第11回：熱統計力学

本日のゴール

気体分子運動論 ──→ 気体の振る舞いを理解

確率, 統計

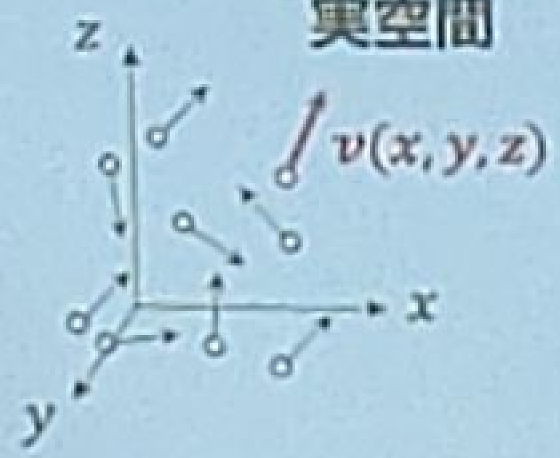
分子の振舞・・・確率で記述

"Maxwellの速度分布論"

Q: 気体を確率統計で扱ってもよいのか？

・1mol の気体分子	: 6.022×10^{23} 個	遥かに多い
全世界の人々	: 7×10^{9} 人 (70億)	
界のデジタルデータ	: 1.5×10^{23} byte	

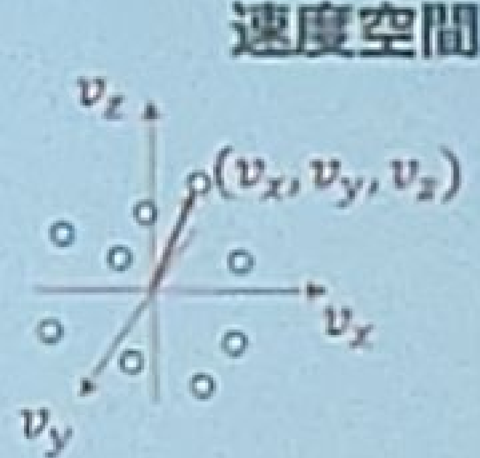
1.1) Maxwellの速度分布論



位置は考えない

→

速度 v で図示



気体分子運動論で記述する内部エネルギー

$$U = \sum_{i=1}^{N_A} \frac{1}{2} m v_i^2$$

速度でエネルギーを記述

v を確率，統計で取り扱ってみる

‖

速度 v の分子はいくつ存在するか？

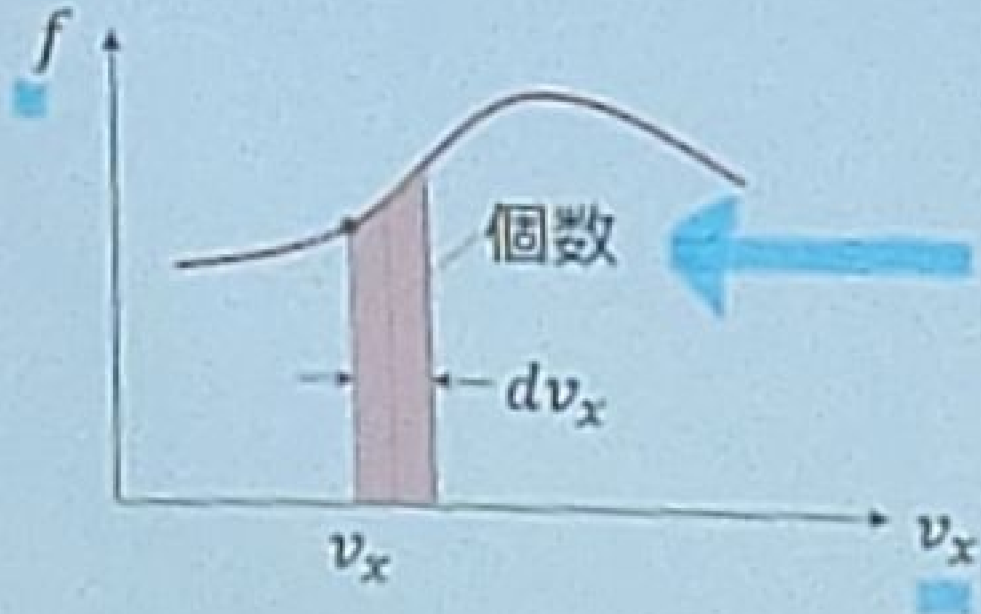
‖

“速度分布関数 $f(v)$”

f の形を決めたい

1.1)実際に考えてみよう

N個の一次元気体分子をまず考える



速度v_x くらいの分子の個数は？

$v_x + dv_x$

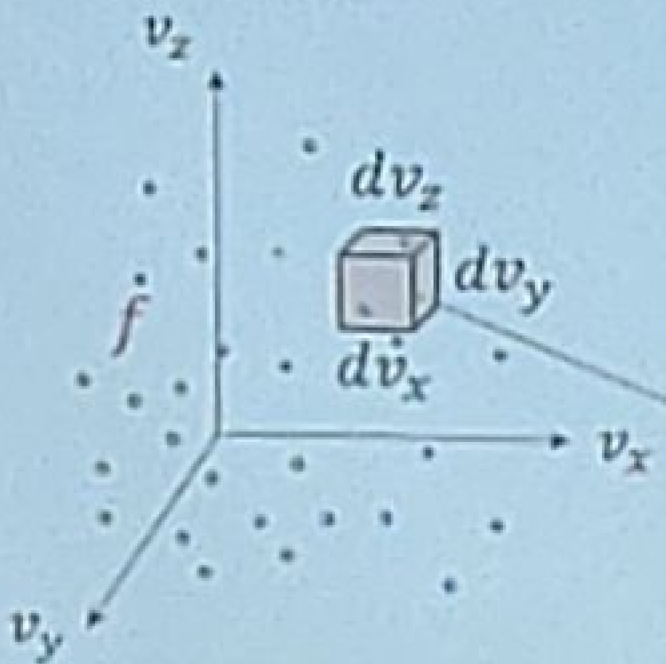
Q: 100m走の時間は？

また，全領域での積分は N 個でないといけないので，

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x)\, dv_x = N$$

これを3次元へ拡張する

1.2) 3次元への拡張



f を 3次元で考える ⟶ $f(v_x, v_y, v_z)$

※1次元の時と全く同じ考え方をする：($f(v_x)\,dv_x$)

微小体積 $dv_x dv_y dv_z$ 中の分子数は？

$$\underbrace{dN}_{個数} = \underbrace{f(v_x, v_y, v_z)}_{密度}\,\underbrace{dv_x dv_y dv_z}_{体積}$$

ここで，

仮定① ： v_x, v_y, v_z は互いに独立（相関関係なし）

仮定② ： f は球対称関数とする (直感的に理解可能)

全領域の積分は N なので，

$$\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(v_x, v_y, v_z)\,dv_x dv_y dv_z = N \quad \cdots ①$$

1.2) 3次元への拡張～続き～

f は球対称なので，$f(v_x, v_y, v_z)$ を $f(v_x^2, v_y^2, v_z^2)$ と書ける

また，v_x, v_y, v_z は互いに独立なので，新たな関数 g を導入

$f(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = g(v_x^2)\, g(v_y^2)\, g(v_z^2)$　　と書ける

ここで，v_x の分布は v_y, v_z に依存しないので

$v_y^2 = v_z^2 = \mathrm{C}$　　（C は定数）　　とし，

$g(\mathrm{C}) = n$　　（n は一定値）　　と置くと，

v_x^2のみに着目

$$\boxed{f(v_x^2, \mathrm{C}, \mathrm{C}) = g(v_x^2) \cdot n^2}$$ を得る

1.2) 3次元への拡張～続き～

$$f(v_x^2, C, C) = g(v_x^2) \cdot n^2$$

$$\therefore g(v_x^2) = \frac{f(v_x^2, C, C)}{n^2}$$

同様に,

$$g(v_y^2) = \frac{f(C, v_y^2, C)}{n^2}$$

$$g(v_z^2) = \frac{f(C, C, v_z^2)}{n^2}$$ を得る

これより,

$$f(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = \frac{1}{n^6} f(v_x^2, C, C)\, f(C, v_y^2, C)\, f(C, C, v_z^2)$$

$$\boxed{f(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = \frac{1}{n^6} f(v_x^2)\, f(v_y^2)\, f(v_z^2)}$$ を得る　　$\because$ Cは定数

1.2) 3次元への拡張～具体的な f の形は？～

$$f(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = \frac{1}{n^6} f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

この式を構成する関数を

$f(v_x^2) = \mathrm{C} \cdot e^{-\alpha v_x^2}$ （C, α は定数）とおくと，　証明略

$$f(v_x^2, v_y^2, v_z^2) = \frac{\mathrm{C}^3}{n^6} e^{-\alpha(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}$$

また，$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ が成立し，$\mathrm{A} = \frac{\mathrm{C}^3}{n^6}$ とおくと，

$$\boxed{f(v^2) = \frac{\mathrm{C}^3}{n^6} e^{-\alpha v^2} = \mathrm{A} e^{-\alpha v^2}}$$

A を求めれば具体的な f の形が出せる

1.2) 3次元への拡張～具体的な f の形は？～

①に代入(Aを求める)

$$\mathrm{A}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha v^2}\,dv_x dv_y dv_z = N \qquad \cdots ①'$$

ガウス積分より， $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\alpha x^2}dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ なので，①'は， 証明略

$$\mathrm{A}\left(\frac{\pi}{\alpha}\right)^{\frac{3}{2}} = N \qquad \therefore\ \mathrm{A} = N\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}}$$

以上より，

$$\boxed{f(v^2) = N\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha v^2}}$$ ：分布関数が求まった！

正規分布（Gaussi

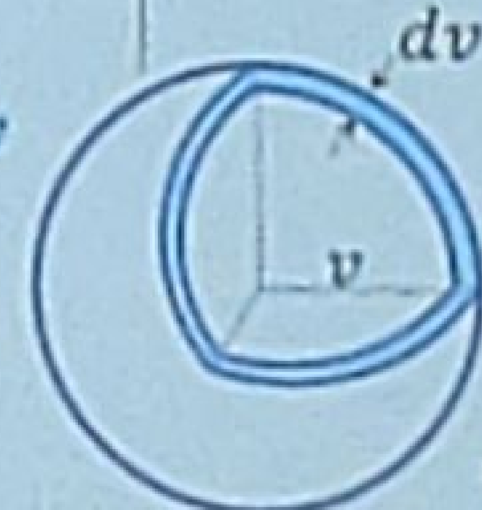
1.2) 3次元への拡張～具体的なαの形は？～

次にαを求める

内部エネルギー = 分子の運動エネルギー × 分布関数 × 微小(球面)体積

$$U = \int_0^\infty \frac{1}{2}mv^2 \cdot N\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha v^2} \cdot 4\pi v^2 dv$$

$$= 2mN\frac{\alpha^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv$$



ガウス積分より, $\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1\cdot 3\cdot 5\cdots(2n-1)}{2^{n+1}\alpha^n}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$ なので$(n=2)$,

$$U = \frac{3}{4}\frac{mN}{\alpha}$$

1.2) 3次元への拡張～具体的な α の形は？～

$1mol$ の場合，$N = N_A$ なので，

$$U = \frac{3}{4}\frac{mN_A}{\alpha}$$

一方，気体分子運動論より，

$$U = \frac{3}{2}RT = \frac{3}{2}N_A kT$$

(※第2回より)

よって

$$\alpha = \frac{m}{2kT}$$

以上より，

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

"Maxwellの速度分布則"

- m, k, T のみで表せる！
- 正規分布である！

⟶ 美しい式!!

2.1) 速度分布則の意味

・分布則の意味

$$\begin{cases} \displaystyle\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} f(v^2)\, dv_x dv_y dv_z = N & \text{全体で } N \text{ 個の分子} \\ \displaystyle f(v^2) = \underbrace{N}_{\text{分子の総数}} \underbrace{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2}}_{\text{存在確率}} & \text{速度分布} \end{cases}$$

$$P = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2}$$

確率

速度分布則は分子の存在確率を表している!!

3.1）演習

・根2乗平均速度 $\overline{v^2}$を統計分布から導出してみる。

Maxwellの速度分布則より，

$$f(v^2) = Ae^{-\alpha v^2} \qquad \left\{ \begin{aligned} A &= N\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \\ \alpha &= \frac{m}{2kT} \end{aligned} \right.$$

求めたい値　　確率

定義より，

ガウス積分

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^\infty v^2 f(v^2)\, 4\pi v^2 dv}{N} = \frac{4\pi A}{N}\int_0^\infty v^4 e^{-\alpha v^2} dv = \frac{4\pi A}{N}\frac{3}{8\alpha^2}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$$

積分すれば平均値が出せる

よって，

$$\boxed{\overline{v^2} = \frac{3}{2\alpha} = \frac{3kT}{m}}$$

既知の値と一致 !!

（第2回より）

課題

①本日取り上げたMaxwellの速度分布則は正規分布（$y = Ae^{-Bx^2}$）に従う。
この確率分布に従う現象の名前、縦軸y、横軸 xを自分なりに調査して説明せよ。
実データを示しながら議論するとなお良い。
A4 1ページ以内にまとめてください。

②余ったスペースで、熱力学の授業の感想を書いて下さい
（点数には影響しません）

期末試験について

自作のカンペを持ち込み可とします。

・A4 1ページ

・片面のみ

・手書きのみ