

第2部 熱容量と比熱

Heat Capacity & Specific Heat

3. 熱容量と比熱 Heat capacity & specific heat

3-1 熱, 熱容量と比熱の単位 Units of heat, heat capacity & specific heat

熱 (熱量) の大きさは, SI 単位では ^{ジュール} J で表されます。熱量の単位として ^{カロリー} cal (水 1mL の温度を 1°C 上昇させるのに必要な熱量に近い値) が使われることも多かったのですが, 日本の計量法では 1999 年以降, 「^{しよくもつ}食物または^{たいしや}代謝の熱量の計量のみに cal を使用できる」としています。日本でも米国でも加工食品のパッケージの栄養成分表示 ^{ニュートリション} nutrition facts label としては, 熱量 calories が cal または ^{キロカロリー} kcal 単位で記載されています。日本の計量単位令では 1 cal = 4.184 J と定義されています。

熱容量 heat capacity は, 物体の温度を 1 K 上昇させるのに必要な熱 (熱量) を意味し, 単位としては J K^{-1} が使われます。物質 1 mol あたりの熱容量は**モル比熱 molar heat capacity** (モル熱容量) と呼ばれ, 単位には $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ が用いられます。単に「**比熱**」 (**specific heat** または specific heat capacity) と呼ぶときには, 質量 1 kg あたりの熱容量の意味とされますが, **重量比熱 mass heat capacity** という語が使われる場合もあります。比熱 (重量比熱) の単位は $\text{J K}^{-1} \text{kg}^{-1}$ です。**建築分野**では, 壁材の断熱特性を評価するときなどに体積あたりの熱容量, **容積比熱** (volumetric heat capacity または volume-specific heat capacity) が用いられる場合があります。容積比熱の単位は $\text{J K}^{-1} \text{m}^{-3}$ です。

熱容量は示量性変数で, 比熱は示強性変数です。

3-2 定圧熱容量と定積熱容量

Heat capacity at constant pressure & constant volume

理想気体では**定圧モル比熱** C_p と**定積モル比熱** C_v の間に以下の関係が成立します。

$$C_p = C_v + R \quad (3.2.1)$$

ここで R は気体定数です。この関係のことを**マイヤーの関係 Mayer's relation** と呼びます。理想気体以外でもこの関係は近似的に成立します。

2-2-1 節 (カルノーサイクル) で比熱比 (定圧モル比熱と定積モル比熱の比) は 1 より大きいと仮定しましたが, マイヤーの関係が成立するのであれば比熱比 γ は

$$\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V} = 1 + \frac{R}{C_V} \quad (3.2.2)$$

となり, 確かに 1 より大きい値になることがわかります。

3-3 単原子分子理想気体の統計力学

Statistical mechanics of ideal gas of monoatomic molecules

例えば, 体積 V の容器の中に, 質量 m の単原子分子が N 個入っているとします。ここでは分子の間に働く力 (相互作用) は完全に無視できるものとします。この描像は, 気体分子どうしの弾性衝突は許容する「理想気体 アイディアル ガス ideal gas」と比べても, さらに極端に単純化したモデルで, 「自由粒子 フリー パーティクル free particle」とも呼ばれます。それぞれの粒子の状態は位置ベクトル \mathbf{r} と速度ベクトル \mathbf{v} (運動量ベクトル \mathbf{p}) あるいはそれらの x, y, z 成分 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) によって決まると考えます。これを「1つの粒子の状態は 6 次元の位相空間 トポロジカル スペース topological space 中の『位置』で決まる」と言い換えます。この位相空間のことを μ 空間と呼びます。さらに N 粒子全体の状態は, $6N$ 次元の位相空間の中の「位置」で決まります。この位相空間は Γ 空間と呼ばれます。また Γ 空間での位置のことを代表点 レプリゼンタティブ ポイント representative point と呼びます。系全体の状態の変化は, Γ 空間内での代表点の運動として表現できると考えます。

粒子全体のエネルギーが E という値をとるとします。自由粒子では, 一つの粒子の持つことができる力学的なエネルギーは並進運動の運動エネルギーのみであり, i 番目の粒子の速度ベクトルが $\mathbf{v}_i = (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$ と表されるなら, そのエネルギー E_i は,

$$E_i = \frac{m |\mathbf{v}_i|^2}{2} = \frac{m (v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)}{2} \quad (3.3.1)$$

であり, 粒子全体のエネルギーが E ということは,

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (3.3.2)$$

という関係が成立していることを意味します。

ここで, 代表点に関して, 「 Γ 空間内で等しい ($6N$ 次元の) 『体積』を持つ部分空間内に存在する確率は等しい」と仮定します。この仮定はエルゴード仮定あるいはエルゴード仮説 **ergodic hypothesis**, **エルゴード定理 ergodic theorem** などと呼ばれます (補足 3.3.A)。少しわかりにくい表現のしかたですが, 別の言い方をすれば「式 (3.3.2) の束縛条

件以外の要因で、粒子が特定の位置に偏ることはなく、動き方も特定の向きや特定の速さに偏ることはない」ことを意味します。

μ 空間を、等しい体積 v_C を持つ M 個の微小な部分空間（セル cell；細胞）に分割し、セルのそれぞれに $j = 1, \dots, M$ と番号を付けます。 N 個の自由粒子のそれぞれが、 μ 空間で j 番目のセルに入る確率は $\frac{1}{M}$ と表され、 Γ 空間内で代表点が一つのセルに入る確率は $\frac{1}{M^N}$ と表されます。分子の数 N は数が多いとしても有限ですが、空間はいくらでも細かく分割することができるので、 $N \ll M$ と仮定します。このとき μ 空間で j 番目のセルが含む粒子の数は 0 か 1 かのどちらかで、ほとんどのセルは 1 つも粒子を含んでいないことになります。

「 N 個の粒子のそれぞれに、 1 から M のどれかの番号を付けたときに、番号 1 の付いた粒子の個数が n_1 個、 ..., 番号 M の付いた粒子の個数が n_M 個となる確率」は、

$N \leq M$ の時には

$$p(n_1, \dots, n_M) = \frac{N!}{n_1! n_2! \dots n_M!} \times \frac{(M-N)^{M-N} N^N}{M^N} \quad (3.3.3)$$

と表されます（[補足 3.3.B](#)）。

この確率が最大になる状態が実現されていると考えます。この考え方は**最大エントロピー原理 principle of maximum entropy** と呼ばれます。

確率 $p(n_1, \dots, n_M)$ の対数は

$$\begin{aligned} \ln p(n_1, \dots, n_M) &= \ln N! - \sum_{j=1}^M \ln n_j! \\ &+ (M-N) \ln(M-N) + N \ln N - M \ln M \end{aligned} \quad (3.3.4)$$

と書けます。最大エントロピー原理に基づけば、この確率 $p(n_1, \dots, n_M)$ あるいはその対数 $\ln p(n_1, \dots, n_M)$ が最大となるような (n_1, \dots, n_M) を求めれば良いのでしょうか。「関数の最大」を求める数学の問題ですが、階乗 $n!$ は、 n が「負でない整数」の時にだけ定義されるのであって、そのままでは微分が使えません。強引に ^{スターリング}**Stirling の近似**（[補足 3.3.C](#)）：

$\ln n! \approx n \ln n - n$ を使えば、 n を連続変数に読み替えられる形式になりますが、Stirling の近似は n が十分に大きい場合に成立する近似であり、 n が 0 か 1 かのどちらかとみなせるような状況で成立するとは思えません（[補足 3.3.D](#)）。ここでは、以下の式で定義される

^{ガンマ} Γ 関数 gamma function $\Gamma(x)$ とディガンマ関数 digamma function $\psi(x)$ と呼ばれる特殊関数を使うこととします。

$$\Gamma(x) \equiv \int_0^{\infty} t^{x-1} e^{-t} dt \quad (3.3.5)$$

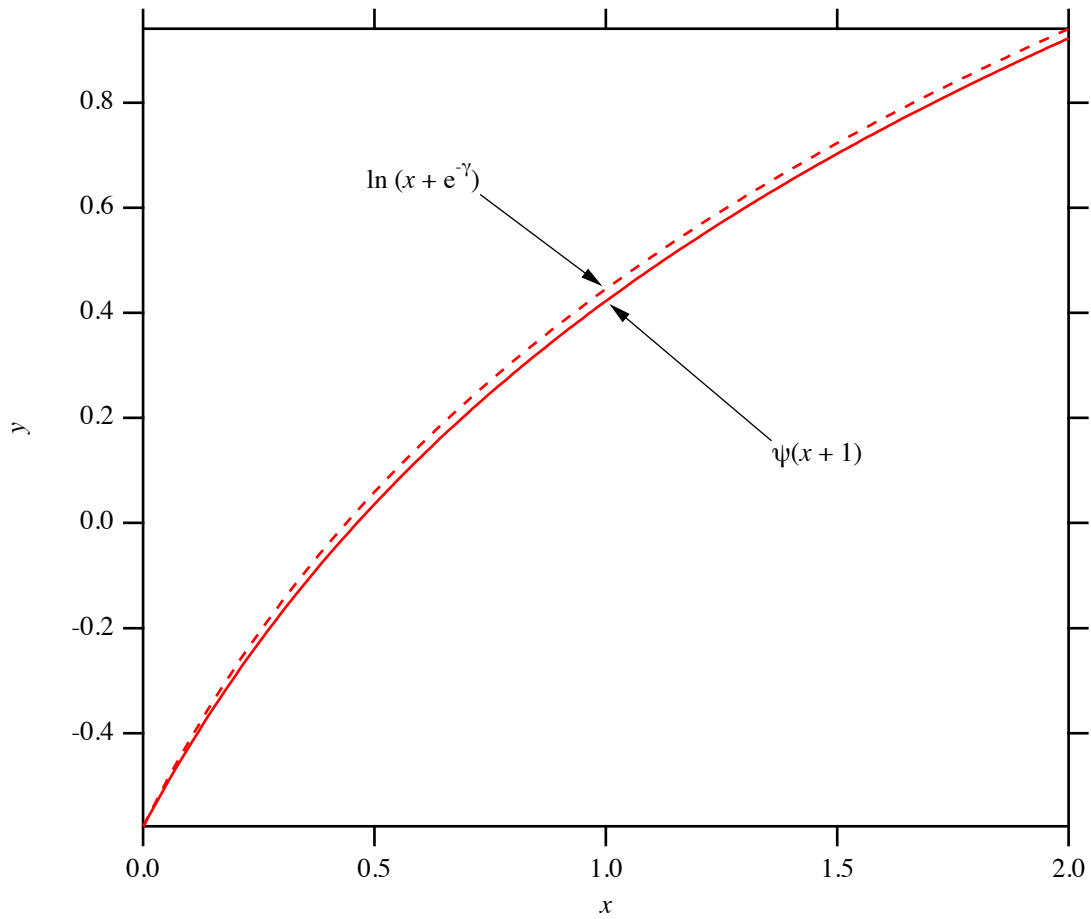


図 3.3.1 ディガンマ関数 $\psi(x+1)$ と対数関数 $\ln(x + e^{-\gamma})$ の比較

$$\psi(x) \equiv \frac{d}{dx} \ln \Gamma(x) \quad (3.3.6)$$

階乗と Γ 関数の間には、 $n! = \Gamma(n+1)$ という関係が成立します。したがって式 (3.3.4) は

$$\begin{aligned} \ln p(n_1, \dots, n_M) &= \ln N! - \sum_{j=1}^M \ln \Gamma(n_j + 1) \\ &\quad + (M - N) \ln(M - N) + N \ln N - M \ln N \end{aligned} \quad (3.3.7)$$

と書き直すことができ、この式を n_j ($j = 1, \dots, M$) で偏微分すれば、

$$\frac{\partial \ln p(n_1, \dots, n_M)}{\partial n_j} = -\frac{d}{dn_j} \ln \Gamma(n_j + 1) = -\psi(n_j + 1) \quad (j = 1, \dots, M) \quad (3.3.8)$$

となります。ディガンマ関数 $\psi(x)$ は対数関数と良く似た関数です。また、以下の級数展開の形式が知られています。

$$\psi(x+1) = -\gamma + \sum_{k=2}^{\infty} (-1)^k \zeta(k) x^{k-1} \quad (3.3.9)$$

ここで γ はオイラーの定数 Euler's constant で $\gamma = 0.57721\dots$ という値を取ります。また関数 $\zeta(k)$ はリーマンゼータ関数 Riemann zeta function と呼ばれ、

$$\zeta(k) \equiv \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^k} \quad (3.3.10)$$

という式で定義されます。これらのことから、 x の小さいところでは以下の近似式が得られます。

$$\psi(x+1) \approx \ln(x + e^{-\gamma}) \quad (3.3.11)$$

また、この近似は x の大きいところでもかなり良く成立します。式 (3.3.8), (3.3.11) から

$$\frac{\partial \ln p(n_1, \dots, n_M)}{\partial n_j} \approx -\ln(n_j + e^{-\gamma}) \quad (j = 1, \dots, M) \quad (3.3.12)$$

と書けます。図 3.3.1 に関数 $\psi(x+1)$ と $\ln x$, $\ln(x + e^{-\gamma})$ をグラフにして比較します。

式 (3.3.7) で表される $\ln p(n_1, \dots, n_M)$ を最大化する $\{n_j\}$ を求めればよいことになりませんが、 $\{n_j\}$ は互いに独立ではなく、粒子数 N と全エネルギー E が一定という条件：

$$\sum_{j=1}^M n_j = N \quad (3.3.13)$$

$$\sum_{j=1}^M E_j n_j = E \quad (3.3.14)$$

満たす必要があります。

このような「束縛条件のもとでの最大・最小の問題」を解くために、ラグランジュの未定乗数法 method of Lagrange multiplier (補足 3.3.E) が使われます。ここでは未定乗数 α , β を使い、

$$L(n_1, \dots, n_M, \alpha, \beta) \equiv \ln p(n_1, \dots, n_M) - \alpha \left(\sum_{j=1}^M n_j - N \right) - \beta \left(\sum_{j=1}^M E_j n_j - E \right) \quad (3.3.15)$$

とします。そうすれば $L(n_1, \dots, n_M, \alpha, \beta)$ を最大にする $(n_1, \dots, n_M, \alpha, \beta)$ を求めれば良いこととなります。式 (3.3.12) の関係を使えば、式 (3.3.13), (3.3.14) の束縛条件のもとで確率が最大となるのは

$$\frac{\partial L(n_1, \dots, n_M, \alpha, \beta)}{\partial n_j} \approx -\ln(n_j + e^{-\gamma}) - \alpha - \beta E_j = 0 \quad (j = 1, \dots, M) \quad (3.3.16)$$

$$\frac{\partial L(n_1, \dots, n_M, \alpha, \beta)}{\partial \alpha} = \sum_{j=1}^M n_j - N = 0 \quad (3.3.17)$$

$$\frac{\partial L(n_1, \dots, n_M, \alpha, \beta)}{\partial \beta} = \sum_{j=1}^M E_j n_j - E = 0 \quad (3.3.18)$$

の $M+2$ 本の方程式が同時に成立する場合ということになります。式 (3.3.16) から、

$$\begin{aligned} -\ln(n_j + e^{-\gamma}) + \alpha + \beta E_j &= 0 \\ \Rightarrow n_j &\approx e^{-\alpha} \exp(-\beta E_j) - e^{-\gamma} \end{aligned} \quad (3.3.19)$$

という関係が成立するはずですが、式 (3.3.19) を式 (3.3.13) に代入すれば、

$$\begin{aligned} e^{-\alpha} \sum_{j=1}^M \exp(-\beta E_j) - M e^{-\gamma} &\approx N \\ \Rightarrow e^{-\alpha} &\approx \frac{N + M e^{-\gamma}}{\sum_{j=1}^M \exp(-\beta E_j)} \end{aligned} \quad (3.3.20)$$

となることから、式 (3.3.19) は

$$n_j \approx \frac{N + M e^{-\gamma}}{\sum_{j=1}^M \exp(-\beta E_j)} \exp(-\beta E_j) - e^{-\gamma} \quad (3.3.21)$$

と書き直せます。この式は、エネルギー E_j をとる粒子の個数 n_j を求められることを意味しています。別の言い方をすれば、エネルギー E_j をとる粒子数の分布が求められたことになります。もし $\beta > 0$ であれば、 E_j がゼロのときに n_j が最大になり、 E_j が大きくなるほど n_j は小さくなります。また、残った未定係数 β は、式 (3.3.21) を式 (3.3.14) に代入して、

$$\frac{N + M e^{-\gamma}}{\sum_{j=1}^M \exp(-\beta E_j)} \sum_{j=1}^M E_j \exp(-\beta E_j) - e^{-\gamma} \approx E \quad (3.3.22)$$

と言う関係から決定できます。

未定係数 β を熱力学の立場から解釈すると、**絶対温度** T との間に

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \quad (3.3.23)$$

という関係があります。定数 k_B は **Boltzman 定数**^{ボルツマン定数} と呼ばれ、

$k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ($\text{m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$) という値を取ります。

式 (3.3.21) と式 (3.3.22) の中に含まれている M は「 μ 空間の分割数」であり、 μ 空間は粒子の位置と速度の x, y, z 成分 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) を軸とする 6 次元の位相空間として考えていました。

ところが今の問題では、粒子は「容器の内側に閉じ込められている」ということ以外に位置 (x, y, z) に関する束縛条件を受けないので、エルゴード仮説から「容器の内側のどの位置でも等しい確率で存在する」はずです (補足 3.3.F)。

結果として、この問題 (単原子分子の理想気体) では、 μ 空間として、速度の x, y, z 成分 (v_x, v_y, v_z) を軸とする 3次元の位相空間 (速度空間) を考えても差し支えないでしょう。

速度空間の中の j 番目のセル (等体積の微小な部分速度空間) を

$$v_{jx} \leq v_x < v_{jx} + dv_x$$

$$v_{jy} \leq v_y < v_{jy} + dv_y$$

$$v_{jz} \leq v_z < v_{jz} + dv_z$$

で表される小さい直方体とします。

粒子 i の速度 $\mathbf{v}_i = (v_{ix}, v_{iy}, v_{iz})$ の実現される確率は、式 (3.3.1), 式 (3.3.21), 式 (3.3.23) から、

$$p(\mathbf{v}_i) = p(v_{ix}, v_{iy}, v_{iz}) \propto \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) = \exp\left[-\frac{m(v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2)}{2k_B T}\right] \quad (3.3.24)$$

となり、3次元の Gauss 型 (正規分布) 関数に比例する値として表されます。この関係はどの粒子でも変わらないので、添字の i を外して

$$p(\mathbf{v}) = p(v_x, v_y, v_z) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) = \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] \quad (3.3.25)$$

としても良いでしょう。このような「自由粒子 (単原子分子理想気体) の速度分布」を **Maxwell 分布** と呼びます。また、二原子以上の分子の気体の場合でも、運動エネルギーのうち並進運動分はこの分布に従います。

また気体に限らず、有限の温度でとる状態のエネルギーに関する分布には

$$p(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right) \quad (3.3.26)$$

という関係があり、これを **Maxwell-Boltzmann 分布** または単に **Boltzmann 分布** と呼びます。

3-3-1 自由粒子の理想気体状態方程式 Ideal gas law of free particles

x, y, z 方向に沿った辺の長さ L の立方体形状の容器に N 個の単原子（自由粒子）気体を閉じ込めた状態を考えます。気体分子と器壁の衝突は完全弾性衝突で、気体分子どうしの衝突も無視できるとします。 $+x$ 方向にある器壁は、一つの気体分子が衝突するたびに $2mv_x$ の力積（運動量変化）を受けます。速度の x 成分が v_x であるような分子は、 $2L/v_x$ の時間間隔で $+x$ 方向の器壁と衝突するので、時間あたりに受ける力積（力）の平均は、

$$F = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{L} \quad (3.3.1.1)$$

と表されます。圧力 P は面積あたりの力の強さなので、

$$P = \frac{F}{L^2} = \frac{Nm\langle v_x^2 \rangle}{L^3} \quad (3.3.1.2)$$

と書けます。体積は $V = L^3$ と表されるので、式 (3.3.1.2) は

$$PV = Nm\langle v_x^2 \rangle \quad (3.3.1.3)$$

とも書けます。温度 T の時、理想気体分子の速度の x 成分の二乗の平均 $\langle v_x^2 \rangle$ は、式 (3.3.24) から、

$$\begin{aligned} \langle v_x^2 \rangle &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right] dv_x dv_y dv_z}{\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T} \right] dv_x dv_y dv_z} \\ &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp \left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T} \right) dv_x} = \frac{k_B T}{m} \end{aligned} \quad (3.3.1.4)$$

なので、式 (3.3.1.3) と式 (3.3.1.4) から、

$$PV = Nk_B T \quad (3.3.1.5)$$

という関係が導かれます。また、アボガドロ定数 N_A とボルツマン定数 k_B 、気体定数 R の間には、 $R = N_A k_B$ の関係があり、気体分子のモル数を n 、 $N = N_A n$ とすれば

$$PV = nRT \quad (3.3.1.6)$$

という**理想気体の状態方程式 ideal gas law**が導かれます。ただし、単原子分子だけでなく二原子分子でも三原子以上の分子でも理想気体の状態方程式は成立します。

式 (3.3.1.4) を書き直せば

$$\frac{1}{2}m\langle v_x^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (3.3.1.7)$$

であり、 $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$ の関係と $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$ の関係から、速度の二乗平均 $\langle v^2 \rangle$ について

$$\frac{1}{2}m\langle v^2 \rangle = \frac{3}{2}k_B T \quad (3.3.1.8)$$

の関係が成り立ちます。この関係は自由粒子気体についてのエルゴード仮説と最大エントロピー原理から導かれました。同じことですが、このことが「**エネルギー等分配の法則 equipartition theorem** から導かれる」と説明されることがあります。

3-3-2 単原子分子理想気体の比熱

Specific heat of ideal gas of monoatomic molecules

単原子分子理想気体の持つ力学的なエネルギー U は、並進運動の運動エネルギーだけの和なので、

$$U = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m \langle v_i^2 \rangle = \frac{3}{2} N k_B T \quad (3.3.2.1)$$

と書け、体積 V が一定の場合の熱容量は

$$\frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N k_B \quad (3.3.2.2)$$

であり、定積モル比熱 C_V は

$$C_V = \frac{N_A}{N} \frac{dU}{dT} = \frac{3}{2} N_A k_B = \frac{3}{2} R \quad (3.3.2.3)$$

となります。

定圧変化では、温度が T から $T + dT$ に上昇した時に、状態方程式 $PV = Nk_B T$ に従って体積が V から

$$dV = \frac{Nk_B dT}{P} \quad (3.3.2.4)$$

の分増大するので、その間に外部に対して $PdV = Nk_B dT$ に相当する仕事をするようになります。定圧熱容量は

$$\frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{3}{2} N k_B + N k_B = \frac{5}{2} N k_B \quad (3.3.2.5)$$

と表され、定圧モル比熱 C_p は

$$C_p = \frac{N_A}{N} \frac{d(U + PV)}{dT} = \frac{5}{2} N_A k_B = \frac{5}{2} R \quad (3.3.2.6)$$

となります。この場合に **Mayer の関係** $C_p = C_v + R$ は成り立っていますが、単原子分子に限らず、理想気体の状態方程式が成立するのであれば、常に Mayer の関係は成り立ちます。

(補足 3.3.A) エルゴード的 ergodic, エルゴード性 ergodicity

多くのカタカナ用語は人名由来なのに対して、「エルゴード的」 ergodic という語や「エルゴード性」 ergodicity という語は人名由来ではなく、ギリシャ語で「仕事」の意味の έργον (ergon) と、「道」の意味の όδος (hodos) を組み合わせて作られた造語のようです。

(補足 3.3.B) 式 (3.5) の導き方

例えば 3 個の粒子に 1 から 5 のどれかの番号を付ける方法は 5^3 通りありますが、そのうち「『1 の番号』のついた粒子が 1 個, 『2 の番号』の付いた粒子が 1 個, 『3 の番号』のついた粒子が 1 個となる確率は、『3 個の粒子のうち『1 の番号』を付ける 1 個の粒子を選び、残りの 2 個の粒子から『2 の番号』を付ける 1 個の粒子を選ぶことの起こる確率」と同じです。5 個のセルからすれば、3 個の粒子に選ばれる確率は $\frac{3}{5}$

で、選ばれない確率は $\frac{5-3}{5} = \frac{2}{5}$ なので、この確率を ${}_3C_1 \times {}_2C_1 \times \left(\frac{5-3}{5}\right)^{5-3} \times \left(\frac{3}{5}\right)^3$

で表すことができます。また、「場合の数」としては、「0 個の粒子のうち『1, 2, 3 の番号』を付けない 0 個の粒子の選び方は ${}_0C_0 = \frac{0!}{0! 0!} = 1$ 通り、「『1, 2, 3 の番号』のついた

粒子からの選ばれ方」が 3 通り、「『4, 5 の番号』のついた粒子からの選ばれ方」が 2 通りなので、 $\frac{3!}{1! 1! 1! 0! 0!} \times 2^2 \times 3^3$ と表現することもできます。一般的に、「 N 個の粒子が M 個のセルに n_1, \dots, n_M 個

ずつ入る場合の数」は $\frac{N!}{n_1! \dots n_M!} \times (N - M)^{N-M} \times N^N$ と表され、その確率は

$\frac{N!}{n_1! \dots n_M!} \times (M - N)^{M-N} \times N^N \times \frac{1}{M^N} = \frac{N!}{n_1! \dots n_M!} \times \frac{(M - N)^{M-N} N^N}{M^N}$ と表されます。

(補足 3.3.C) Stirling の近似

スターリング
Stirling の近似は大きい数 n に対して $\ln n! \approx n \ln n - n$ が成立するという近似的な関係であり、実際の数値を当てはめて計算すると、

$$\ln 10! = 15.1044 \quad \text{に対して} \quad 10 \ln 10 - 10 = 13.0259,$$

$$\ln 100! = 363.739 \quad \text{に対して} \quad 100 \ln 100 - 100 = 360.517,$$

$$\ln 1000! = 5912.13 \quad \text{に対して} \quad 1000 \ln 1000 - 1000 = 5907.76, \dots$$

などとなり、確かに n が大きい数であるほど相対的なずれの小さくなることがわかります。

Stirling の近似をディガンマ関数に当てはめれば $\psi(x+1) \approx \ln x$ となります。

$$\psi(1) = -0.577216 \quad \text{に対して } \ln 0 = -\infty, \quad \ln(0 + e^{-\gamma}) = -0.577216$$

$$\psi(2) = 0.422784 \quad \text{に対して } \ln 1 = 0, \quad \ln(1 + e^{-\gamma}) = 0.445621$$

$$\psi(11) = 2.35175 \quad \text{に対して } \ln 10 = 2.30259, \quad \ln(10 + e^{-\gamma}) = 2.35721$$

$$\psi(101) = 4.61016 \quad \text{に対して } \ln 100 = 4.60517, \quad \ln(100 + e^{-\gamma}) = 4.61077$$

$$\psi(1001) = 6.90826 \quad \text{に対して } \ln 1000 = 6.90776, \quad \ln(1000 + e^{-\gamma}) = 6.90832$$

$$\psi(10001) = 9.21039 \quad \text{に対して } \ln 10000 = 9.21034, \quad \ln(10000 + e^{-\gamma}) = 9.2104$$

などとなり、 x が小さい時には $\psi(x+1) \approx \ln(x + e^{-\gamma})$ の方が良い近似ですが、 x が大きくなれば $\psi(x+1) \approx \ln x$ の方が少し良い近似になります。

(補足 3.3.D) ^{マクスウェル} Maxwell 分布の導き方

古典力学的に（量子力学的にではなく）考えれば、 μ 空間の微小セルを占有する粒子数 n は 0 か 1 かのどちらかとしか考えられないと思いますが、いきなり Stirling の近似を当てはめて $\ln n! \approx n \ln n - n$ とする記述は良く見かけます（例えば、阿部龍蔵「統計力学」§1.3, 東京大学出版会 (1966)；小出昭一郎「熱学」§29, 東京大学出版会 (1980) など）。結論は間違っていないようなので、それでも良いのだらうと思います。それがどのように正当化されるのかはあまりはつきりしません。

(補足 3.3.E) ^{ラグランジュ} Lagrange の未定乗数法

束縛条件が $g(x, y) = 0$ という等式で表される場合に、関数 $f(x, y)$ が極値をとるときの $(x, y) = (a, b)$ を求める問題を考えます。未定乗数を λ とし、関数 $L(x, y, \lambda) = f(x, y) - \lambda g(x, y)$ とします。

$$\frac{\partial}{\partial x} L(x, y, \lambda) = \frac{\partial}{\partial x} f(x, y) - \lambda \frac{\partial}{\partial x} g(x, y) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial y} L(x, y, \lambda) = \frac{\partial}{\partial y} f(x, y) - \lambda \frac{\partial}{\partial y} g(x, y) = 0$$

$$\frac{\partial}{\partial \lambda} L(x, y, \lambda) = -g(x, y) = 0$$

という 3 つの方程式を満たす解 $(x, y, \lambda) = (a, b, \mu)$ が得られれば、 $(x, y) = (a, b)$ が求める解になります。このような方法が Lagrange の未定乗数法と呼ばれます。

(補足 3.3.F) 単原子分子理想気体の中の分子の位置の分布

単原子理想分子が空間に均一に分布することは、直観的に当然なのですが、 N 個の粒子の普通の意味での空間配置に関して、エルゴード仮説と Lagrange の未定乗数法を使って、最も確率の高い状態がどのようなかを確認してみます。

粒子の配置に関しては、現実の三次元空間を同じ体積の M' 個の微小部分空間に分割した時、 N 個の粒子がこの微小部分空間に $(n'_1, \dots, n'_{M'})$ と分配される確率 $p(n'_1, \dots, n'_{M'})$ の対数は (式 (3.5)–(3.9) と同じように)

$$\begin{aligned} \ln p(n'_1, \dots, n'_{M'}) &= \ln N! - \sum_{j=1}^{M'} \ln \Gamma(n'_j + 1) \\ &\quad + (M' - N) \ln(M' - N) + N \ln N - M' \ln N \end{aligned} \quad (3.F.1)$$

となり、粒子数が N であるという束縛条件

$$\sum_{j=1}^{M'} n'_j = N \quad (3.F.2)$$

と最大エントロピー原理、Lagrange の未定乗数法を当てはめれば、

$$L'(n'_1, \dots, n'_{M'}, \alpha') \equiv \ln p(n'_1, \dots, n'_{M'}) - \alpha' \left(\sum_{j=1}^{M'} n'_j - N \right) \quad (3.F.3)$$

が最大になる分布を求めれば良いはずということになります。この時、

$$\frac{\partial L(n'_1, \dots, n'_{M'}, \alpha')}{\partial n'_j} \approx -\ln(n_j + e^{-\gamma}) - \alpha' = 0 \quad (j = 1, \dots, M') \quad (3.F.4)$$

$$\frac{\partial L(n'_1, \dots, n'_{M'}, \alpha')}{\partial \alpha'} = \sum_{j=1}^{M'} n'_j - N = 0 \quad (3.F.5)$$

となり、式 (3.F.4) から

$$n'_j \approx e^{-\alpha'} - e^{-\gamma} \quad (j = 1, \dots, M') \quad (3.F.6)$$

を式 (3.F.5) に代入すれば、

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{M'} (e^{-\alpha'} - e^{-\gamma}) - N &\approx 0 \\ \Rightarrow e^{-\alpha'} &\approx \frac{N}{M'} + e^{-\gamma} \end{aligned} \quad (3.F.7)$$

であり、式 (3.F.6) に代入すれば、

$$n'_j \approx \frac{N}{M'} \quad (3.F.8)$$

となります。

このことは、単原子分子理想気体では、「現実の空間で、どのセル（等体積微小部分空間）にも粒子の個数が同じように配置される状態の実現される確率が最も高い」ことを意味します。