

熱工学講義資料 (分子運動論・統計力学による気体の性質)

S. Yamauchi

2013年10月21日

目次

1	気体の分子運動論	2
1.1	完全ガスモデル	2
1.2	ベルヌーイの関係式	2
1.3	Maxwell の速度分布則	4
1.4	エネルギー等配則	9
1.5	気体分子の衝突頻度と平均自由行程	9
2	気体分子の空間分布とエントロピー (統計力学入門)	11
2.1	気体中の分子の配置	11
2.2	気体が偏在する確率	12
2.3	気体中に空洞が生じる可能性	13
2.4	気体分子の最も確からしい空間分布	14
2.5	気体の自由膨張	15
2.6	気体の相互拡散	16
2.7	エントロピー	17
2.8	Maxwell-Boltzmann の分布則	18
3	付録	20
3.1	ベルヌーイの関係式における分子間衝突の考慮	20
3.2	Stirling の公式	20
3.3	Lagrange の未定乗数法	21
3.4	古典統計による気体分子の空間配置	22
3.5	重力場における気体分子の空間配置	25
3.6	統計力学による Maxwell の速度分布則の誘導	27
3.7	Maxwell-Boltzmann の分布則の誘導	29
3.8	量子統計による気体分子の分布則	31

熱力学は圧力，体積，温度等の熱力学的（巨視的）状態量を用いて，熱力学第一法則（エネルギー保存則），熱力学第二法則（エントロピー増大則），気体の諸法則（ボイル・シャルルの法則，その他）などの経験法則をもとに構成されている。

しかし，熱力学が対象とする物質は，多数の分子・原子から構成されている。これらの分子・原子は Newton 力学等の力学の法則にしたがって運動していると考えられるので，力学の法則を分子・原子の運動に適用することにより，熱力学の結果を導くことができるのではないかと期待される。膨大な数の分子・原子に力学の法則を適用すると，力学の法則からは予想もつかない別の姿が見えてきて，熱力学諸法則の深い意味を理解するのに役立つのではないかと思われる。

気体の種々の性質を分子運動から説明する試みは，当初は気体分子運動論 (kinetics) と呼ばれ，ベルヌーイの関係式にはじまり，Maxwell 分布則，平均自由行程，エネルギー等配則等の成果を挙げた。その後，この手法は気体にとどまらず熱力学の諸法則を分子原子の運動から説明するものとして拡張され，統計力学 (statistical dynamics または統計熱力学 statistical thermodynamics) と呼ばれ，現代の熱力学の一部または延長となり，物理学の重要な分野となっている（これに対して，元来の熱力学は古典熱力学と呼ばれる）。ここでは，統計力学の入口部分の紹介を行う。

1 気体の分子運動論

1.1 完全ガスモデル

固体では分子（または原子）が隣接して並んでいるのに対して，気体では分子間の距離ははるかに大きく，それぞれの分子は何もない空間を自由に飛び回っているとみなすことができる。完全ガス（理想気体）とは，そのような気体の特徴を理想化したものである。

分子原子レベルの微視的視点から気体を見るとき，次のような条件が成り立つ気体を完全ガス（または理想気体）とよぶ。

- (1) 分子間に引力や斥力は作用せず，衝突時に完全弾性衝突を行う。
- (2) 分子の大きさは平均距離に比べて非常に小さく，分子を大きさのない質点とみなすことができる。

以下のように，この仮定から熱力学での完全ガスの定義式 ($pV = NRT$ が成立する気体) を導くことができる。

1.2 ベルヌーイの関係式

Fig. 1 に示すように，1 辺の長さが l の立方体の空間を考え，3 辺に平行に x, y, z 軸を選ぶ。この中に質量 m の分子が N 個入っており，空間内を自由に飛び回り，壁面と衝突した際には，光の反射と同じように鏡面反射するものとする。その中のある 1 個の分子の x, y, z 方向速度を u, v, w とする。もし他の分子との衝突がなければ，この分子は立方体の六面と衝突を繰り返し， x 軸に垂直な 2 面に衝突するたびに x 方向の速度 u の向きを変えながら，その間を同じ速さで往復する。分子が壁に衝突する際に壁に及ぼす力が気体の圧力に対応すると考えることができる。

このとき， x 軸に垂直な右側の面 (図のピストンで示す面) に衝突する回数は単位時間あたり $u/(2l)$ であり，1 回の衝突での x 方向運動量の変化は $2mu$ である。したがって，1 個の分子がピストン頭部の壁面から

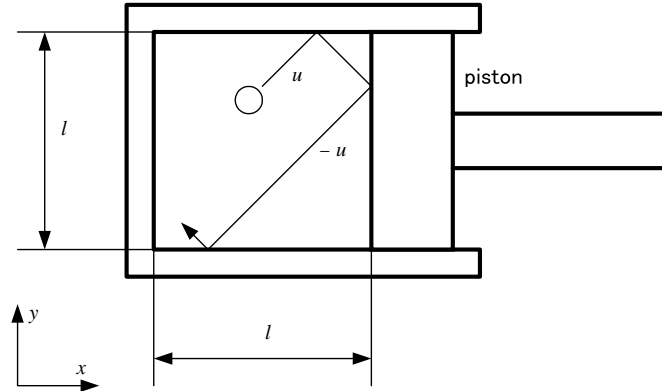


Fig. 1 気体の圧力

受ける単位時間あたりの運動量の変化は、

$$(\text{単位時間の衝突回数}) \times (\text{1回の衝突での運動量変化}) = \frac{u}{2l} \times 2mu = \frac{mu^2}{l}$$

となる。 N 個の分子全体がピストン頭部壁面で跳ね返るとき、単位時間に生じる運動量変化は、壁面が気体を押す力（気体が壁面に及ぼす力の逆向き）に等しい。単位面積あたりの力、すなわち気体がピストンに及ぼす圧力 p は

$$p = \frac{1}{l^2} \sum \frac{mu^2}{l} = \frac{m}{l^3} \sum u^2 = m \frac{N}{V} \overline{u^2}$$

となり、書き直して

$$pV = mN\overline{u^2} \quad (1)$$

の関係が得られる*1。ここで、 $\overline{u^2} = \frac{1}{N} \sum_N u^2$ は分子の x 方向速度の 2 乗平均値である。

気体分子は不規則に運動して全体として静止しているの、特にどこかの方向の速度成分が大きくなることは考えられない。したがって、 x 方向の 2 乗平均速度 $\overline{u^2}$ は y および z 方向の値 $\overline{v^2}$ および $\overline{w^2}$ に等しいと考えられる。

$$\overline{u^2} = \overline{v^2} = \overline{w^2} = \frac{\overline{u^2} + \overline{v^2} + \overline{w^2}}{3} = \frac{1}{3} \overline{c^2} \quad (2)$$

式 (1) の $\overline{u^2}$ を $\overline{c^2}$ で表して、次の関係式が得られる。

気体の圧力、体積と内部エネルギーの間に次の ベルヌーイ (Bernoulli) の関係式 が成立する。

$$pV = mN\overline{u^2} = \frac{1}{3} Nm\overline{c^2} = \frac{2}{3} U \quad (3)$$

ただし、 U は気体分子の全並進運動エネルギー $U = N\frac{1}{2}m\overline{c^2}$ である。

つまり、気体の圧力と体積の積は気体分子の全並進運動エネルギーの $2/3$ 倍に等しい。

p と V が反比例するというのはボイルの法則であるが、ベルヌーイは気体分子運動からこれを導き、またエ

*1 実際には気体分子は短い時間間隔で他の分子と衝突を繰り返しており、この分子間衝突を考慮しても、付録 3.1 節のように結果は同じである。

エネルギーとの関係も示した。この気体のモル数を ν 、一般ガス定数を R_0 と表すとき、状態式

$$pV = \nu R_0 T$$

が成立する。これと式 (3) を比較すると、

$$\frac{2}{3}U = \nu R_0 T$$

つまり内部エネルギーは

$$U = \frac{3}{2}\nu R_0 T \quad (4)$$

また、含まれる分子数 $N = \nu N_0$ (N_0 はアボガドロ数) で式 (4) を割って、分子 1 個あたりの平均エネルギーを考えると、

$$\frac{U}{N} = \frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2}\frac{R_0}{N_0}T = \frac{3}{2}kT \quad (5)$$

となっていることが分かる。ただし、 k は 1 分子あたりのガス定数 (Boltzmann 定数) である。

$$k = \frac{R}{N} = \frac{R_0}{N_0} = \frac{8.3143 \times 10^3 \text{ J/(kmol K)}}{6.02252 \times 10^{26} \text{ 1/kmol}} = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K} \quad (6)$$

1.3 Maxwell の速度分布則

前節では気体分子の 2 乗平均速度 $\overline{c^2}$ を用いた。

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N} \sum^N c^2 = \frac{1}{N} \sum^N (u^2 + v^2 + w^2)$$

気体分子の速度は大きいものもあれば小さいものもあり、他の分子や壁との衝突により速度が変化する。平衡状態では、その分子の速度の分布 (速度に応じた度数分布) はある形に落ち着いており、時間的に変化しないものと考えられる。ここでは、重力等の外力は作用していないものとして、この分子の速度分布について考える。

Fig.2 のように速度成分 (u, v, w) を座標軸とした空間を速度空間とよぶ。ある瞬間の分子の速度をプロットすれば、分子数に対応した膨大な数の点が描ける。この点が速度空間にどのように分布するかを考える。

分子の個数を N とするとき、 x 方向の速度成分が $u \sim u + \Delta u$ の範囲の値となる個数を ΔN_u とする (速度の幅 Δu は十分小さく選ぶ)。 ΔN_u は、 u 軸に垂直な狭い間隔の 2 面間に挟まれた板状の空間内の分子個数である。分子運動はまったく不規則であり、速度成分 u, v, w 間に相関がないと考え、比 $\Delta N_u/N$ は u のみに依存して次式で表される。

$$\Delta N_u = N f_1(u) \Delta u \quad (7)$$

ここで、 $f_1(u)$ は u に関する確率密度関数を表している。

分子運動には特定の方向がないことから、 y, z 方向の速度 v, w についても、同様に次式が成立する。

$$\Delta N_v = N f_1(v) \Delta v \quad (8)$$

$$\Delta N_w = N f_1(w) \Delta w \quad (9)$$

式 (7) の ΔN_u のうち、さらに y 方向速度が $v \sim v + \Delta v$ の範囲の値となる分子数 $\Delta^2 N_{uv}$ を考える。 $\Delta^2 N_{uv}$ は断面が $\Delta u \times \Delta v$ で w 軸方向に無限に長い角柱内に含まれる分子の個数である。速度成分 u, v 間に相関がないので、

$$\frac{\Delta^2 N_{uv}}{\Delta N_u} = \frac{\Delta N_v}{N} = f_1(v) \Delta v$$

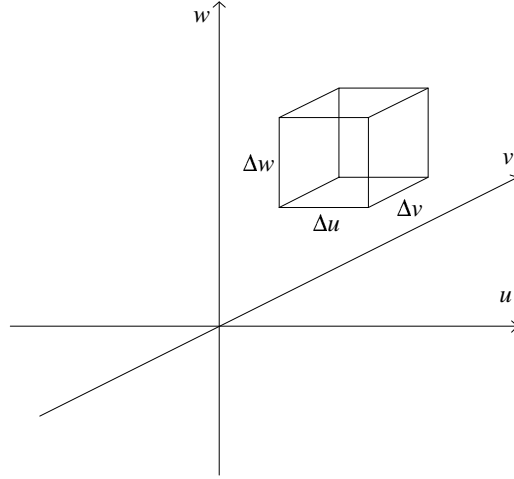


Fig. 2 速度空間

となり，したがって

$$\Delta^2 N_{uv} = \Delta N_u f_1(v) \Delta v = N f_1(u) f_1(v) \Delta u \Delta v$$

となる。さらに， $\Delta^2 N_{uv}$ のうち z 方向速度も $w \sim w + \Delta w$ の範囲の値となる分子数についても同様であるので，次の結果が得られる。

各速度成分が (u, v, w) から $(u + \Delta u, v + \Delta v, w + \Delta w)$ の範囲となる分子数 $\Delta^3 N_{uvw}$ は次式で表されることになる。

$$\Delta^3 N_{uvw} = N f_1(u) f_1(v) f_1(w) \Delta u \Delta v \Delta w = N f(u, v, w) \Delta u \Delta v \Delta w \quad (10)$$

$$f(u, v, w) = f_1(u) f_1(v) f_1(w) \quad (11)$$

$f(u, v, w)$ は (u, v, w) に関する確率密度関数である。

次に， $f(u, v, w)$ または $f_1(u)$ の具体的な関数形について考える。

分子運動には特定の方向がないことから，

$$u^2 + v^2 + w^2 = \text{const.} \quad (12)$$

となる球面上では確率密度関数 $f(u, v, w)$ の値は同一でなければならない。

$$f(u, v, w) = f_1(u) f_1(v) f_1(w) = \text{const.} \quad (13)$$

つまり，式 (12) の球面に沿う u, v, w の微小変化量 $\Delta u, \Delta v, \Delta w$ に対して，次式が成り立たねばならない。

$$f_1(v) f_1(w) \frac{\partial f_1(u)}{\partial u} \Delta u + f_1(u) f_1(w) \frac{\partial f_1(v)}{\partial v} \Delta v + f_1(u) f_1(v) \frac{\partial f_1(w)}{\partial w} \Delta w = 0$$

ただし，球面に沿う条件より

$$2u \Delta u + 2v \Delta v + 2w \Delta w = 0$$

両者を書き直して，

$$\frac{1}{f_1(u)} \frac{\partial f_1(u)}{\partial u} \Delta u + \frac{1}{f_1(v)} \frac{\partial f_1(v)}{\partial v} \Delta v + \frac{1}{f_1(w)} \frac{\partial f_1(w)}{\partial w} \Delta w = 0 \quad (14)$$

$$u\Delta u + v\Delta v + w\Delta w = 0 \quad (15)$$

式 (15) の条件を満たすように $\Delta u, \Delta v, \Delta w$ が変化するとき，式 (14) を満たす関数 $f_1(u)$ を求めればよい。これには Lagrange の未定乗数法（付録の 3.3 節参照）を用いることができる。

式 (15) に定数 βm を掛けて（ m は分子の質量で βm はある定数），式 (14) に加えると次式を得る。

$$\left[\frac{1}{f_1(u)} \frac{df_1(u)}{du} + \beta m u \right] \Delta u + \left[\frac{1}{f_1(v)} \frac{df_1(v)}{dv} + \beta m v \right] \Delta v + \left[\frac{1}{f_1(w)} \frac{df_1(w)}{dw} + \beta m w \right] \Delta w = 0 \quad (16)$$

適当な定数 β のもとで，任意の $\Delta u, \Delta v, \Delta w$ について上の式が成立するためには，

$$\frac{1}{f_1(u)} \frac{df_1(u)}{du} + \beta m u = 0 \quad (17)$$

$$\frac{1}{f_1(v)} \frac{df_1(v)}{dv} + \beta m v = 0 \quad (18)$$

$$\frac{1}{f_1(w)} \frac{df_1(w)}{dw} + \beta m w = 0 \quad (19)$$

でなければならない。上の各式は，それぞれ u, v, w のみを独立変数として含む同じ形の常微分方程式であるので，たとえば， x 成分に関する式 (17) を積分して，次式を得る。

$$\ln f_1(u) + \frac{1}{2} \beta m u^2 = \ln A$$

または

$$f_1(u) = A e^{-\frac{1}{2} \beta m u^2}$$

同様にして，

$$f_1(v) = A e^{-\frac{1}{2} \beta m v^2}$$

$$f_1(w) = A e^{-\frac{1}{2} \beta m w^2}$$

これらを式 (11) に用いて，確率密度関数は次式となる。

$$f(u, v, w) = A^3 e^{-\frac{1}{2} \beta m (u^2 + v^2 + w^2)} \quad (20)$$

ところで，

$$u^2 + v^2 + w^2 = c^2 = \text{const.}$$

となる球面上では確率密度 $f(u, v, w)$ の値は同一であるので，厚さ Δc の球殻 $c = c \sim c + \Delta c$ に含まれる分子数を ΔN_c とすると，

$$\Delta N_c = N f(u, v, w) \times 4\pi c^2 \Delta c = N f_c(c) \Delta c \quad (21)$$

$$f_c(c) = 4\pi c^2 f(u, v, w) = 4\pi c^2 A^3 e^{-\frac{1}{2} \beta m c^2} \quad (22)$$

となる。 $f_c(c)$ は c に関する確率密度関数である。

ここで，式 (20), (21) に含まれる定数 A および β について考える。

Table 1 積分値 $I_n = \int_0^\infty x^n e^{-ax^2} dx$

n	I_n	n	I_n
0	$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$	1	$\frac{1}{2a}$
2	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}$	3	$\frac{1}{2a^2}$
4	$\frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}$	5	$\frac{1}{a^3}$
6	$\frac{15}{16} \sqrt{\frac{\pi}{a^7}}$	7	$\frac{3}{a^4}$

分子の総数は N であることから，式 (21) を積分して，

$$N = 4\pi N A^3 \int_0^\infty c^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m c^2} dc$$

この積分値は Table 1 に示すように， $\frac{1}{4}\pi^{\frac{1}{2}}/(\frac{1}{2}\beta m)^{\frac{3}{2}}$ となり，

$$N = 4\pi N A^3 \frac{\frac{1}{4}\pi^{\frac{1}{2}}}{(\frac{1}{2}\beta m)^{\frac{3}{2}}}$$

つまり，

$$A^3 = \left(\frac{\frac{1}{2}\beta m}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (23)$$

次に β の意味を考えるため，速度の大きさの 2 乗平均値 $\overline{c^2} = \frac{1}{N} \int_0^\infty c^2 dN_c$ を求める。式 (21) を用いて，

$$\overline{c^2} = \frac{1}{N} \int_0^\infty c^2 dN_c = \frac{1}{N} \int_0^\infty c^2 4\pi N A^3 c^2 e^{-\frac{1}{2}\beta m c^2} dc = 4\pi A^3 \int_0^\infty c^4 e^{-\frac{1}{2}\beta m c^2} dc$$

Table 1 より上の積分値は $\frac{3}{8}\pi^{\frac{1}{2}}/(\frac{1}{2}\beta m)^{\frac{5}{2}}$ であり，また式 (23) の A^3 を用いて，

$$\overline{c^2} = 4\pi \left(\frac{\frac{1}{2}\beta m}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{3\pi^{\frac{1}{2}}}{8(\frac{1}{2}\beta m)^{\frac{5}{2}}} = \frac{3}{\beta m} \quad (24)$$

となる。

前節の式 (5) で示したように，分子 1 個の平均エネルギーは $\frac{3}{2}kT$ であるので，

$$\frac{1}{2}m\overline{c^2} = \frac{3}{2\beta} = \frac{3}{2}kT$$

つまり

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (25)$$

となる。

以上の結果をまとめると，次のようになる。

熱平衡状態の気体分子の速度は次の Maxwell の速度分布となる。

速度が $c = c \sim c + \Delta c$ に含まれる分子数 ΔN_c は,

$$\frac{\Delta N_c}{\Delta c} = N f_c(c) \quad (26)$$

$$f_c(c) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \left(\frac{m}{kT}\right)^{\frac{3}{2}} c^2 \exp\left\{-\frac{mc^2}{2kT}\right\} \quad (27)$$

速度成分が (u, v, w) から $(u + \Delta u, v + \Delta v, w + \Delta w)$ の範囲となる分子数 $\Delta^3 N_{uvw}$ は

$$\frac{\Delta^3 N_{uvw}}{\Delta u \Delta v \Delta w} = N f(u, v, w) \quad (28)$$

$$f(u, v, w) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} \exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2 + v^2 + w^2)\right\} \quad (29)$$

となる。

異なる温度に対する Maxwell 分布則 $f_c(c)$ および $f(u, v, w)$ を Fig. 3 および Fig. 4 に示す。

速度の大きさの平均値 \bar{c} , 速度の大きさの 2 乗平均値 $\overline{c^2}$ は次式となる。

$$\bar{c} = \int_0^\infty c f_c(c) dc = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (30)$$

$$\overline{c^2} = \int_0^\infty c^2 f_c(c) dc = \frac{3kT}{m} \quad (31)$$

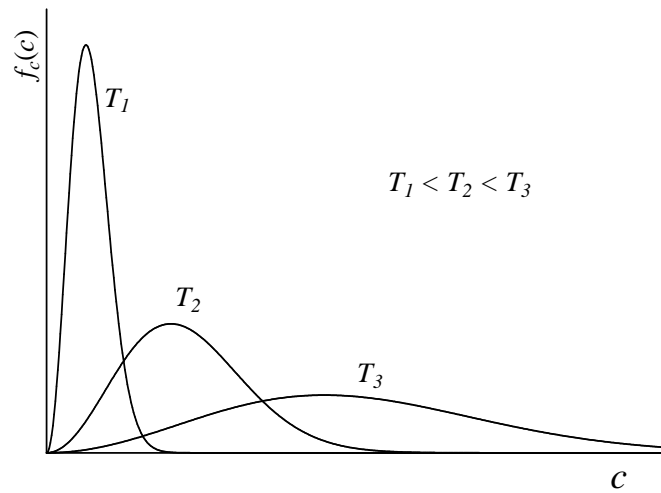


Fig. 3 Maxwell 分布則 (速度絶対値 c)

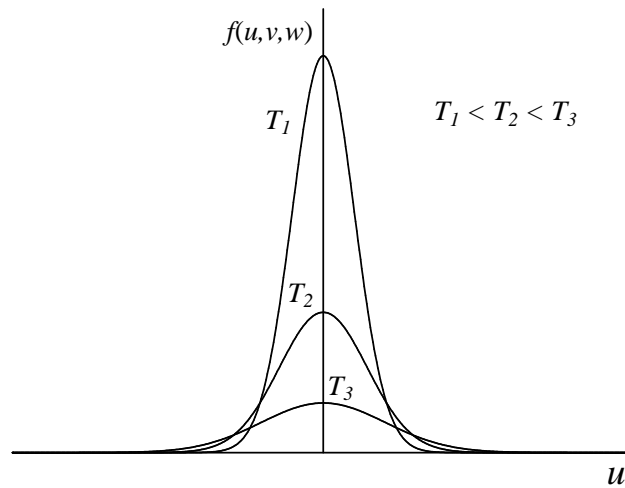


Fig. 4 Maxwell 分布則 (速度成分 u, v, w)

1.4 エネルギー等配則

式 (5) の運動エネルギーは、分子の並進運動のみを含んでいる。並進運動には x , y および z の 3 方向の自由度があることより、1 自由度あたりの平均運動エネルギーは $\frac{1}{2}kT$ となっている。

多原子が結合した気体分子の運動は、3 方向の並進運動、いくつかの軸周りの回転運動およびいくつかのモードの振動に分けることができる。回転運動についても並進運動と同様に、1 自由度あたり $\frac{1}{2}kT$ の平均エネルギーを持つことが知られている (エネルギー等配則)。しかし、振動のエネルギーは、量子効果のためこの値より小さくなる (温度が低いほど著しい)。

気体分子の並進および回転運動は、1 自由度あたりそれぞれ $\frac{1}{2}kT$ の平均エネルギーを持つ (エネルギー等配則)。

1.5 気体分子の衝突頻度と平均自由行程

分子は熱運動しながら互いに衝突している。衝突と衝突の間に飛行する平均の距離を平均自由行程という。

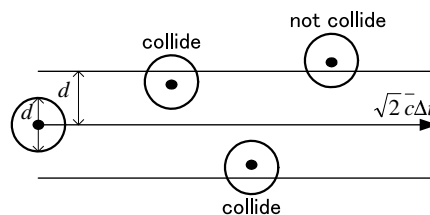


Fig. 5 衝突断面積と平均自由行程

気体分子の速度（絶対値）の平均値が式 (30) で表されるとき，分子と分子が接近する相対速度の平均値は $\sqrt{2}\bar{c}$ となることが知られている（衝突する角度が種々であるため， \bar{c} 等とはならない [5]）。ある分子が単位時間に他の分子と衝突する回数（衝突頻度）は，Fig. 5 に示すように，半径 d (分子の直径) で長さが $\sqrt{2}\bar{c}$ の円筒内に位置する他の分子の数に等しい。注目している分子は衝突により方向を変え，他の分子も動いているが，衝突頻度は，静止した分子の中を速度 $\sqrt{2}\bar{c}$ で直線的に移動するときの衝突頻度に結果的に等しくなる。

式 (30) より，平均相対速度は

$$\sqrt{2}\bar{c} = \sqrt{\frac{16kT}{\pi m}}$$

であり，また気体の状態式 $pV = NkT$ より，

$$n = \frac{N}{V} = \frac{p}{kT}$$

であることを用いると，下記の結果が得られる。

衝突頻度 Z および平均自由行程 λ は次式のように求まる ([5])。

$$Z = \sqrt{2}\bar{c}\sigma n = \sqrt{\frac{16kT}{\pi m}} \sigma \frac{p}{kT} = \frac{4\sigma p}{\sqrt{\pi mkT}} \quad (32)$$

$$\lambda = \frac{\bar{c}}{Z} = \frac{1}{\sqrt{2}\sigma n} = \frac{kT}{\sqrt{2}\sigma p} \quad (33)$$

ただし， n は分子の数密度（単位体積あたりの分子数）であり， σ は分子の衝突断面積 (πd^2) である。

分子の衝突断面積 σ は気体の種類に依存する。いくつかの例を Table 2 に示す。

Table 2 衝突断面積

気体	分子式	$\sigma, \times 10^{-18} \text{ m}^2$
ヘリウム	He	0.21
ネオン	Ne	0.24
水素	H ₂	0.27
アルゴン	Ar	0.36
酸素	O ₂	0.40
窒素	N ₂	0.43
メタン	CH ₄	0.46
炭酸ガス	CO ₂	0.52
亜硫酸ガス	SO ₂	0.58
エチレン	C ₂ H ₄	0.64
ベンゼン	C ₆ H ₆	0.88
塩素	Cl ₂	0.93

2 気体分子の空間分布とエントロピー (統計力学入門)

2.1 気体中の分子の配置

容器に気体を閉じ込めると気体は均一に分布し、経験上どの部分も気体密度は等しくなる。しかし、気体は有限個の分子で構成され、それらの分子が不規則に容器内空間を飛び回っていることを考えると、ある部分に多くの分子が集まり、別の部分が希薄となる瞬間もあり得るのではないかと考えられる。

ここでは、このような気体分子の空間内分布を主な対象として、熱力学第二法則（エントロピー増大法則）の意味をより深く理解することを目的とする [2][3]。なお、分子・原子の挙動は正確には量子力学に基かねばならないが、ここでは、古典的な分子・原子像に基いて議論する。量子力学に基く扱いについては、文中の脚注や巻末の付録（第 3.8 節）等を参考にして、各自で勉強していただきたい。

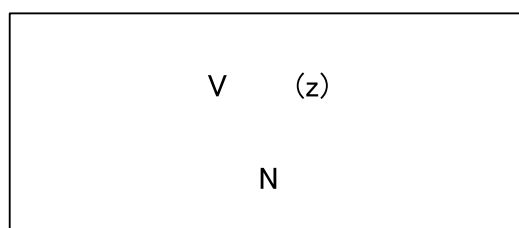


Fig. 6 気体分子の空間配置

Fig. 6 のように、 N 個の分子で構成される気体が体積 V の空間を占めているとする。分子の空間配置を扱いやすくするために、この空間を等しいサイズの小さい細胞に分割して考える*2。空間 V 内の細胞の数を z とすると、 z は体積 V に比例すると考えることができる。

1 個の気体分子を空間内の z 個の細胞のいずれかに配置する配置の数は z とおりである。2 個目以降も、1 個目と同じ細胞に入ることを許すとすると、同じく z とおりであるので、 N 個の分子を配置する配置の総数は、 z^N とおりとなる*3。

ここで求めた配置の総数の中には、ある組の分子を単に入れ替えただけの配置も異なる配置として数えられている。個々の気体分子を識別できないとすると*4、複数の分子同士を入れ替えた配置は同一の配置と考えられる。 N 個の分子を入れ替えただけの配置は $N!$ とおりづつ存在するから、これらを同一の配置と考えると、この結果を $N!$ で割る必要がある。

体積 V 内の細胞の数を z とするとき、 N 個の気体分子を体積 V の空間に配置する配置の数は

$$W = \frac{z^N}{N!} \propto \frac{V^N}{N!} \quad (34)$$

である。

*2 以下の検討の結果には分割する細胞のサイズが影響する。ここでは、細胞のサイズは位置の観測誤差程度のサイズと考えておけばよい。細胞のサイズの問題は、量子力学において解決される (3.8 節参照)。

*3 同じ細胞には 1 個の分子しか入らないとすると、 z^N ではなく $z P_N$ とおりとなるが、 $z \gg N \gg 1$ のもとでは両者は近似的に一致する。

*4 量子力学によると、同種の個々の分子や原子を区別することはできない（個性がない）とされている。

2.2 気体が偏在する確率

上式の W とおりの配置の中には，分子が等間隔に規則的に配置されているものもあれば，右の方に偏っているものも，また左の方に偏っているものもある。それらの個々の配置は，どれも等しい確率で実現されると考えられるが，その中で左右どちらかの側に気体分子が偏った配置がどの程度の割合で含まれるかということについて，以下に検討する。

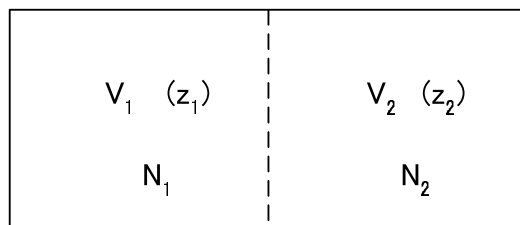


Fig. 7 気体の偏在

Fig. 7 のように，全体の空間 V を 体積 V_1 および V_2 の 2 つの部分空間に分けて考える。それぞれの空間には体積に比例して z_1 および z_2 個の細胞が含まれている。体積 V_1 の部分に N_1 個の分子を配置する配置数は

$$W_1 = \frac{z_1^{N_1}}{N_1!}$$

であり，体積 V_2 の部分に N_2 個の分子を配置する配置数は

$$W_2 = \frac{z_2^{N_2}}{N_2!}$$

であるから，体積 V_1 の部分に N_1 個の分子を配置し，体積 V_2 の部分に N_2 個の分子を配置する配置の総数は両者の積となり，次式で与えられる

N 個の分子より構成される気体が体積 V の空間を占めている。 V を V_1 と V_2 の 2 つの部分に分けて扱うとき， V_1 の部分に N_1 個の分子が配置され， V_2 の部分に N_2 個の分子が配置される配置の数は

$$W(N_1, N_2) = \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \propto \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{N_1! N_2!} \quad (35)$$

である。ただし，

$$N_1 + N_2 = N$$

$$V_1 + V_2 = V$$

$$z_1 + z_2 = z$$

また，この配置が実現される確率は，式 (35) と式 (34) の比を取って次のように表される。

N 個の分子より構成される気体が体積 V の空間を占めている。 V を V_1 と V_2 の 2 つの部分に分けて扱うとき、 V_1 の部分に N_1 個の分子が位置し、 V_2 の部分に N_2 個の分子が位置する確率は

$$\begin{aligned} w(N_1, N_2) &= \frac{W(N_1, N_2)}{W} = \frac{z_1^{N_1} z_2^{N_2} N!}{N_1! N_2! z^N} \\ &= \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{z_1}{z}\right)^{N_1} \left(\frac{z_2}{z}\right)^{N_2} = \frac{N!}{N_1! N_2!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^{N_1} \left(\frac{V_2}{V}\right)^{N_2} \end{aligned} \quad (36)$$

となる。

2.3 気体中に空洞が生じる可能性

N 個の分子よりなる気体が体積 V の空間を自由に飛び回っている状態を考える。体積 V を V_A と V_B の 2 つの部分に分けたとき、それぞれの部分空間には分子が出たり入ったりして、その中に含まれる分子の数は時々刻々と変化している。 N 個の分子全てが体積 V_A 部分に集まり、 V_B 部分が真空となる確率は、式 (36) に $V_1 = V_A$ 、 $V_2 = V_B$ 、 $N_1 = N$ 、 $N_2 = 0$ を代入して、次式で与えられる。

$$w(N, 0) = \frac{N!}{N! 0!} \left(\frac{V_A}{V}\right)^N \left(\frac{V_B}{V}\right)^0 = \left(\frac{V_A}{V}\right)^N = \left(1 - \frac{V_B}{V}\right)^N \quad (37)$$

N と V_B/V のいくつかの値について、式 (37) の計算結果を Table 3 に示す。

Table 3 V_B の空洞が生じる確率

N	$V_B/V = 0.5$	$V_B/V = 0.1$	$V_B/V = 0.001$	$V_B/V = 1 \times 10^{-9}$
2	1/4	1/1.23	1/1.002	1/1.000000002
10	1/10200	1/2.87	1/1.010	1/1.00000001
10^3	$1/1.07 \times 10^{301}$	$1/5.72 \times 10^{45}$	1/2.72	1/1.000001
10^9	$1/10^{3.01 \times 10^8}$	$1/10^{4.58 \times 10^7}$	$1/10^{4.35 \times 10^5}$	1/2.72
10^{18}	$1/10^{3.01 \times 10^{17}}$	$1/10^{4.58 \times 10^{16}}$	$1/10^{4.35 \times 10^{14}}$	$1/10^{4.34 \times 10^8}$
10^{27}	$1/10^{3.01 \times 10^{26}}$	$1/10^{4.58 \times 10^{25}}$	$1/10^{4.35 \times 10^{23}}$	$1/10^{4.34 \times 10^{17}}$

Table 3 で、 10^{27} 個は 1.6 kmol であり、標準状態で約 37m^3 に相当する。その中に $V_B = 37 \times 10^{-9}\text{m}^3 = 37\text{mm}^3$ (3.3mm 立方) 程度の小さい空間 ($V_B/V = 1.0 \times 10^{-9}$) を考えると、そこには空気 (酸素または窒素) の分子が出たり入ったりしているが、全ての分子がそこから出て行く確率は、 $1/10^{4.34 \times 10^{17}}$ 程度 (表の右下隅の値)、つまり、 $10^{4.34 \times 10^{17}}$ 回観測して 1 回観測できる程度の確率となっている。

これがいかに微小な確率であるかは、以下のように考えると分かりやすい。1 秒間に 1,000,000 回 (つまり、 $1\mu\text{s}$ ごとに 1 回) 観測するとすれば、

$$\frac{10^{4.34 \times 10^{17}} \text{回}}{10^6 \times 3600 \times 24 \times 365.25 \text{回/年}} = 10^{4.34 \times 10^{17} - 13.5} \simeq 10^{4.34 \times 10^{17}} \text{年}$$

に 1 度の確率で観測されることになる。地球の歴史は約 46 億年 ($4.6 \times 10^9 = 10^{9.66}$) とされている事を考えると、この確率がいかに小さいか分かるであろう。また、1 秒間に 1,000,000 回という観測回数も、上式の指

数の誤差のオーダーであり、1 年間に 1 回観測したのと大差ない結果となっている。このことから考えて、上述のような現象はまず起こり得ないと思われる。

アボガドロ数個程度の膨大な数の分子から構成される気体において、巨視的な空洞が生じる確率は極めて小さい（実質上ゼロに等しい）。

2.4 気体分子の最も確からしい空間分布

空間 V を V_1 と V_2 の部分空間に分割したとき、それぞれの部分空間に配置される分子の数が N_1, N_2 となる確率は、式 (36) で求まる。 $V_1 = V_2$ としたとき、いくつかの N の値に対する式 (36) の値を、極大値が等しくなるように重ねて、Fig. 8 に示す。

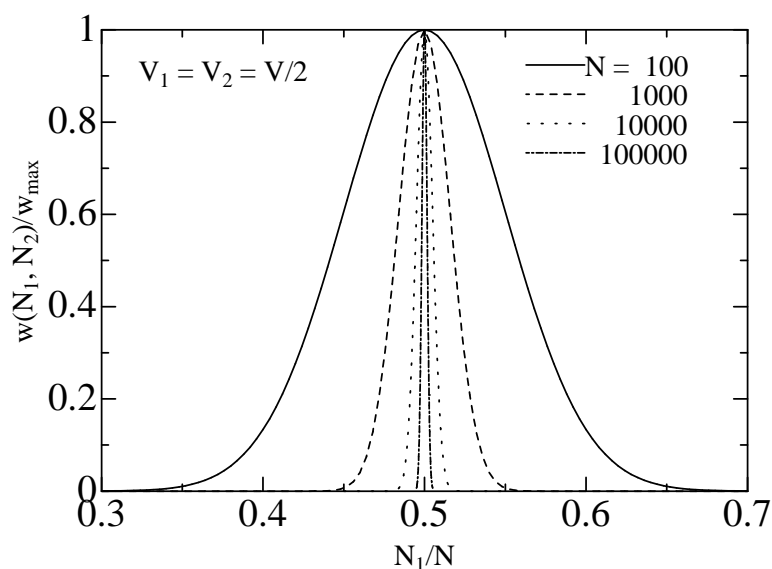


Fig. 8 空間配置の確率分布

図から分かるように、分子が分布する確率は、 $N_1 : N_2 = 1 : 1$ の場合が最大であり、それからはずれる（気体分子が偏在する）確率は、分子数 N が大きくなるにつれて、急速に小さくなり、図の例で N が 10^6 以上となる条件では、 $N_1/N = 0.5$ を通る鉛直線の線幅内に収まってしまふ。 $N = 10^{20}$ 程度の巨視的な系では、均一分布からはずれた分布（不均一分布）となることは、実質上起こり得ないと見なすことができる。

以上の結果は、 $V_1 : V_2$ を変えても同様であり、次の結論が得られる。

重力等の外力が作用していないとき、気体が均一分布

$$N_1 : N_2 = V_1 : V_2$$

以外の分布となることは、実質上起こりえない。

より一般的な扱いを付録 3.4 節および 3.5 節に示す。

2.5 気体の自由膨張

2つに仕切られた容器の一方 V_A に気体を入れ、他方 V_B を真空に保った後、仕切りを取り払うと、気体は急速に膨張して容器全体に広がり (自由膨張)、決して元には戻らない (Fig. 9)。

この変化を微視的に (分子レベルで) 見ると、分子の飛び回れる空間が増大して、分子を配置する配置の総数が増えることに対応している。

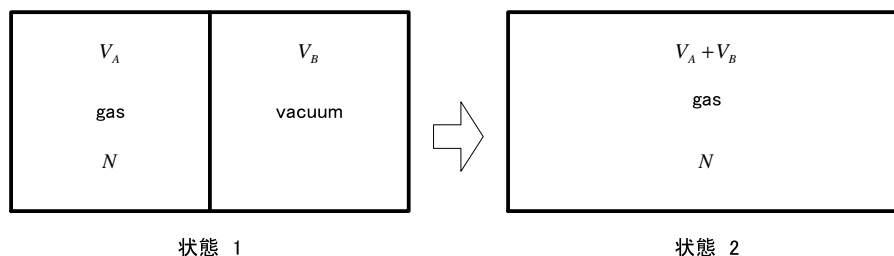


Fig. 9 気体の自由膨張

体積 V_A の空間にだけ N 個の分子を配置する配置数は、式 (34) に示したように、

$$W_1 = \frac{z_A^N}{N!} \propto \frac{V_A^N}{N!}$$

である。一方、体積 $V = V_A + V_B$ の空間全体に N 個の分子を配置する配置数は

$$W_2 = \frac{(z_A + z_B)^N}{N!} \propto \frac{(V_A + V_B)^N}{N!}$$

であり、変化後 2 と変化前 1 で配置の数は、

$$\frac{W_2}{W_1} = \left(\frac{z_A + z_B}{z_A} \right)^N = \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)^N \quad (38)$$

倍となっている。

気体が全体に膨張した後も、気体分子は不規則に飛び回っているから、全ての分子が偶然 V_A に配置されて、元と同じ状態 1 になる可能性もゼロではない。しかしこの確率は上式の逆数 W_1/W_2 であり、2.3 節で示したように、想像できないくらい小さい値であり、実際上あり得ない現象である。

熱力学によると、気体 (完全ガス) の自由膨張に伴うエントロピー増加量は次式で表される。

$$S_2 - S_1 = GR \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = Nk \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} = k \ln \left(\frac{V_A + V_B}{V_A} \right)^N \quad (39)$$

ここでは、質量 G の気体のガス定数 GR は、分子数 N と 1 分子あたりのガス定数 (Boltzmann 定数) k の積に等しいこと ($GR = Nk$) を用いている。

上の式 (38) と (39) とを比較すると、

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = k(\ln W_2 - \ln W_1)$$

となっていることが分かる。つまり、

エントロピーは

$$S = k \ln W = (\text{Boltzmann 定数}) \times \ln(\text{分子を空間に配置する配置数}) \quad (40)$$

に対応している。

非常に大きな数の粒子で構成される系では、粒子の不規則運動の結果、確率の小さい状態（配置の数の少ない状態）から、確率のより大きい状態（配置の数の多い状態）へと変化し、逆方向へ変化する（元の状態へ戻る）ことは実質上あり得ない（不可逆変化）。粒子の数が多くなればなるほど、これは確実になる。「エントロピーの増大は、実現確率のより大きい状態へ変化することに対応する」と解釈される。

2.6 気体の相互拡散

隔壁によって体積 V_A と V_B の2つの部分に分けられた容器（体積 $V = V_A + V_B$ ）を考えよう。 V_A の部分は A の気体分子 N_A 個を含み、 V_B の部分は別の B の気体分子 N_B 個を含んでいるものとする。気体 A と気体 B は異なった気体であるものとし、簡単のために、両者の温度、圧力は等しいものとする（Fig. 10 の状態 1）。

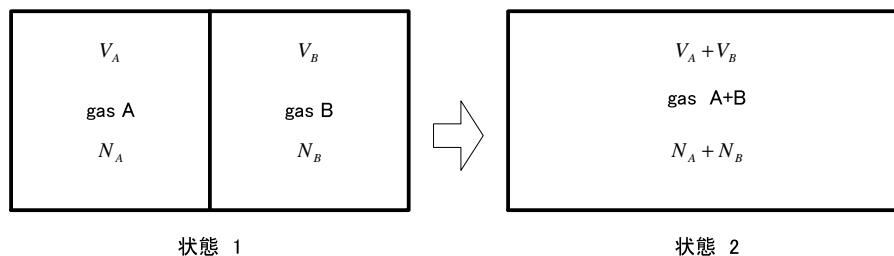


Fig. 10 気体の相互拡散

A の気体を体積 V_A 内に配置する配置の数は、

$$W_{A1} = \frac{z_A^{N_A}}{N_A!} \propto \frac{V_A^{N_A}}{N_A!}$$

であり、B の気体を体積 V_B 内に配置する配置の数は、

$$W_{B1} = \frac{z_B^{N_B}}{N_B!} \propto \frac{V_B^{N_B}}{N_B!}$$

であるので、A と B を V_A と V_B の空間に配置する配置の数は、次式となる。

$$W_1 = W_{A1}W_{B1} = \frac{z_A^{N_A} z_B^{N_B}}{N_A! N_B!} \propto \frac{V_A^{N_A} V_B^{N_B}}{N_A! N_B!}$$

両空間の隔壁を取り去ると、A と B の気体は相互に拡散し、十分時間が経過すると、互いに均一に混ざり合う（状態 2）。完全に混ざり合った後の状態では、 N_A 個の分子を体積 $V_A + V_B$ の空間に配置し、 N_B 個の分子を同じく体積 $V_A + V_B$ の空間に配置することになるので、その配置の数は次式となる。

$$W_2 = \frac{(z_A + z_B)^{N_A}}{N_A!} \frac{(z_A + z_B)^{N_B}}{N_B!}$$

$$= \frac{(z_A + z_B)^{N_A + N_B}}{N_A! N_B!} \propto \frac{(V_A + V_B)^{N_A + N_B}}{N_A! N_B!}$$

W_2 と W_1 の比は次式である。

$$\frac{W_2}{W_1} = \frac{(z_A + z_B)^{N_A + N_B}}{z_A^{N_A} z_B^{N_B}} = \frac{(V_A + V_B)^{N_A + N_B}}{V_A^{N_A} V_B^{N_B}} \quad (41)$$

熱力学によると、気体の相互拡散の際のエントロピー増加量は次式で表される。

$$\begin{aligned} S_2 - S_1 &= G_A R_A \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + G_B R_B \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \\ &= N_A k \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + N_B k \ln \frac{V_A + V_B}{V_B} \\ &= k \ln \frac{(V_A + V_B)^{N_A + N_B}}{V_A^{N_A} V_B^{N_B}} \end{aligned} \quad (42)$$

式 (41) と式 (42) を比較すると、ここでもまた、 $S_2 - S_1$ と W_2/W_1 の間に、次の関係が成立していることが分かる。

$$S_2 - S_1 = k \ln \frac{W_2}{W_1} = k \ln W_2 - k \ln W_1$$

2.7 エントロピー

前節、前々節の例より推察して、次の結論が得られる。

エントロピーは次式で表される。

$$S = k \ln W \quad (43)$$

$k = 1.3805 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ は Boltzmann 定数である。

W は、ここでは分子を空間に配置する配置の数であるが、より一般的には、ある巨視的状態に対応する微視的状態の数である。

式 (43) は、気体および混合気体の分子の空間配置に対して導いたものであるが、これは気体に限らず、一般的に成り立つことが知られている。

系がエントロピーの増大する方向へ向かって変化する傾向は、系が最も多くの微視的状態を持つ (巨視的) 状態、つまり最も確からしい状態へ向かって変化する傾向に他ならない。極めて大きな数の分子 (粒子) を対象とする限り、これは確率的に成り立つ範囲をはるかに越えており、確実に成立する法則 (熱力学第二法則) なのである。

微視的状態の数 W の値は、空間を細胞に分割する際の細胞サイズに依存する。連続な空間を適当に分割するのであれば、このサイズは便宜的なものであり、細胞サイズが変われば、 W はある定数倍となるため、式 (43) の S の値にはある定数項だけの差異が生じる。しかし、エントロピーの原点を適当に定めるのであれば、この定数項の差異は意味がない。

多数の粒子より構成される系に力学の考え方を適用すると、系の微視的状態は各粒子の位置 (x, y, z) と速度 (または運動量 (p_x, p_y, p_z)) で定まる。したがって、分子の配置についての以上の考察は、空間についての細胞 $\Delta x \Delta y \Delta z$ だけでなく、運動量を合わせた 6 次元位相空間の細胞 $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z$ について考えな

ければならない。古典力学においては、この細胞の大きさは計算のための便宜上のものであり、やはりエントロピーの原点は定まらない。

量子力学によると、粒子の取り得る微視的状态 (x, y, z, p_x, p_y, p_z) は $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \Delta p_x, \Delta p_y, \Delta p_z$ おきの離散的な値となり、それらの間には、 $\Delta x \Delta p_x = h, \Delta y \Delta p_y = h, \Delta z \Delta p_z = h$ の関係がある。ただし、 h は Planck の定数で、 $h = 6.6 \times 10^{-34} J_s$ である。したがって、この場合には、式 (43) のエントロピーの値が確定することになる (詳細は略)。

2.8 Maxwell-Boltzmann の分布則

前節までは、重力等の外力が作用しない条件のもとで気体分子の空間配置を考えた。

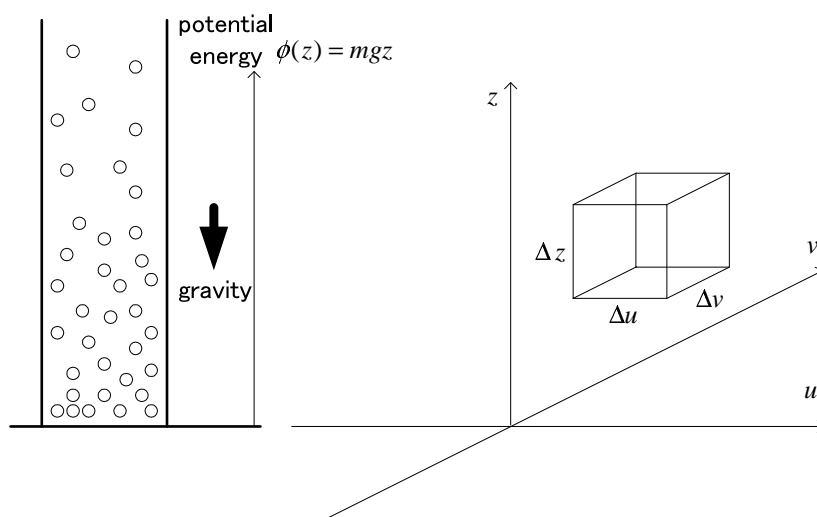


Fig. 11 重力場での気体の分布則 (x, y 軸, w 軸省略)

重力が作用していると、下の方では密度が大きく、上の方では密度が小さくなっているはずである。さらに、それぞれの位置で、分子は Maxwell 分布則に従う速度分布で飛び回っていると考えられる。気体分子が重力場のもとで互いに衝突を繰り返しつつ不規則な分子運動を行っている結果、このような分布になっていると考えられる。

気体分子が重力等のポテンシャル場で運動する場合、位置 (x, y, z) と速度 (u, v, w) を同時に考えなければならない。このような場合に対して、付録 3.7 節より、次の結論が得られる。

ポテンシャルエネルギーが $\phi(x, y, z)$ で表される保存力場のもとで平衡状態の分子が, $(x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz)$ の範囲に位置して, かつ, 速度が $(u \sim u + du, v \sim v + dv, w \sim w + dw)$ の範囲となる確率を $f(x, y, z, u, v, w) dx dy dz du dv dw$ と表す。その確率密度関数 $f(x, y, z, u, v, w)$ は次式となる。

$$f(x, y, z, u, v, w) = A \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (44)$$

$$\epsilon = \phi(x, y, z) + \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \quad (45)$$

ϵ はポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを合わせた全エネルギーである。 A は全ての確率の和が 1 となるように定まるある定数である。上式を Maxwell-Boltzmann の分布則と呼ぶ。

Maxwell-Boltzmann の分布則は, 古典力学に従う系の平衡状態に対して広く成り立つことが知られている。分子や原子の運動は, 正確には古典力学 (Newton 力学) からずれて, 量子力学 (Schrödinger 方程式) で表される。この場合は式 (44) とは少し異なった分布となるが, ϵ/kT の値が十分大きくなると, 式 (44) の値に一致する (付録 3.8 節参照)。

3 付録

以下の各節は、これまでの本節の内容をより詳しく理解するための参考である。

3.1 ベルヌーイの関係式における分子間衝突の考慮

本論 1.2 節 (ベルヌーイの関係式) においては、式 (1) を導く際に分子間の衝突等を無視し、また容器は立方体であると仮定している。ここでは、これらの仮定の影響について考察する。

Fig. 1 の容器内の分子を対象に、ある極めて短い時間間隔 $t \sim t + \Delta t$ を考える。この時間間隔内には分子の衝突が生じないくらい Δt を小さく選ぶものとする。ある分子の x 方向速度が u_i , ($u_i > 0$) であったとする。この時間間隔内にピストンの微小な面 A に衝突するためには、この分子は時刻 t にはピストンに隣接した体積 $A \times u_i \Delta t$ の柱体の範囲内に位置していることが必要である。

分子は y 方向速度成分 v および z 方向速度成分 w も持っているであろうから、この柱体はピストン面に垂直でないかもしれないが、体積が等しい垂直な柱体と考えても以下の議論はそのまま適用できる。

N 個の分子のうち速度が u_i , ($u_i > 0$) である分子の数を N_i とすると、このうち柱体内の分子数、つまり Δt 内にピストンに衝突する分子は $N_i \times (A u_i \Delta t / V)$ 個となり、この分子がピストンに及ぼす力 (単位時間あたりの運動量の変化量) は、

$$F_i = \frac{N_i A u_i \Delta t / V}{\Delta t} \times 2m u_i = \frac{A}{V} 2m N_i u_i^2$$

となる。これを全ての正の速度 u_i , ($u_i > 0$) について加え合わせると、ピストンに作用する力となる。

$$F = \sum_{i (u_i > 0)} F_i = \frac{A}{V} 2m \sum_{i (u_i > 0)} N_i u_i^2$$

ここで、 x 方向の速度 u_i は正負対称であると考えられるので、

$$\sum_{i (u_i > 0)} N_i u_i^2 = \sum_{i (u_i < 0)} N_i u_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i N_i u_i^2 = \frac{1}{2} N \overline{u^2}$$

と表すことができる。これを用いると、ピストンの微小面 A に働く力は

$$F = \frac{A m N}{V} \overline{u^2}$$

となる。したがって、ピストン面の圧力は次式となる。

$$p = \frac{F}{A} = \frac{m N}{V} \overline{u^2}$$

この結果は、1.2 節の結果 (1) と同じである。

このことから、分子間衝突の有無および容器の形は、結果にまったく影響しないことがわかる。

3.2 Stirling の公式

N が極めて大きな数であるとき、 $N!$ を次式で近似することができる。

$$\ln N! \simeq N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N) \quad (46)$$

または

$$N! \simeq \frac{N^N}{e^N} \sqrt{2\pi N} \quad (47)$$

これはさらに、次式で近似できる。

$$\ln N! \simeq N \ln N - N \quad (48)$$

または

$$N! \simeq \frac{N^N}{e^N} \quad (49)$$

この近似の程度を Table 4 に示す。

Table 4 Stirling の公式の近似度

N	$N \ln N - N$	$N \ln N - N + \frac{1}{2} \ln(2\pi N)$	$\ln N!$
2	-0.61370564	0.65180654	0.69314718
10	13.025851	15.096082	15.104413
1000	5907.7553	5912.1281	5912.1282
10^6	12815511	12815518	12815518
10^9	1.9723266×10^{10}	1.9723266×10^{10}	1.9723266×10^{10}
10^{18}	4.0446532×10^{19}	4.0446532×10^{19}	4.0446532×10^{19}
10^{27}	6.1169798×10^{28}	6.1169798×10^{28}	6.1169798×10^{28}

3.3 Lagrange の未定乗数法

1.3 節をはじめ、各所で用いている Lagrange の未定乗数法を、より一般的な形で整理して述べる。Stirling の公式と共に、Lagrange の未定乗数法は統計力学の強力な道具となっている。

x_1, x_2, \dots, x_n が

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n) = 0 \quad (50)$$

を満たして変化するとき、関数 $U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ が極値（極大または極小）をとる条件を求めよ。

x_j が微量 δx_j だけ変化したときの $U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ の変化量を δU とすると、 $U(x_1, x_2, \dots, x_n)$ が極値をとる条件は $\delta U = 0$ となる条件に等しい。

$$\delta U = \frac{\partial U}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial U}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots + \frac{\partial U}{\partial x_n} \delta x_n = \sum_j \frac{\partial U}{\partial x_j} \delta x_j = 0 \quad (51)$$

仮に全ての δx_j を任意に選ぶことができるのであれば、上の条件は

$$\frac{\partial U}{\partial x_j} = 0 \quad (j = 1, 2, \dots, n)$$

である。しかし、式 (50) の条件から、 δx_j は次式を満たさなければならない。

$$\frac{\partial f}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial f}{\partial x_2} \delta x_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \delta x_n = \sum_j \frac{\partial f}{\partial x_j} \delta x_j = 0 \quad (52)$$

δx_1 以外の δx_j の値を任意に定めて, δx_1 の値だけを上式を満たすように定める。

$$\delta x_1 = -\frac{1}{\frac{\partial f}{\partial x_1}} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \delta x_2 + \cdots + \frac{\partial f}{\partial x_n} \delta x_n \right) = -\frac{1}{\frac{\partial f}{\partial x_1}} \sum_{j=2}^n \frac{\partial f}{\partial x_j} \delta x_j$$

これを式 (51) に用いると,

$$\delta U = -\frac{\frac{\partial U}{\partial x_1}}{\frac{\partial f}{\partial x_1}} \sum_{j=2}^n \frac{\partial f}{\partial x_j} \delta x_j + \sum_{j=2}^n \frac{\partial U}{\partial x_j} \delta x_j = \sum_{j=2}^n \left(\frac{\partial U}{\partial x_j} - \frac{\frac{\partial U}{\partial x_1}}{\frac{\partial f}{\partial x_1}} \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \delta x_j \quad (53)$$

となる。 δx_1 を除き, 任意の $\delta x_2, \dots, \delta x_n$ の値に対して, $\delta U = 0$ となる条件は,

$$\frac{\partial U}{\partial x_j} - \frac{\frac{\partial U}{\partial x_1}}{\frac{\partial f}{\partial x_1}} \frac{\partial f}{\partial x_j} = 0 \quad (j = 2, \dots, n) \quad (54)$$

が成立することである。

ここで,

$$\lambda = -\frac{\frac{\partial U}{\partial x_1}}{\frac{\partial f}{\partial x_1}}$$

つまり,

$$\frac{\partial U}{\partial x_1} + \lambda \frac{\partial f}{\partial x_1} = 0 \quad (55)$$

となるように λ を定めれば式 (54) の条件は

$$\frac{\partial U}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial f}{\partial x_j} = 0 \quad (j = 2, \dots, n) \quad (56)$$

となる。式 (55) または (56) の条件は, 全ての δx_j に対して同一の形である。

以上を別の視点から見ると,

式 (52) に未知の定数 λ を掛けて, 式 (51) に加えると, 次式となる。

$$\sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) \delta x_j = 0 \quad (57)$$

これが任意の δx_j に対して成立するには,

$$\frac{\partial U}{\partial x_j} + \lambda \frac{\partial f}{\partial x_j} = 0 \quad (j = 1, \dots, n) \quad (58)$$

でなければならない。この n 個の式より, n 個の x_j が求まる。 x_j に含まれる未知の定数 λ は, x_j が条件式 (50) を満たすように後で定めればよい。この方法を Lagrange の未定乗数法という。

3.4 古典統計による気体分子の空間配置

2.4 節で, 重力等の外力が作用しないとき, 容器内の気体は均一に分布すると述べた。ここでは式 (35) 等を用いて, このことを正確に導いてみよう。これは, Lagrange の未定乗数法の応用ともなっている。

$N_1 + N_2 = N$ の条件のもとで、 N_1 および N_2 を変化させたときに、式 (35) の $W(N_1, N_2)$ が最大となる条件を求めればよい (これ以降、 $z \propto V$ の比例定数を省略して、 z に代えて V を用いる)。

$$W(N_1, N_2) = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2}}{N_1! N_2!}$$

この自然対数をとる。

$$\ln W(N_1, N_2) = N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 - \ln(N_1!) - \ln(N_2!)$$

ここで、 $N \gg 1$ に対する Stirling の公式 (48) を用いると、

$$\ln W(N_1, N_2) \cong N_1 \ln V_1 + N_2 \ln V_2 - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2$$

となる。ここで、 N_1, N_2 を少しだけ変化させて $N_1 + \delta N_1, N_2 + \delta N_2$ としたとき、式 $\ln W(N_1, N_2)$ の変化量は

$$\begin{aligned} \delta(\ln W(N_1, N_2)) &= \frac{\partial(\ln W(N_1, N_2))}{\partial N_1} \delta N_1 + \frac{\partial(\ln W(N_1, N_2))}{\partial N_2} \delta N_2 \\ &= (\ln V_1 - \ln N_1) \delta N_1 + (\ln V_2 - \ln N_2) \delta N_2 \\ &= \ln \frac{V_1}{N_1} \delta N_1 + \ln \frac{V_2}{N_2} \delta N_2 \end{aligned}$$

である。これより、 $\ln W(N_1, N_2)$ つまり、 $W(N_1, N_2)$ が最大となる条件は次式で与えられる。

$$\delta(\ln W(N_1, N_2)) = \ln \frac{V_1}{N_1} \delta N_1 + \ln \frac{V_2}{N_2} \delta N_2 = 0 \quad (59)$$

ただし、

$$N = N_1 + N_2 \quad (60)$$

は一定であるから、

$$\delta N = \delta N_1 + \delta N_2 = 0 \quad (61)$$

の条件が必要である。式 (61) の条件の下で式 (59) を満たす N_1, N_2 を求めれば、これが最も実現確率の高い分布である。

式 (61) に未定乗数 λ をかけて式 (59) に加える (Lagrange の未定乗数法) と、

$$\left(\ln \frac{V_1}{N_1} + \lambda \right) \delta N_1 + \left(\ln \frac{V_2}{N_2} + \lambda \right) \delta N_2 = 0$$

適当な λ のもとで、任意の $\delta N_1, \delta N_2$ に対して成り立つためには、

$$\ln \frac{V_1}{N_1} + \lambda = \ln \frac{V_2}{N_2} + \lambda = 0$$

つまり、

$$\frac{V_1}{N_1} = \frac{V_2}{N_2} = e^{-\lambda} = \text{const.} \quad (62)$$

とならなければならない。

N 個の分子を V_1, V_2 の 2 つの部分空間に配置する方法のうち、最も実現確率の高い分布は、

$$N_1 : N_2 = V_1 : V_2$$

となる分布（均一分布）である。

次に、 N 個の分子を V_1, V_2, \dots, V_n の n 個の各部分空間に配置する場合について考える。最も確からしい配置は、

$$W(N_1, N_2, \dots, N_n) = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2} \dots V_n^{N_n}}{N_1! N_2! \dots N_n!} = \prod_{j=1}^n \frac{V_j^{N_j}}{N_j!}$$

を最大とする配置である。または、この対数を取り、Stirling の公式 (48) を用いて、

$$\ln W(N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_{j=1}^n [N_j \ln V_j - \ln(N_j!)] \cong \sum_{j=1}^n (N_j \ln V_j - N_j \ln N_j + N_j) \quad (63)$$

を最大にする配置として求まる。ただし、 N_1, N_2, \dots, N_n は次の条件を満たす必要がある。

$$\sum_{j=1}^n N_j = N \quad (64)$$

N_1, N_2, \dots, N_n の変分量 $\delta N_1, \delta N_2, \dots, \delta N_n$ を用いて表すと、次式を満たすように N_1, N_2, \dots, N_n を定めればよい。

$$\delta(\ln W(N_1, N_2, \dots, N_n)) = \sum_{j=1}^n (\ln V_j - \ln N_j) \delta N_j = \sum_{j=1}^n \ln \frac{V_j}{N_j} \delta N_j = 0 \quad (65)$$

$$\delta N = \sum_{j=1}^n \delta N_j = 0 \quad (66)$$

式 (66) に未定乗数 λ をかけて式 (65) に加える（Lagrange の未定乗数法）と、

$$\sum_{j=1}^n \left(\ln \frac{V_j}{N_j} + \lambda \right) \delta N_j = 0 \quad (67)$$

となる。適当な λ のもとで、任意の δN_j について成り立つためには、 $j = 1, 2, \dots, n$ に対して、

$$\ln \frac{V_j}{N_j} + \lambda = 0 \quad (68)$$

となることが必要である。これより、

$$\frac{V_j}{N_j} = e^{-\lambda} = \text{const.}$$

したがって、最も実現確率の高い分布 N_1, N_2, \dots, N_n は

$$N_1 : N_2 : \dots : N_n = V_1 : V_2 : \dots : V_n$$

つまり、各部分空間の分子数 N_j がその体積 V_j に比例する分布（均一分布）である。

3.5 重力場における気体分子の空間配置

重力が作用していると、気体は下方では密度が大きく、上方へ行くにしたがって密度が小さくなる。前記の確率統計的な方法をこの場合に適用してみよう。

体積 V の空間を微小な部分空間 $V_j = \Delta x \Delta y \Delta z$ ($j = 1, 2, 3, \dots, n$) に分割する。各部分空間は、高さの違いが無視できる程度に小さく、また分子が配置される細胞に比べて十分大きく選ぶものとする。

各部分空間 V_1, V_2, \dots, V_n にそれぞれ N_1, N_2, \dots, N_n の分子を配置する配置の数は、式 (35) と同様にして

$$W(N_1, N_2, \dots, N_n) = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2} \dots V_n^{N_n}}{N_1! N_2! \dots N_n!} = \prod_{j=1}^n \frac{V_j^{N_j}}{N_j!}$$

または、

$$\ln W(N_1, N_2, \dots, N_n) = \sum_j (N_j \ln V_j - \ln(N_j!)) \cong \sum_j (N_j \ln V_j - N_j \ln N_j + N_j) \quad (69)$$

となる。ただし、分子の総数および全分子の位置エネルギーの総和は一定であることから、

$$N = \sum_j N_j = \text{const.} \quad (70)$$

$$E = \sum_j N_j \epsilon_j = \text{const.} \quad (71)$$

である。ここで、

$$\epsilon_j = mgz_j \quad (72)$$

は分子 1 個の重力ポテンシャルエネルギーである。

N_1, N_2, \dots, N_n の変分量 $\delta N_1, \delta N_2, \dots, \delta N_n$ を用いて式 (69) ~ (71) を表すと、

$$\delta(\ln W(N_1, N_2, \dots, N_n)) = \sum_j (\ln V_j - \ln N_j) \delta N_j = \sum_j \ln \frac{V_j}{N_j} \delta N_j = 0 \quad (73)$$

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0 \quad (74)$$

$$\delta E = \sum_j \epsilon_j \delta N_j = 0 \quad (75)$$

Lagrange の未定乗数法 (3.3 節参照) を用いて、式 (74) の α 倍と式 (75) の $-\beta$ 倍を式 (73) に加算して、

$$\sum_j \left(\ln \frac{V_j}{N_j} + \alpha - \beta \epsilon_j \right) \delta N_j = 0 \quad (76)$$

α, β に適当な値を用いて、これが任意の δN_j に対して成立することから、

$$\ln \frac{V_j}{N_j} + \alpha - \beta \epsilon_j = 0$$

つまり

$$N_j = V_j e^{\alpha - \beta \epsilon_j} = A V_j e^{-\beta \epsilon_j} \quad (77)$$

を得る。ただし、 $e^\alpha = A$ と置き直している。また、 $z \rightarrow \infty$ も含めて十分大きい z の値に対して N_j が有限に留まるためには、 $\beta > 0$ でなければならないことにも注意されたい。

空間 V は底面積 S で高さ $z = 0 \sim \infty$ に広がっているとす。部分空間を $V_j = S \Delta z$ となるように選ぶと、

$$N = \sum_j N_j = AS \sum_j e^{-\beta mg_j \Delta z} \Delta z$$

$\Delta z \rightarrow 0$ とすることにより、次の結果が得られる。

$$N = \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \sum_j e^{-\beta mg_j \Delta z} \Delta z = \frac{AS}{\beta mg}$$

であるから、

$$AS = \beta mg N$$

が求まる。これを式 (77) に用いて、

$$N_j = N \beta mg e^{-\beta mg z_j} \Delta z \quad (78)$$

となる。

気体の単位体積あたりの質量（連続体と見なしたときの密度）は、式 (78) を用いて次式のようになる。 S は気体を入れた容器の底面積である。

$$\rho = \frac{m N_j}{V_j} = \frac{N}{S} \beta m^2 g e^{-\beta mg z} \quad (79)$$

気体分子の密度は、上方へ行くにつれて指数関数状に減少する結果となっている。

分子の全エネルギーは、次式のように求まる。

$$\begin{aligned} E &= \sum_j \epsilon_j N_j = \sum_j (mg z_j) N \beta mg e^{-\beta mg z_j} \Delta z \\ &\rightarrow N \beta m^2 g^2 \int_0^\infty z e^{-\beta mg z} dz = N \beta m^2 g^2 \left[\frac{e^{-\beta mg z}}{-\beta mg} \left(z - \frac{1}{-\beta mg} \right) \right]_0^\infty = \frac{N}{\beta} \end{aligned} \quad (80)$$

また、分子 1 個あたりの平均ポテンシャルエネルギーは $\bar{\epsilon} = E/N = 1/\beta$ となっていることもわかる。

圧縮性流体の力のつり合いによる結果との比較 上記の結果は、力学的な関係はまったく用いずに、純粋に確率的統計的な考察だけから導いている。

一方、気体を圧縮性のある連続体と考えれば、気体の状態式および力のつり合いとから、圧力、密度等の分布 $p(z)$, $\rho(z)$ が求まるはずである。

気体で満たされた空間で、鉛直上向きに z 軸を取れば、微小高さ dz 内にある気体に働く重力と圧力のつり合いから、次式が成立する。

$$dp = -\rho g dz \quad (81)$$

一方、気体の状態方程式は次式である (R_0 : 一般ガス定数, M : 分子量)

$$\frac{p}{\rho} = RT = \frac{R_0 T}{M} \quad (82)$$

または、アボガドロ数 N_0 , Boltzmann 定数 (分子 1 個あたりのガス定数) k , 分子の質量 m を用いて、 $M = m N_0$, $R_0 = k N_0$ の関係があることを用いて、

$$\frac{p}{\rho} = \frac{kT}{m} \quad (83)$$

となる。

ここで，等温変化 $T = \text{const.}$ を仮定すると，

$$\rho = \frac{mp}{kT} \quad (84)$$

となり，密度は圧力に比例する。これを用いると式 (81) は

$$dp = -\frac{mpg}{kT} dz$$

または

$$\frac{dp}{p} = -\frac{mg}{kT} dz \quad (85)$$

となる。これを積分して，

$$\ln p = -\frac{mgz}{kT} + \text{const.}$$

つまり，

$$p = \exp\left(-\frac{mgz}{kT} + \text{const.}\right) = p_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \quad (86)$$

また密度も式 (84) から次式となる。

$$\rho = \frac{mp_0}{kT} \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) = \rho_0 \exp\left(-\frac{mgz}{kT}\right) \quad (87)$$

ただし，地表 ($z = 0$) における圧力，密度を p_0, ρ_0 としている。

$\beta = 1/(kT)$ であることを考慮すると，分子運動の統計的方法から求めた式 (79) と連続体としての力学から求めた式 (87) は一致しており，共に 位置のエネルギーの指数関数 $A e^{-\epsilon/(kT)}$ である (ただし温度一定と仮定している)。

3.6 統計力学による Maxwell の速度分布則の誘導

重力の作用していない温度一定の気体の速度分布を求める。 x, y, z 方向の速度を u, v, w とし，1 個の分子の速度を u, v, w 3 次元速度空間の一点で表すとき，気体を構成する N 個の分子がこの速度空間内でどのように分布するか考察する [2]。

速度空間を小さい小空間に分割し，その j 番目の小空間の体積を

$$V_j = (\Delta u \Delta v \Delta w)_j$$

とする。 $V_1, V_2, \dots, V_j, \dots$ の各小空間にそれぞれ $N_1, N_2, \dots, N_j, \dots$ 個の分子を配置する配置の数は，2.3 節の式 (35) と同様にして，比例定数を省略して次式となる。

$$W(N_1, N_2, \dots, N_j, \dots) = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2} \dots V_j^{N_j} \dots}{N_1! N_2! \dots N_j! \dots} = \prod_j \frac{V_j^{N_j}}{N_j!}$$

また，Stirling の公式 (48) を用いると次のように近似できる。

$$\ln W(N_1, N_2, \dots, N_j, \dots) = \sum_j (N_j \ln V_j - N_j \ln N_j + N_j) \quad (88)$$

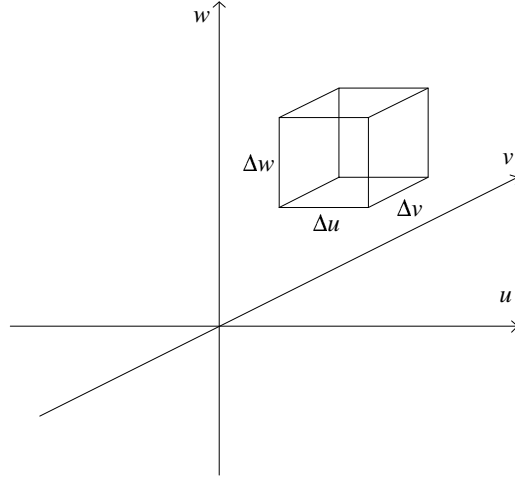


Fig. 12 速度空間

一方，全分子数および全エネルギーが一定であることより，次の条件を満たさなければならない。

$$N = N_1 + N_2 + \cdots + N_j + \cdots = \sum_j N_j = \text{const.} \quad (89)$$

$$E = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \cdots + N_j \epsilon_j + \cdots = \sum_j N_j \epsilon_j = \text{const.} \quad (90)$$

$$\epsilon_j = \frac{m}{2} c^2 = \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2) \quad (91)$$

ϵ_j は j 番目の小空間に位置する 1 個の分子のエネルギーである。

N_j の変化量 δN_j に関して，式 (88) ~ (90) を変分表示すると，次式となる。

$$\delta(\ln W) = \sum_j \frac{\partial \ln W}{\partial N_j} \delta N_j = \sum_j \left(\ln \frac{V_j}{N_j} \right) \delta N_j = 0 \quad (92)$$

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0 \quad (93)$$

$$\delta E = \sum_j \epsilon_j \delta N_j = 0 \quad (94)$$

つまり，式 (93) と (94) を満たす任意の δN_j に対して，式 (92) が成立する条件を求めればよい。

Lagrange の未定乗数法 (3.3 節参照) を用い，式 (93) に未定係数 α を，式 (94) に $-\beta$ を掛けて式 (92) に加算すると次式を得る。

$$\sum_j \left(\ln \frac{V_j}{N_j} + \alpha - \beta \epsilon_j \right) \delta N_j = 0$$

任意の δN_j に対して上式が成立するには，

$$\ln \frac{V_j}{N_j} + \alpha - \beta \epsilon_j = 0$$

でなければならない。これより，小空間 V_j に含まれる分子数は次式となる。

$$N_j = V_j e^{\alpha - \beta \epsilon_j} = e^{\alpha - \beta \epsilon_j} (\Delta u \Delta v \Delta w)_j$$

これより，速度空間の単位体積内に分子が位置する確率，つまり確率密度関数は次式となる。

$$f(u, v, w) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{N_j/N}{(\Delta u \Delta v \Delta w)_j} = \frac{1}{N} e^{\alpha - \beta \epsilon} = A \exp \left\{ -\beta \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2) \right\} \quad (95)$$

ただし， $e^\alpha/N = A$ と置き換えた。

式 (89) および (90) の条件は $f(u, v, w)$ を用いて表すと次式となる。

$$N = N \int \int \int_{-\infty}^{\infty} f(u, v, w) \, dudvdw \quad (96)$$

$$E = N \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon f(u, v, w) \, dudvdw = N \int \int \int_{-\infty}^{\infty} \frac{m}{2} (u^2 + v^2 + w^2) f(u, v, w) \, dudvdw \quad (97)$$

式 (95) の A および β は，式 (96) および (97) を満たすように定めればよい。

ここで，

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda x^2} \, dx = \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\lambda x^2} \, dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2\lambda^{3/2}}$$

であることを用いて上の積分を実行すると，

$$N = NA \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2}$$

$$E = NA \frac{3}{2\beta} \left(\frac{2\pi}{\beta m} \right)^{3/2}$$

となる。これより， A および β は次式のように求まる。

$$A = \left(\frac{\beta m}{2\pi} \right)^{3/2} = \left(\frac{3m}{4\pi \bar{\epsilon}} \right)^{3/2} = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \quad (98)$$

$$\beta = \frac{3N}{2E} = \frac{3}{2\bar{\epsilon}} = \frac{1}{kT} \quad (99)$$

ただし， $\bar{\epsilon}$ は分子 1 個の持つ平均の並進運動エネルギーであり，Boltzmann 定数 k と絶対温度 T を用いて，式 (5) のように $\bar{\epsilon} = \frac{3}{2}kT$ と表されることを用いている。

以上をまとめると，一定エネルギーのもとで分子の速度分布の最も確率の高い分布は，次の Maxwell の速度分布で表される。

$$f(u, v, w) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{m}{2kT} (u^2 + v^2 + w^2) \right\} \quad (100)$$

3.7 Maxwell-Boltzmann の分布則の誘導

前節の考察では，空間的配置（位置）を無視して速度だけを取り上げた。また，2.4 節では重力場における気体の空間的配置を取り上げたが，そこでは，分子の熱運動（運動エネルギー）を無視した。力学においては，分子（粒子）の状態はその位置と速度（または運動量）で全て表されるので，重力場等での分子の挙動を調べるには，分子の位置と速度を同時に考慮する必要がある。

ここでは，外部から重力等の力（一般にポテンシャルエネルギーを持つ力，保存力）が働いている場合の気体の空間分布と速度分布について考える。

分子の位置および速度で構成される位相空間 (x, y, z, u, v, w) を考える。位相空間の点は、1 個の分子のある位置と速度に対応している。位相空間を小さな小空間に分け、その j 番目の小空間を V_j とする。

$$V_j = (\Delta x \Delta y \Delta z \Delta u \Delta v \Delta w)_j$$

j 番目の小空間に含まれる (つまり、位置と速度がこの範囲にある) 分子の数を N_j とするとき、ある 1 組の分布 $N_1, N_2, \dots, N_j, \dots$ となる配置の数は、前節の式 (88) と同様に、

$$W(N_1, N_2, \dots, N_j, \dots) = \frac{V_1^{N_1} V_2^{N_2} \dots V_j^{N_j} \dots}{N_1! N_2! \dots N_j! \dots} = \prod_j \frac{V_j^{N_j}}{N_j!}$$

または

$$\ln W(N_1, N_2, \dots, N_j, \dots) = \sum_j (N_j \ln V_j - N_j \ln N_j + N_j) \quad (101)$$

であり、これが極大となる配置が実現される。

また、全分子数と全エネルギーが不変であるため、次式の条件を満たさねばならない。

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_j + \dots = \sum_j N_j = \text{const.} \quad (102)$$

$$E = N_1 \epsilon_1 + N_2 \epsilon_2 + \dots + N_j \epsilon_j + \dots = \sum_j N_j \epsilon_j = \text{const.} \quad (103)$$

$$\epsilon_j = \phi(x, y, z) + \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \quad (104)$$

$N_1, N_2, \dots, N_j, \dots$ の変化量 $\delta N_1, \delta N_2, \dots, \delta N_j, \dots$ に関して、変分表示すると、

$$\delta(\ln W) = \sum_j \left(\ln \frac{V_j}{N_j} \right) \delta N_j = 0 \quad (105)$$

$$\delta N = \sum_j \delta N_j = 0 \quad (106)$$

$$\delta E = \sum_j \epsilon_j \delta N_j = 0 \quad (107)$$

式 (106) に α をかけ、(107) に $-\beta$ をかけて (105) に加えることにより、

$$\sum_j \left(\ln \frac{V_j}{N_j} + \alpha - \beta \epsilon_j \right) \delta N_j = 0$$

適当な α, β のもとで、任意の δN_j について成り立つことより次式を得る。

$$\ln \frac{V_j}{N_j} + \alpha - \beta \epsilon_j = 0$$

つまり、

$$N_j = V_j e^{\alpha - \beta \epsilon_j} = e^{\alpha - \beta \epsilon_j} (\Delta x \Delta y \Delta z \Delta u \Delta v \Delta w)_j \quad (108)$$

位相空間での確率密度関数は次式となる。

$$f(x, y, z, u, v, w) = \lim_{\Delta \rightarrow 0} \frac{N_j/N}{(\Delta x \Delta y \Delta z \Delta u \Delta v \Delta w)_j} = A e^{-\beta \epsilon} \quad (109)$$

$A = e^\alpha/N$ および β は式 (106) および (107) を満たすように定まる ($\beta = 1/kT$ となる)。

ポテンシャルエネルギーが $\phi(x, y, z)$ で表される保存力場のもとで平衡状態の分子が, $(x \sim x + dx, y \sim y + dy, z \sim z + dz)$ の範囲に位置して, かつ, 速度が $(u \sim u + du, v \sim v + dv, w \sim w + dw)$ の範囲となる確率を $f(x, y, z, u, v, w) dx dy dz du dv dw$ と表すとき, その確率密度関数 $f(x, y, z, u, v, w)$ は次式となる。

$$f(x, y, z, u, v, w) = A \exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right) \quad (110)$$

$$\epsilon = \phi(x, y, z) + \frac{m}{2}(u^2 + v^2 + w^2) \quad (111)$$

ϵ はポテンシャルエネルギーと運動エネルギーを合わせた全エネルギーである。 A は全ての確率の和が 1 となるように定まるある定数である。これを Maxwell-Boltzmann の分布則と呼ぶ。

3.8 量子統計による気体分子の分布則

量子力学においては, 質量 m の粒子の挙動は次の Schrödinger 方程式で表される。

$$i \frac{\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \nabla^2 \Psi + V(x, y, z) \Psi \quad (112)$$

ここで, $\Psi(t, x, y, z) = \psi(x, y, z) e^{-i\omega t}$ の形の解を仮定すると,

$$\frac{\hbar}{2\pi} \omega \psi = -\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \nabla^2 \psi + V(x, y, z) \psi$$

つまり, $(\hbar/2\pi)\omega = h\nu = \epsilon$ とおいて,

$$\frac{1}{2m} \left(\frac{\hbar}{2\pi}\right)^2 \nabla^2 \psi + (\epsilon - V) \psi = 0 \quad (113)$$

一辺長さ a の立方体内の気体分子の挙動を考える。この場合, V は次式である。

$$V = \begin{cases} 0 & (\text{in } 0 \leq x, y, z \leq a) \\ \infty & (\text{else}) \end{cases} \quad (114)$$

したがって境界条件は次式となる。

$$\left. \begin{aligned} \psi(0, y, z) = \psi(a, y, z) = 0 \\ \psi(x, 0, z) = \psi(x, a, z) = 0 \\ \psi(x, y, 0) = \psi(x, y, a) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (115)$$

x 方向だけの 1 次元問題の場合, 解 (固有値, 固有関数) は次式となる。

$$\psi_n = A \sin \frac{n\pi x}{a} \quad (116)$$

$$\epsilon_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} \quad (117)$$

運動量は, $\epsilon = p_x^2/(2m)$ より,

$$|p_x| = \sqrt{2m\epsilon} = \frac{n\hbar}{2a} \quad (118)$$

となる。

Table 5 量子数とエネルギー [3]

量子数 n_x, n_y, n_z	エネルギー $\epsilon_i \times 8ma^2/h^2$ $= n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$	一致する量子状態の数 g_i
1,1,1	3	1
2,1,1	6	3
1,2,1		
1,1,2		
2,2,1	9	3
2,1,2		
1,2,2		
3,1,1	11	3
1,3,1		
1,1,3		
2,2,2	12	1
3,2,1	14	6
3,1,2		
2,3,1		
2,1,3		
1,3,2		
1,2,3		
3,2,2	17	3
2,3,2		
2,2,3		
4,1,1	18	3
1,4,1		
1,1,4		

x, y, z 方向の 3 次元問題では, 解は次式となる。

$$\psi_{n_x, n_y, n_z} = A \sin \frac{n_x \pi x}{a} \sin \frac{n_y \pi y}{a} \sin \frac{n_z \pi z}{a} \quad (119)$$

$$\epsilon_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \quad (120)$$

ここで, n_x, n_y, n_z は正の整数で表される量子数であり, 粒子の量子状態 (定常状態) は式 (119) の関数で表される。粒子の運動エネルギーは, 式 (120) で示された値だけをとることができる。

また運動量の各成分は次式となる。

$$\left. \begin{aligned} |p_x| &= \frac{n_x h}{2a} \\ |p_y| &= \frac{n_y h}{2a} \\ |p_z| &= \frac{n_z h}{2a} \end{aligned} \right\} \quad (121)$$

式 (119),(120) による 3 次元の量子状態は、その 3 つの量子数の 2 乗の和 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ が等しいならば、等しいエネルギーを持っている。エネルギーの小さい値について、量子数とエネルギーの一覧を表 5 に示す。

式 (121) によれば、立方体の箱の中の粒子の定常状態は p_x, p_y, p_z を座標軸とした運動量空間の点で表される (Fig.13 参照)。 $h/2a$ を座標軸の長さの単位として、 n_x, n_y, n_z を格子点の座標とする格子を考える。

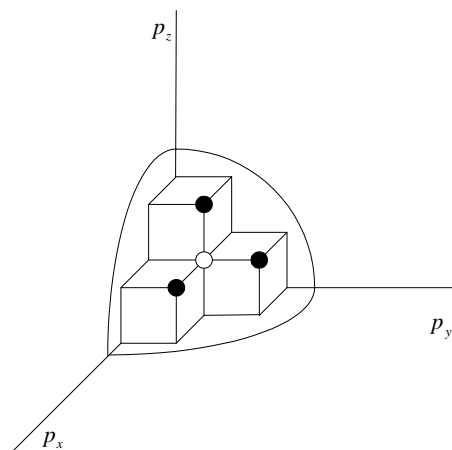


Fig. 13 運動量空間

n_x, n_y, n_z は正の値であるので、運動量空間の $p_x - p_y, p_y - p_z, p_z - p_x$ の座標面を除く 1/8 象限内の全ての格子点が各量子状態に対応している。格子点の原点側にある立方体の細胞が各量子状態に対応しているとみなすこともできる。この細胞の体積は $h^3/8a^3$ である。各量子状態に対して正負の 2 つの運動量が可能であるので、各 1/8 象限の細胞を合わせると細胞の体積は h^3/a^3 となっている。

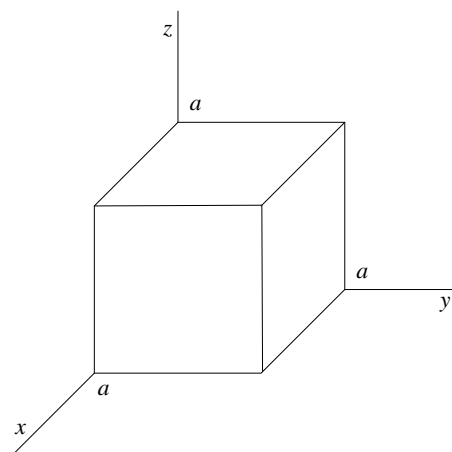


Fig. 14 物理空間

一方、 $x - y - z$ 物理空間では分子の位置はまったく確定できず、容器のサイズ a^3 がそのまま細胞のサイズとなっていると考えることができる。したがって、物理空間と運動量空間をあわせた $x - y - z - p_x - p_y - p_z$ 位相空間の細胞の大きさは、 $h^3/a^3 \times a^3 = h^3$ となる。

式 (120) に示されるように、エネルギー ϵ_i となるには n_x, n_y, n_z の多くの組み合わせが可能であり、した

がって、複数多数の量子状態が対応している。エネルギー ϵ_i に対応する量子状態の数を g_i とし、この g_i 個の細胞に入っている粒子の総数を N_i とする。気体では通常、 $N_i \ll g_i$ となっているので、空の細胞が大半を占めている。以下に、この比率 N_i/g_i について検討する。

複数の同種の粒子の相互作用について 量子力学によると、複数個の同種の粒子を組み合わせた波動関数解（固有関数）が、任意の粒子ペアの交換により符号反転しない場合（対称性）と符号反転する場合（反対称性）の2つの場合が生じる。前者の場合では、複数の粒子が同一の量子状態となることのできるのに対し、後者の場合では、同一の量子状態（細胞）に1個の粒子しか入れない。

いずれの型になるかは、その粒子に含まれる電子、陽子、中性子等の素粒子の数に依存し、偶数個であれば対称性、奇数個であれば反対称性の粒子となる（Ehrenfest-Oppenheimer の法則）ことが知られている。対称性粒子を扱う統計を Bose-Einstein 統計、反対称性粒子を扱う統計を Fermi-Dirac 統計という。

Bose-Einstein 統計 ここでは、粒子は対称性粒子であるとし、各細胞（量子状態）は粒子を無制限に収容できる場合を対象とする。この場合の統計は Bose-Einstein 統計と呼ばれている。

N_i 個の粒子を g_i 個の細胞に配置するには、 $g_i - 1$ 個の区切り粒子と N_i 個の粒子を1列に並べて、区切り粒子で分けられた粒子を順に g_i 個の細胞に配置すればよい。 $g_i - 1 + N_i$ 個の粒子の並べ方は $(g_i - 1 + N_i)!$ である。ただし、この中には、個性のない粒子の入れ替えが $N_i!$ とおり含まれること、および区切り粒子の順番は入れ替え（ $(g_i - 1)!$ とおり）は無意味なことを考えると、求める配置の数は次式となる。

$$W_i = \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \quad (122)$$

異なるエネルギーに対しても同じ関係が成り立つので、エネルギーレベルが $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ となる各細胞グループに、それぞれ、 N_1, N_2, N_3, \dots 個の Bose-Einstein 粒子を配置する配置数は

$$W = \prod_i \frac{(N_i + g_i - 1)!}{N_i!(g_i - 1)!} \quad (123)$$

となる。自然対数をとって、Stirling の公式 (48) を用いると、次式となる。

$$\ln W = \sum_i [(N_i + g_i - 1) \ln(N_i + g_i - 1) - N_i \ln N_i - (g_i - 1) \ln(g_i - 1)] \quad (124)$$

粒子の位置および速度の分布、つまり6次元位相空間で分布は、この W の極大値に対応する。ただし、全体の粒子数およびエネルギーが一定であることから、次の条件が満たされなければならない。

$$\sum_i N_i = N = \text{const.} \quad (125)$$

$$\sum_i \epsilon_i N_i = U = \text{const.} \quad (126)$$

したがって、式 (125)、(126) のもとで式 (124) の W が最大となる N_1, N_2, N_3, \dots が実際に実現される平衡状態である。式 (124)、(125) および (126) を変分表示して、

$$\begin{aligned} \delta(\ln W) &= \sum_i [\ln(N_i + g_i - 1) + 1 - \ln N_i - 1] \delta N_i \\ &= \sum_i \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} \delta N_i = 0 \end{aligned} \quad (127)$$

$$\delta N = \sum_i \delta N_i = 0 \quad (128)$$

$$\delta U = \sum_i \epsilon_i \delta N_i = 0 \quad (129)$$

ここで Lagrange の未定乗数法 (3.3 節参照) を用いて, 式 (128) を α 倍し, 式 (129) を $-\beta$ 倍して式 (127) に加えると, 次式が得られる。

$$\sum_i \left(\alpha - \beta \epsilon_i + \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} \right) \delta N_i = 0$$

適当な α, β を用いて, 任意の δN_i に対してこの式が成立するためには,

$$\alpha - \beta \epsilon_i + \ln \frac{N_i + g_i - 1}{N_i} = 0$$

でなければならない。書き直して次式となる。

$$e^{\alpha - \beta \epsilon_i} \left(\frac{g_i - 1}{N_i} + 1 \right) = 1$$

$g_i \gg 1$ であるので, $g_i - 1 \simeq g_i$ と近似して, 次式を得る。

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{B e^{\beta \epsilon_i} - 1} \quad (130)$$

ただし, $B = e^{-\alpha}$, β は式 (125) および (126) を満たすように定まるある定数である。

Fermi-Dirac 統計 ここでは, 粒子は反対称性粒子であるとし, 各細胞 (量子状態) は粒子を最大 1 個しか収容できない場合を対象とする。この場合の統計は Fermi-Dirac 統計と呼ばれている。

N_i 個の粒子を g_i 個の細胞のいずれかに配置する配置数は, g_i 個の細胞から N_i 個を選ぶ組み合わせに等しい。したがって, この場合の求める配置の数は次式となる。

$$W_i = \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (131)$$

エネルギーレベルが $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \dots$ となる各細胞グループに, それぞれ, N_1, N_2, N_3, \dots 個の Fermi-Dirac 粒子を配置する配置数は

$$W = \prod_i \frac{g_i!}{N_i!(g_i - N_i)!} \quad (132)$$

となる。自然対数をとって, Stirling の公式 (48) を用いると, 次式となる。

$$\ln W = \sum_i [g_i \ln g_i - N_i \ln N_i - (g_i - N_i) \ln (g_i - N_i)] \quad (133)$$

この W が極大となる粒子配置が実際に実現される平衡状態である。これを変分表示して,

$$\delta(\ln W) = \sum_i [-\ln N_i - 1 + \ln(g_i - N_i) + 1] \delta N_i = \sum_i \left(\ln \frac{g_i - N_i}{N_i} \right) \delta N_i = 0 \quad (134)$$

ただし, 全体の粒子数およびエネルギーが一定であることから, 先の式 (128) および (129) の条件が満たされなければならない。

Lagrange の未定乗数法 (3.3 節参照) を用いて, 式 (128) を α 倍し, 式 (129) を $-\beta$ 倍して式 (134) に加えると, 次式が得られる。

$$\sum_i \left(\alpha - \beta \epsilon_i + \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} \right) \delta N_i = 0$$

適当な α, β を用いて, 任意の δN_i に対してこの式が成立するためには,

$$\alpha - \beta \epsilon_i + \ln \frac{g_i - N_i}{N_i} = 0$$

でなければならない。書き直して次式となる。

$$\frac{N_i}{g_i} = \frac{1}{B e^{\beta \epsilon_i} + 1} \quad (135)$$

ただし, $B = e^{-\alpha}$, β は式 (125) および (126) を満たすように定まるある定数である。

以上の Bose-Einstein 統計の結果 (130) および Fermi-Dirac 統計の結果 (135) のいずれにおいても, $\beta \epsilon_i$ が大きくなると $N_i/g_i \rightarrow (1/\beta)e^{-\beta \epsilon_i}$ となり, Maxwell-Boltzmann 統計の結果 (110) に一致する。

参考文献

- [1] 小野 周, "岩波講座基礎工学 8 熱力学", 岩波書店 (1969).
- [2] 戸田盛和, "物理入門コース 7 熱・統計力学", 岩波書店 (1983).
- [3] J.D. Fast (市村浩 訳), "エントロピー", 好学社 (1969).
- [4] P.W. Atkins (米沢富美子, 森弘之 訳), "エントロピーと秩序 熱力学第二法則への招待", 日経サイエンス社 (1992).
- [5] P.W. Atkins (千原秀昭, 中村亘男 訳), "アトキンス 物理化学 (上)", 東京化学同人 (2001), pp.23-30.