マクスウェル-ボルツマン分布

☆温度、モル質量による速度分布の変化

アボガドロ数 N_A とすると

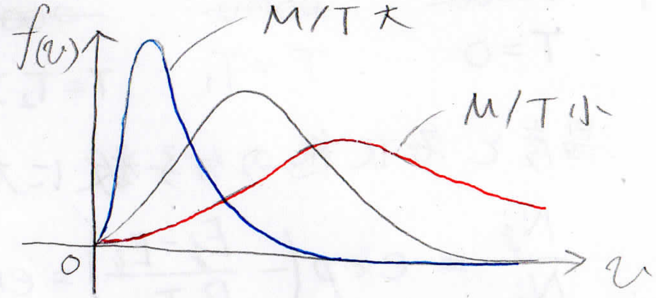
$mN_A = M$ (モル質量)

$$\frac{mv^2}{2k_B T} = \frac{Mv^2}{2k_B N_A T} = \frac{Mv^2}{2RT}$$

R：気体定数

M/T が大きい → $f(v)$ は低速側にピーク

M/T が小さい → $f(v)$ は高速側にピーク



低温, 大きなモル質量の場合

→速い分子はほぼいない

高温, 小さなモル質量の場合

→遅い分子もまあまあいる