

第 1 回 不可逆過程と熱平衡状態

理学部 物理科学科 齊藤 国靖

2025 年 8 月 6 日

1 統計力学の役割

私達が普段目にする物質はすべて**巨視的**である。それらは原子や分子に比べてはるかに大きな物体であり、膨大な数の原子や分子を含んでいる。例えば、18 g の水は約 6×10^{23} 個の水分子からなり、1 mol の物質はアボガドロ定数

$$N_A = 6.0221367 \times 10^{23}$$

個の分子を含む [1]。このような巨視的な物質は**マクロな系**と呼ばれ、気体・液体・固体など様々な形態をとる。また、電磁輻射（光子の集まり）やプラズマ，化学物質，さらには生物もマクロな系であり、膨大な数の原子や分子からなる物質を調べることは、物理学のみならず、化学，生物，その他の分野においても極めて重要である [2]。

一方、物質を構成する原子や分子の大きさ (10^{-8} cm) 程度の小さな尺度は**微視的**であるといい、原子や分子のことを**ミクロな粒子**と呼ぶことがある。ミクロな粒子一つ一つの運動は量子力学または古典力学で説明されるため、これを N_A 個程度集めたマクロな系の様子は、原理的には量子力学や古典力学の法則があれば説明できるはずである。ところが、(力学で学ぶ通り) 3 つの粒子の「三体問題」でさえ一般解は知られておらず、それ以上多くの粒子の運動を予測するには、数値シミュレーションが必要であろう。しかし、現代のスーパーコンピューター (スパコン) を使っても、 N_A 個ものミクロな粒子の運動をシミュレートすることはできず、そもそも運動方程式を解くための初期条件を実際のマクロな系から抽出すること自体不可能である [3]。また、仮に N_A 個の初期条件を実測し、全粒子の運動をシミュレートできたとしても、それだけでは何の役にも立たない。私達がマクロな系について興味を持っているのは、体積，圧力，温度，エネルギーなど、熱力学で扱う**巨視的なパラメーター**であり、これらのパラメーターがミクロな粒子の運動によってどう変化するかを探らなければならない。そのための有効な手段は、 N_A 個のミクロな粒子の運動を厳密に解くことではなく、確率を導入してこれらを統計的に扱うことである。この様に、ミクロな粒子一つ一つの運動を扱う量子力学や古典力学に対し、統計的な手法によってマクロな系の性質を調べるのが**統計力学**の役割である [4]。

2 統計的手法

2.1 気体分子の配置

マクロな系に対する統計的手法の例として、断熱材でできた容器に密閉された気体を考えよう。容器の体積は一定で、周囲と熱のやり取りが無い^{*}ため、容器内の気体はエネルギーが一定の**孤立系**である^{*1}。また、個々の気体分子は他の気体分子や容器の壁と衝突しながら、常に運動しているものとする。そこで、ある瞬間の気体分子の**配置**を容器の左半分と右半分に分けてみる(図1)。気体分子の総数を N 個、左半分にある気体分子の数を n 個とすれば、右半分にある気体分子の数は

$$n' = N - n \quad (1)$$

個である。図1の様な気体分子の配置は、厳密には N 個の気体分子の運動方程式を解き、ある時刻における気体分子の位置座標によって定められるものである。しかし、統計的手法を用いる場合、運動方程式のことは一切忘れて、一つ一つの気体分子が容器内にランダムに分布した結果、図1の様な配置になると考えるのである。これは一見すると非物理的な議論と思われるかもしれないが、いま考えている気体分子の総数 N はアボガドロ定数 N_A と同程度に膨大な数であり、容器内での複雑な**衝突過程**によって、ある時刻における気体分子の位置座標というのは全くランダムな数とみなしてよいという考え方である^{*2}。もちろん、この様な考え方が成り立つのは、分子同士が強く相互作用しない場合である。例えば、気体分子の間に強い引力が働く場合、分子同士がより接近した配置となり、位置座標は容器内の全くランダムな数ではなくなるだろう。また、分子同士は互いの大きさ(**排除体積**という)の影響を受けない程度に離れている必要があり、希薄な気体の場合に話を限定する。従って、いまの議論は**理想気体**でより正しい結論となる。

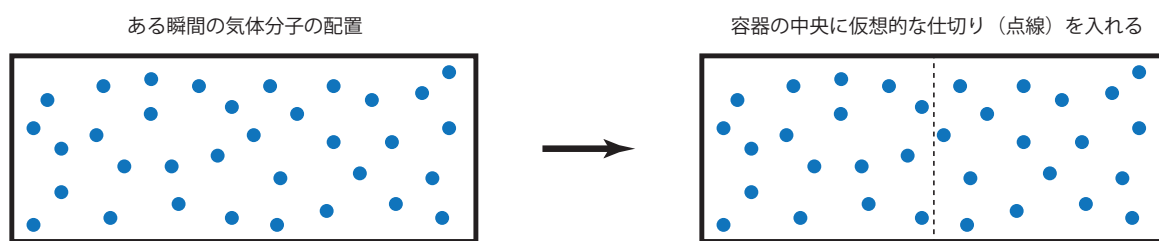


図1

図1(右)の様な気体分子の配置を統計的手法で再現するには、 N 個の気体分子を一つずつ左半

^{*1} 熱力学第一法則より、体積変化がなく、熱の出入りがない場合、つまり $dV = d'Q = 0$ のとき、内部エネルギーの変化は $dE = d'Q + pdV = 0$ である。但し、気体の圧力を p とした。

^{*2} 具体的には、容器の縦・横・奥行の長さをそれぞれ L_x, L_y, L_z として、 i 番目の気体分子の位置座標 (x_i, y_i, z_i) は

$$0 \leq x_i \leq L_x, \quad 0 \leq y_i \leq L_y, \quad 0 \leq z_i \leq L_z$$

の範囲の**一様乱数**で与えられるということである。

分か右半分に振り分ければよい。気体分子を左半分に置く確率を p とすれば、右半分に置く確率は

$$q = 1 - p \quad (2)$$

である。但し、容器内で気体分子に対する制限は何もないため、これらの確率は等しく、共に

$$p = q = \frac{1}{2} \quad (3)$$

である。全ての気体分子を振り分けた後、容器の左半分に n 個の気体分子がある確率は

$$P_N(n) = {}_N C_n p^n q^{n'} \quad (4)$$

で与えられる。ここで、 ${}_N C_n$ は N 個の気体分子のうち n 個を選ぶ場合の数であり、式 (4) は N 個のうち、どの気体分子でもよいから、とにかく n 個が左半分にある確率を表している。なお、容器の右半分に n' 個の気体分子がある確率と考えても同じである。二項係数の表式

$${}_N C_n \equiv \binom{N}{n}$$

を導入し、式 (1) を (4) に代入すれば、

$$P_N(n) = \binom{N}{n} p^n q^{N-n} \quad (5)$$

となる。式 (5) は n を変数とする確率なので、全ての n に対する和は 1 である。実際、**二項定理** を用いると

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^N P_N(n) &= \sum_{n=0}^N \binom{N}{n} q^{N-n} p^n \\ &= (q + p)^N \\ &= 1 \end{aligned}$$

となる。但し、式 (2) より、 $q + p = 1$ を用いた。この様に、全ての変数に対する確率の和が 1 になることを**規格化条件**という。

確率 $P_N(n)$ のイメージを掴むため、式 (5) をいくつか具体的に計算してみよう。まず、式 (3) を (5) に代入し、

$$\binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

と書けることを使うと、式 (5) は

$$P_N(n) = \left(\frac{1}{2}\right)^N \frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (6)$$

となる。例えば、 $N = 4$ の場合を計算すると

$$P_4(0) = P_4(4) = \frac{1}{2^4}, \quad P_4(1) = P_4(3) = \frac{4}{2^4}, \quad P_4(2) = \frac{6}{2^4}$$

となり、全ての気体分子が左半分または右半分に偏って配置する確率 ($n = 0, 4$) が最も小さく、左右均等に分かれて配置する確率 ($n = 2$) が最も大きいことが解る。式 (6) より、一般に N 個全ての気体分子が左右どちらかに偏って配置する確率は

$$P_N(0) = P_N(N) = \frac{1}{2^N}$$

となるが、 N がアボガドロ定数 ($N_A \sim 10^{23}$) と同程度のマクロな系では

$$\frac{1}{2^{10^{23}}} \approx 0$$

であり、ほぼゼロとなる。この様に、気体分子が左右どちらかに偏って配置する確率は、 N が大きくなると急激にゼロに近づく傾向がある (図 2)。

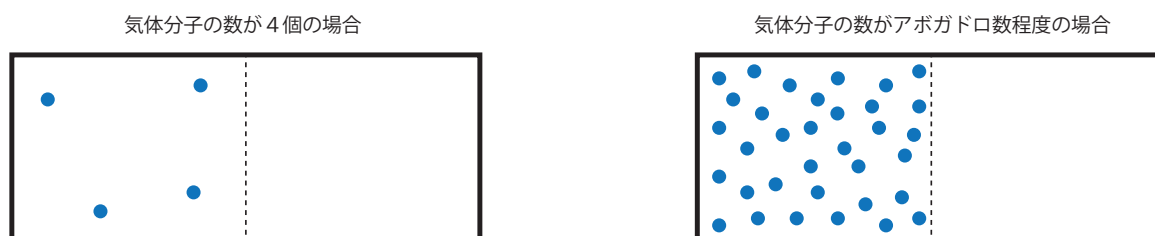


図 2 : (左) $N = 4$ の場合、確率は $P_4(4) = 1/16$ 。 (右) $N \approx N_A$ の場合、確率は $P_N(N) \approx 0$ 。

2.2 マクロな極限

気体分子の数 N がアボガドロ定数と同程度のマクロな系において、確率 $P_N(n)$ を最大にする n を求めよう。そのために、対数関数は単調増加関数なので、

$$P_N(n) \text{ を最大にする } n \text{ と, } \log P_N(n) \text{ を最大にする } n \text{ は一致する}$$

という性質を利用する。これは、 $P_N(n)$ を片対数プロットしても最大値の位置は変わらないということと同じである (図 3)。まず、式 (6) の両辺の対数をとって

$$\log P_N(n) = \log N! - \log n! - \log(N-n)! - N \log 2 \quad (7)$$

とする。そこで、非常に大きな数 $N \gg 1$ の階乗に対する近似式*3

スターリングの公式

$$\log N! \approx N \log N - N$$

を用いると、 n や $N - n$ も非常に大きな数 ($n \gg 1, N - n \gg 1$) であるから、

$$\begin{aligned} \log n! &\approx n \log n - n \\ \log(N-n)! &\approx (N-n) \log(N-n) - (N-n) \end{aligned}$$

*3 付録 A を参照。

も成立する．従って，これらを全て式 (7) に代入して整理すると

$$\begin{aligned}
 \log P_N(n) &\approx N \log N - N - n \log n + n - (N - n) \log(N - n) + (N - n) - N \log 2 \\
 &= N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) - N \log 2 \\
 &= N \log N - n \log n - (N - n) \log(N - n) - N \log 2 + n \log N - n \log N \\
 &= -n \log \frac{n}{N} - (N - n) \log \frac{N - n}{N} - N \log 2
 \end{aligned} \tag{8}$$

となる．ここで， $\log P_N(n)$ を最大にする n を求めるため，式 (8) を n で微分したものをゼロとする．まず，

$$\begin{aligned}
 \frac{d}{dn} \log P_N(n) &= -\log \frac{n}{N} - n \cdot \frac{N}{n} \cdot \frac{1}{N} + \log \frac{N - n}{N} - (N - n) \cdot \frac{N}{N - n} \cdot \left(-\frac{1}{N}\right) \\
 &= \log \frac{N - n}{N} - \log \frac{n}{N} \\
 &= \log \frac{N - n}{n}
 \end{aligned}$$

と計算できるから，これをゼロとすると

$$\log \frac{N - n}{n} = 0, \quad \therefore \frac{N - n}{n} = 1, \quad \therefore n = \frac{N}{2} \tag{9}$$

が得られる．つまり， $n = N/2$ のとき $\log P_N(n)$ は極値をとり，実際にこれが最大値であることを示せる（証明略）．従って，確率 $P_N(n)$ が最大になるのは $n = N/2$ のときであり，気体分子が左右均等に分かれて配置するときである．

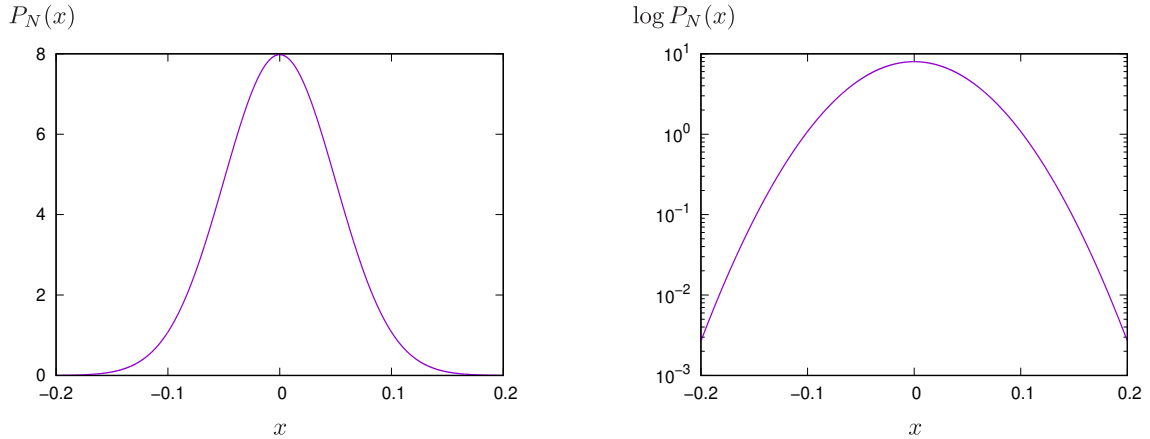


図 3：(左) 最大値を持つ関数 $P_N(x)$ と (右) 片対数プロット．いずれも最大値の位置は $x = 0$ ．

次に，式 (8) を

$$\log P_N(n) = -N \left(\frac{n}{N} \log \frac{n}{N} + \frac{N - n}{N} \log \frac{N - n}{N} + \log 2 \right)$$

と変形し，新しい変数

$$x \equiv \frac{n}{N} - \frac{1}{2} \tag{10}$$

を導入して書き直すと

$$\log P_N(x) = -N \left\{ \left(\frac{1}{2} + x \right) \log \left(\frac{1}{2} + x \right) + \left(\frac{1}{2} - x \right) \log \left(\frac{1}{2} - x \right) + \log 2 \right\} \quad (11)$$

となる. n の値が式 (9) に非常に近い場合を考えて, $|x| \ll 1$ と仮定しよう. このとき,

$$\log \left(\frac{1}{2} \pm x \right) = -\log 2 \pm 2x - 2x^2 + \dots$$

と展開できるから^{*4}, 式 (11) の括弧内の各項は

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{2} + x \right) \log \left(\frac{1}{2} + x \right) &= -\frac{1}{2} \log 2 + x - x \log 2 + x^2 + \dots \\ \left(\frac{1}{2} - x \right) \log \left(\frac{1}{2} - x \right) &= -\frac{1}{2} \log 2 - x + x \log 2 + x^2 + \dots \end{aligned}$$

と展開できる. よって, 式 (11) を x の 2 次まで近似すると, 次式が得られる.

$$\log P_N(x) \approx -2Nx^2, \quad \therefore P_N(x) \approx \exp(-2Nx^2) \quad (12)$$

ところで, 確率分布 (または確率密度) $p_N(x)$ を導入すれば,

確率分布の定義

変数 x が $x \sim x + dx$ の間にある確率は $p_N(x)dx$

である. $p_N(x)dx$ は x の確率だから, x に対する依存性は式 (12) の $P_N(x)$ と一致するはずである. 従って, $p_N(x)$ は $P_N(x)$ に比例するとして

$$p_N(x) = C \exp(-2Nx^2) \quad (13)$$

とし, 規格化条件から定数 C を求めてみる. 式 (10) の定義より, x の範囲は

$$-\frac{1}{2} \leq x \leq \frac{1}{2}$$

であるが, 式 (13) は $|x| > 1/2$ で急速にゼロに近づくため^{*5}, 積分範囲を $-\infty < x < \infty$ に拡張して規格化条件を書くと

$$C \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-2Nx^2) dx = 1 \quad (14)$$

となる. 式 (14) の積分は^{*6}

^{*4} $|t| \ll 1$ に対し,

$$\log(1+t) = t - \frac{1}{2}t^2 + \dots$$

と展開できることを利用した.

^{*5} N が非常に大きな数であるため, x がわずかでもゼロから外れると, 式 (13) は急激にゼロに近づく.

^{*6} 付録 B を参照.

ガウス積分の公式 I

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

を用いて直ちに計算することができ、定数 C は

$$C\sqrt{\frac{\pi}{2N}} = 1, \quad \therefore C = \sqrt{\frac{2N}{\pi}}$$

と求まる。よって、確率分布は

$$p_N(x) = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \exp(-2Nx^2) \quad (15)$$

で与えられ、式 (15) は平均値 $x = 0$ で鋭いピークをもつ**ガウス分布**である (図 4)。

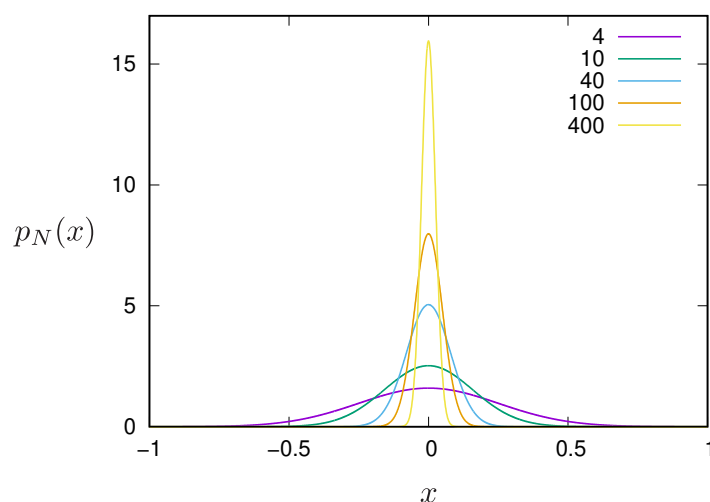


図 4: $N = 4$ から 400 まで増やした時のガウス分布 $p_N(x)$ 。

式 (10) より、 $x = 0$ というのは気体分子が容器内に左右均等に配置する場合である。また、平均値からのズレ（ゆらぎ）の程度を知るには、確率分布の**標準偏差** σ を求めればよい。そのために、まず**分散**

$$\sigma^2 \equiv \int_{-\infty}^{\infty} x^2 p_N(x) dx \quad (16)$$

を計算する。式 (15) を (16) に代入すると

$$\sigma^2 = \sqrt{\frac{2N}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \exp(-2Nx^2) dx$$

となるが、上式の積分は*7

*7 付録 B を参照。

ガウス積分の公式 II

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

により直ちに計算することができ、分散は

$$\sigma^2 = \frac{1}{4N}$$

と求まる。従って、標準偏差は

$$\sigma = \frac{1}{2\sqrt{N}} \quad (17)$$

である。標準偏差は $p_N(x)$ の幅を表す指標であり、 x のゆらぎの大きさの目安となる。特に、

ゆらぎの性質

標準偏差（ゆらぎの大きさ）は、おおよそ $\sigma \sim N^{-1/2}$

であることは重要であり、図4の様に σ は N が大きいほど小さくなる。従って、 N がアボガドロ定数と同程度のマクロな系においては、ゆらぎはほぼゼロと考えてよい。また、ゆらぎがほぼゼロということは、 x が平均値から少しでも外れた場合の確率は極めて低いことを表しており、図5にある3つの配置の中では、左右均等に配置したものが圧倒的多数ということである。

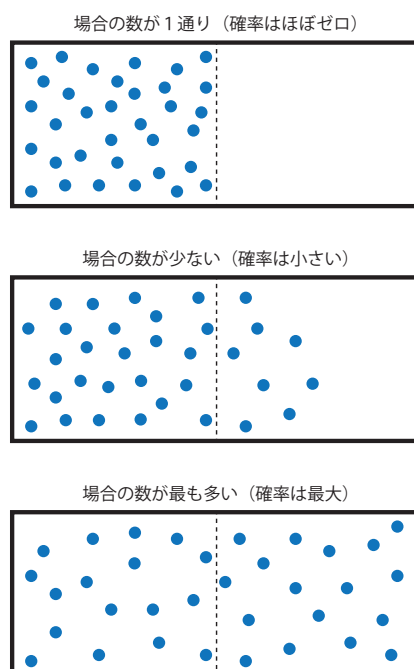


図 5

3 不可逆過程

3.1 熱力学的な見方

前節では容器内に気体分子をランダムに配置する問題を考えたが、ここでは最初に気体分子が容器の左半分に閉じ込められている状態から話を始めよう。図 6 の様に、容器の中央を物理的な仕切りで区切り、左半分に気体分子 N 個を封入する。このとき、右半分は気体分子が一つもない真空状態とする。また、容器は断熱材でできており、気体は理想気体であると仮定しよう。左半分の気体分子は様々な衝突過程を経ながら絶えず運動している。そこで、ある瞬間に中央の仕切りを取り去ってみる。そうすると、仕切りを取り去った直後、左半分に片寄っていた気体分子は、容器の右半分に次々と侵入し、しばらく時間が経った後、容器内に一様に分布するだろう（図 7）。仕切りを取り去ってから気体分子が一様に分布するまで熱の出入りはなく、気体が仕事をすることもないので、気体のエネルギー E は常に一定である*⁸。しかし、容器の左半分にある粒子の数 n は時間と共に N から $N/2$ まで単調に減少する。また、気体分子が一様に分布してしまうと、その後いくら時間が経っても $n = N/2$ のまま変わらないというのは経験的にも容易に想像できる。

ここで、熱力学的な熱平衡状態（あるいは単に平衡状態）の定義が

系の巨視的なパラメーターが時間的に変化しない状態

であることを思い出そう。気体分子が一様に分布した状態は、巨視的なパラメーターである E や $n = N/2$ がそれ以上変化しない状態だから、熱平衡状態といえる。一方、仕切りを取り去ってから、気体分子が一様に分布するまでの間、 E は一定でも n が単調減少するため、その間の系の状態は熱平衡状態ではない非平衡状態といえる（図 8）。また、容器内に一様に分布した気体分子が、独りでに左半分に片寄った元の状態に戻ることはないため、いま考えている非平衡状態から熱平衡状態への変化は不可逆過程であるといわれる。なお、非平衡状態から熱平衡状態への変化は緩和と呼ばれることもあり、系が熱平衡状態に至るまでの時間のことを緩和時間という。緩和時間の長さは系の性質に依存し、 10^{-6} 秒以下の場合もあるし、100 年以上という場合もある [2]。

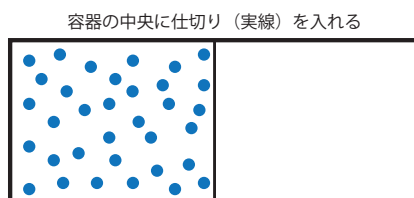


図 6

*⁸ この様な過程は断熱自由膨張であり、理想気体であればエネルギー E は変化しない。なお、 E は熱力学における内部エネルギーと同じものである。

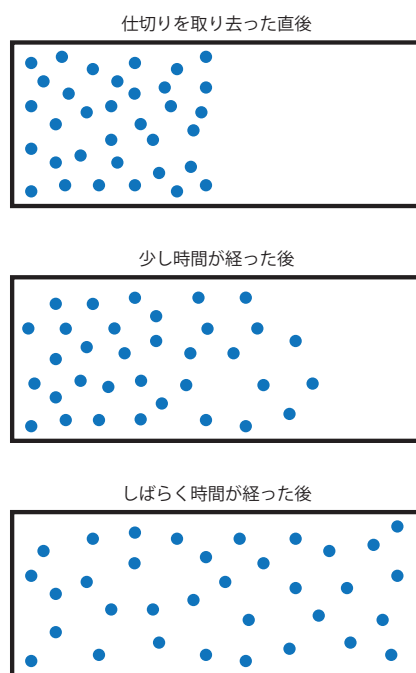
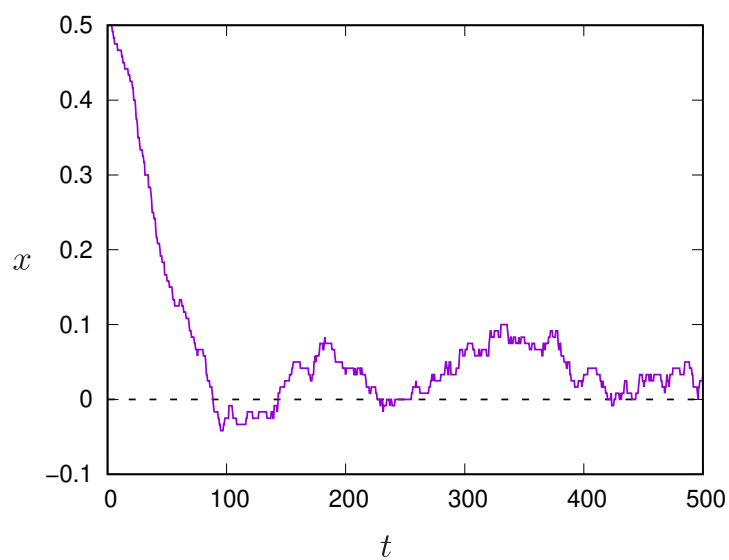


図 7

図 8 : 式 (10) で定義された変数 x の時間変化. 図 7 の不可逆過程の間に計算されたもの.

3.2 統計力学的な見方

上述の不可逆過程を統計的手法によって見直そう。まず、図 7 にある各時刻の気体分子の配置は、いずれも気体分子を左右に振り分けたときに得られる配置の一つとみなせる。例えば、図 7 の 3 つの時刻における気体分子の配置は、図 5 の 3 通りの配置に対応し、それぞれ左半分に片寄った配置、やや左側に寄った配置、左右均等な配置という点で共通している。統計的手法によると、図 3 の 3 通りの配置が得られる確率は全て等しく、

$$\frac{1}{2^N}$$

である。これは気体分子のある一つの配置に対する確率であって、式 (4) の様に、左半分に n 個の気体分子がある確率 $P_N(n)$ ではないことに注意しよう。そこで、図 5 の様な気体分子の様々な配置の一つ一つを微視的状态と名付けると*⁹、気体の微視的状态は全て等しい確率 $1/2^N$ で実現することになる。これを等確率の原理といい、気体が断熱壁で囲まれた孤立系であり、それゆえエネルギー E が一定であるということが重要である。統計力学的な熱平衡状態の定義は、等確率の原理が成り立つことである [4]。すなわち、

孤立系の微視的状态が全て等しい確率で見出されるとき、系は熱平衡状態にある。

あるいは、逆も然りで、

孤立系が熱平衡状態にあるとき、系の微視的状态は全て等しい確率で見出される。

ここで、等確率の原理と熱力学的な熱平衡状態の定義が若干異なっていることに注意しよう。熱力学的な定義によれば、全ての気体分子が左半分に片寄った配置は、巨視的なパラメーター n がまだ時間変化する状態であるため、熱平衡状態ではない。しかし、等確率の原理によれば、その様な配置もエネルギー E は同じであるため、等しい確率で見出される微視的状态の一つであり、極めて稀に起こり得るゆらぎとして熱平衡状態に含まれる [3]。従って、熱力学的な熱平衡状態ではこの様なゆらぎは排除され、統計力学ではゆらぎも正しく考慮されるという点が決定的な違いである。

それでは、図 7 の様な不可逆過程を統計的手法によって理解するにはどうすればよいか。最初に文献 [3] に基づいた説明を行い、その後、文献 [2, 4] による説明を紹介する。そのための準備として、エルゴード仮説について少し知っておこう [1]。

*⁹ ここでは配置の仕方を微視的状态と同一視したが、もし気体分子を古典力学に従う粒子とするならば、粒子系の位置だけでなく運動量も加えた位相空間の中で微視的状态を定義するべきである。これは後に詳しく解説する。

エルゴード仮説

熱平衡状態にある孤立系を十分長い時間観察すると、エネルギーが E となる微視的状态の全てが等しい確率で実現する。

つまり、時々刻々と変化する微視的状态の時系列をかき集めると、エネルギーが E である孤立系の微視的状态をランダムに集めたものと同じになるという仮説である。これにより、熱平衡状態における物理量の時間平均とアンサンブル平均が等しくなることが保証されるのである。エルゴード仮説によると、仕切りを取り去った後の気体は、エネルギーが E となる様な微視的状态を次々と巡りながら時間発展する。等確率の原理により、各時刻の微視的状态は平等に選ばれるものの、巨視的なパラメーターの値で分類された微視的状态の数は明らかに異なっている。例えば、左半分にある気体分子の数が n である様な微視的状态の数は、前節で求めた場合の数

$$W(n) \equiv \binom{N}{n} = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

で表される。 n の値によって、微視的状态の数には

$$W(N) < W(N-1) < \dots < W\left(\frac{N}{2}\right)$$

という大小関係がある。従って、図 7 の仕切りを取り去った直後の気体分子は、次の時刻には $W(N-1)$ あるいはそれ以上の数に分類される微視的状态になる可能性が高い。その後、気体分子はさらに大きい数に分類される微視的状态を次々と巡り、最終的には最も大きい場合の数 $W(N/2)$ に分類される微視的状态のいずれかになり続けるだろう。最終的な状態に陥った後、気体分子が $W(N/2)$ よりも小さな数に分類される微視的状态に引き戻される可能性は極めて低い。ましてや、仕切りを取り去った直後の場合の数 $W(N) = 1$ に分類される微視的状态に戻りすることは全くもってあり得ない。従って、図 7 の様な気体の変化は不可逆的である。

以上の説明では、仕切りを取り去った直後から、気体が（統計力学的な意味で）熱平衡状態にあると仮定していたが、これとは異なる仕方で不可逆過程を理解することもできる [2, 4]。まず、図 6 の仕切りを取り去る前の気体は容器の左半分で熱平衡状態にあったとする。このとき、等確率に選ばれる気体分子の微視的状态の数を W_i とする。次に、図 7 の様に仕切りを取り去り、しばらく時間が経った後、気体分子が容器内に一様に分布したとする。このとき、気体は新たな熱平衡状態となり、等確率に選ばれる微視的状态の数も W_f に変化したとする。仕切りを取り去ることで、気体分子が配置できる体積は倍増するため、一般に

$$W_i < W_f$$

という大小関係がある。ところで、仕切りを取り去った直後から、気体分子が一様に分布するまでの間、気体分子は容器内ならどこでも同じ確率で存在するという訳ではなく、全体として容器の左側に偏った配置をとると予想される。従って、この様な気体分子の微視的状态は W_f 個の微視的状态から平等に選ばれたものではなく、仕切りを取り去る前にあった W_i 個の微視的状态に近いもの

に限られることになる。これは等確率の原理に反しており、仕切りを取り去ってから気体分子が一樣に分布するまでの間は熱平衡状態ではなく、非平衡状態ということになる。先程と同様、気体は微視的状态の数が多き状態へと変化していき、元の W_i 個の微視的状态に戻る確率はほぼゼロである。よって、図 7 の様な気体の変化は不可逆的である。

3.3 時間反転対称性

最後に、不可逆過程とミクロな粒子の運動法則に関する考察を加えよう。図 7 の様な気体の変化は熱力学的あるいは統計力学的に見て不可逆過程であるが、一つ一つの気体分子（つまりミクロな粒子）の運動方程式には**時間反転対称性**がある。時間反転対称性とは、運動方程式の時間 t と運動量 p の符号をそれぞれ $-t$ と $-p$ の様に負符号にしても、運動方程式が不変であることを意味する。直観的には、ある時刻に気体分子の速度を逆向きにすると、気体分子は元来た軌道を逆にたどるということである。気体分子が複数の場合でも時間反転対称性はあるため、例えば、図 7 の最後の様に、容器内に一樣に分布した気体分子の全ての速度を逆向きにすると、全ての気体分子が元来た軌道を逆にたどり、ある瞬間に全ての気体分子が左半分に片寄った元の状態に戻るようになる。等確率の原理によって、この様に全ての速度を逆向きにした微視的状态も選ばれることがあるとすれば、図 7 の様な気体の変化は必ずしも不可逆過程ではなく、可逆過程にもなり得るということである。しかし、一樣に分布した気体が突然容器のどちらかに片寄るなどということは、実際には起こり得ないことである。それは、全ての気体分子が容器の左半分に片寄るという運動方程式の初期条件が極めて稀（まれ）であり、エネルギーが E となる微視的状态の中には無視し得る程度しか含まれないということである。事実、この様な極端な初期条件が微視的状态の中にどの程度存在するかは、全ての気体分子を容器の左半分に配置する確率の程度 $1/2^{10^{23}}$ であり、ほぼゼロと考えてよい [1, 3]。

付録 A スターリングの公式

非常に大きな数 $N \gg 1$ の階乗に対する近似式であるスターリングの公式を導出しよう。まず、 N の階乗は

$$N! = N(N-1)(N-2)\cdots 2 \cdot 1$$

と書けるので、その対数をとると

$$\begin{aligned} \log N! &= \log N + \log(N-1) + \log(N-2) + \cdots + \log 2 + \log 1 \\ &= \sum_{n=1}^N \log n \end{aligned} \quad (18)$$

となる。上式の和は図 9 の $1 \leq x \leq N$ までの範囲に示した白枠の長方形の面積の和に等しい。これは、同じ範囲の x 軸と曲線 $y = \log x$ が囲む面積よりも大きいので、

$$\int_1^N \log x dx < \sum_{n=1}^N \log n \quad (19)$$

が成り立つ．一方，白枠の長方形を全て x 軸方向に 1 だけシフトすると， $2 \leq x \leq N+1$ までの範囲に示した色付きの長方形になる．もちろん，色付きの長方形の面積の和は（もともと白枠の長方形であったから）式 (18) に等しく，一番右側の $N \leq x \leq N+1$ の範囲にある色付きの長方形の面積は $\log N$ である．従って， x 軸と曲線 $y = \log x$ が囲む面積と比較すると

$$\sum_{n=1}^N \log n < \int_1^N \log x dx + \log N \quad (20)$$

が成り立つ．式 (19), (20) より，式 (18) は

$$\int_1^N \log x dx < \sum_{n=1}^N \log n < \int_1^N \log x dx + \log N$$

の範囲内であることが解る．つまり，式 (18) は $\log x$ の定積分と $O(\log N)$ のオーダーしか変わらないことになり，

$$\sum_{n=1}^N \log n \approx \int_1^N \log x dx + O(\log N) \quad (21)$$

と書くことができる．右辺の定積分を計算すると

$$\begin{aligned} \int_1^N \log x dx &= [x \log x - x]_1^N \\ &= N \log N - N + 1 \end{aligned} \quad (22)$$

となる．よって，式 (22) の最後の $+1$ を式 (21) の $O(\log N)$ に含めて書くと

$$\sum_{n=1}^N \log n \approx N \log N - N + O(\log N)$$

となる．よって，式 (18) より，スターリングの公式

$$\log N! \approx N \log N - N + O(\log N)$$

が得られる．

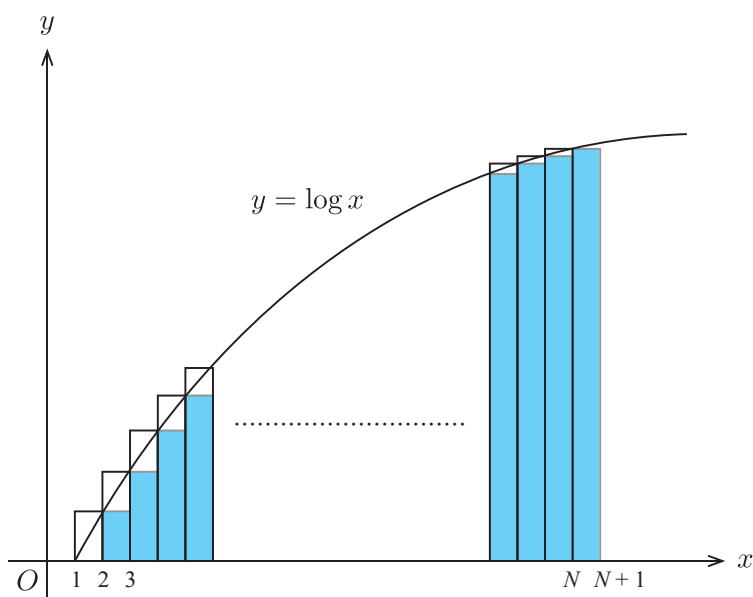


図 9

付録 B ガウス積分

ガウス積分の公式 I, II を導出しよう．まず，

$$I \equiv \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2} dx \quad (23)$$

と置くと，積分変数を y に変更しても積分は同じだから

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy \quad (24)$$

である．式 (23), (24) の積を計算すると

$$I^2 = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x^2+y^2)} dx dy$$

となる．そこで，積分を極座標に変換すると， $x^2 + y^2 = r^2$ であり， $dx dy = r dr d\theta$ なので，

$$\begin{aligned} I^2 &= \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr d\theta \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} e^{-ar^2} r dr \end{aligned} \quad (25)$$

となる．ここで， $t \equiv r^2$ に変数変換すれば， $dt = 2rdr$ なので，式 (25) の積分は

$$\begin{aligned} 2\pi \int_0^\infty e^{-ar^2} r dr &= \pi \int_0^\infty e^{-at} dt \\ &= \frac{\pi}{a} [-e^{-at}]_0^\infty \\ &= \frac{\pi}{a} \end{aligned}$$

となる．よって，式 (25) より

$$I^2 = \frac{\pi}{a}, \quad \therefore I = \sqrt{\frac{\pi}{a}}$$

となり，式 (23) に代入し，ガウス積分の公式 I

$$\int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}} \quad (26)$$

が得られる．

次に，式 (26) の両辺を a で微分すると，左辺は

$$\frac{\partial}{\partial a} \int_{-\infty}^\infty e^{-ax^2} dx = - \int_{-\infty}^\infty x^2 e^{-ax^2} dx$$

となり，右辺は

$$\frac{\partial}{\partial a} \sqrt{\frac{\pi}{a}} = -\frac{\sqrt{\pi}}{2} a^{-3/2}$$

となる．よって，これらを等しいとして，ガウス積分の公式 II

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

が得られる．

参考文献

- [1] 長岡洋介．統計力学．岩波基礎物理シリーズ．岩波書店，2020．
- [2] ライフ．統計熱物理学の基礎（上）．吉岡書店，2006．
- [3] 蔵本由紀．ミクロとマクロをつなぐ－熱・統計力学の考え方．岩波講座 物理の世界 統計力学 1．岩波書店，2020．
- [4] ライフ．統計物理．バークレー物理学コース．丸善出版，2022．