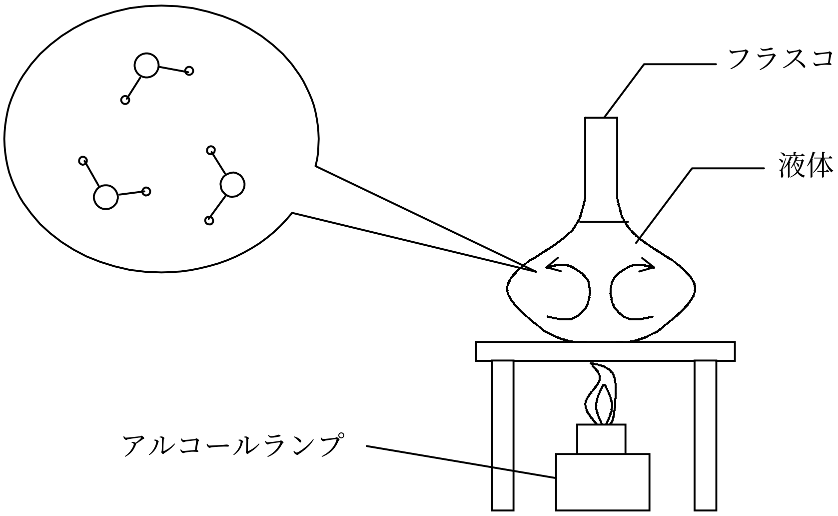
２．熱力学と統計力学の関係

現実の物理系には、はっきりとした階層性が存在する。例えばフラスコに入った液体をアルコールランプで熱しているところを想像してみよう。熱せられることによって液体に対流が発生し、やがて沸騰状態になる。マクロな視点、つまり我々人間の視点でみれば上述のようになる。一方液体を構成する分子レベルで見た場合、どのような状況になっているのだろうか。そこでは物質が連続して存在しているのではなく、分子ごとにそれぞれ独立した存在を形成している。また運動周期のオーダーもかなり違ったものになる。（分子運動の周期は10^{-6}秒、あるいはそれ以下。）このように同じ物理系に対しても、みる視点によって、得られる光景はまるで違ったものになる。両者（巨視的な連続性と微視的な非連続性）の隔たりは大きく、そこに関連性を見出すのは難しいが、統計力学の存在意義はこの点にある。つまり、おのおのに勝手な運動をしている無数の分子を「分子の集団」としてとらえ、その「集団」にたいして統計法則を適用することにより、熱力学レベルの巨視的現象に結び付けようというのが統計力学の目的であると言える。



＜＜＜ 物理量の基準尺度 ＞＞＞

Å	［長さ］	m
ｐＳ，ｎＳ	［時間］	Ｓ
個	［個体数］	10^{23}個

＜＜＜ 適用される物理法則 ＞＞＞

ニュートン力学	熱力学
量子力学	流体力学

統計力学

図２－１．ﾏｸﾛな視点とﾐｸﾛな視点の関係

熱力学とは、巨視的な世界で経験的に確かめられている少数の普遍的法則―――これを公理系とよぶ―――を元に構成された、論理的な体系である。したがって基礎となる公理自身は、熱力学では証明の対象外となる。

統計力学の主たる目的の一つは、熱力学の公理系を微視的な力学法則から、統計的手法を用いて導出・説明することである。… 一般的な意味で統計性の果たす役割とは「情報の縮約」ということになるが、それはつまり母集団に含まれる様々な情報を、確率変数 X とそれに対応する確率分布関数 $f(x)$ に縮約して表現する、ということである。

［確率の定義］
- $X \in [x, x+dx]$ となる確率 $\equiv f(x)dx$
- $\int_D f(x)dx = 1$［規格化］，D・・・X の定義域

個々の事象が発生する確率と、多数の事象から成る系の統計的性質との間には、どのような関連が存在するのであろうか。よく知られた確率・統計の数学理論より、いくつか例をあげて見てみることにしよう。（ここではほんの一部をかいつまんで説明するだけなので、詳細については、その方面の専門書で各自勉強していただきたい。）

［２項分布］

１つの試行において、事象 A とその余事象 $\overline{A}$ の確率をそれぞれ $p, q(q = 1-p)$ とする。この試行を独立に n 回くりかえすとき、事象 A が x 回起こる確率 p_x は次式で与えられる。

$$p_x = {}_nC_x p^x q^{n-x}、\quad {}_nC_x = \frac{n!}{x!(n-x)!}$$

この n 回の試行で事象 A の起こる回数を変量 X とすると、 X は確率変数であり、 X の値域は０から n までの整数となる。このような確率分布を２項分布といい、記号 $B(n, p)$ で表す。

２項分布 $B(n, p)$ のヒストグラムは $p = 0.5$ のとき左右対称となる。$p \neq 0.5$ のときは左右対称ではないが、n の値が大きくなるにしたがって左右対称なグラフに近づいていく。

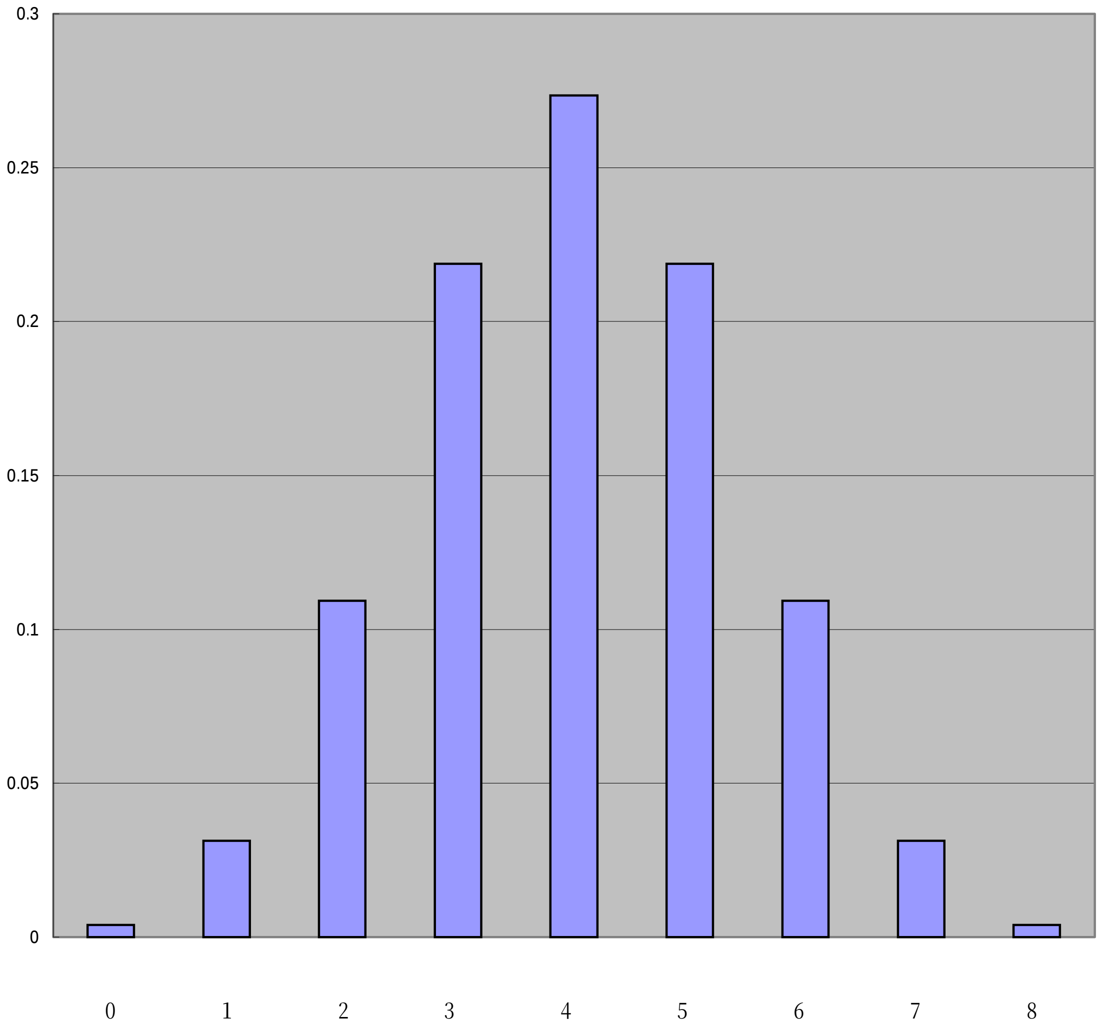


図２−2.　２項分布 $B(8,0.5)$

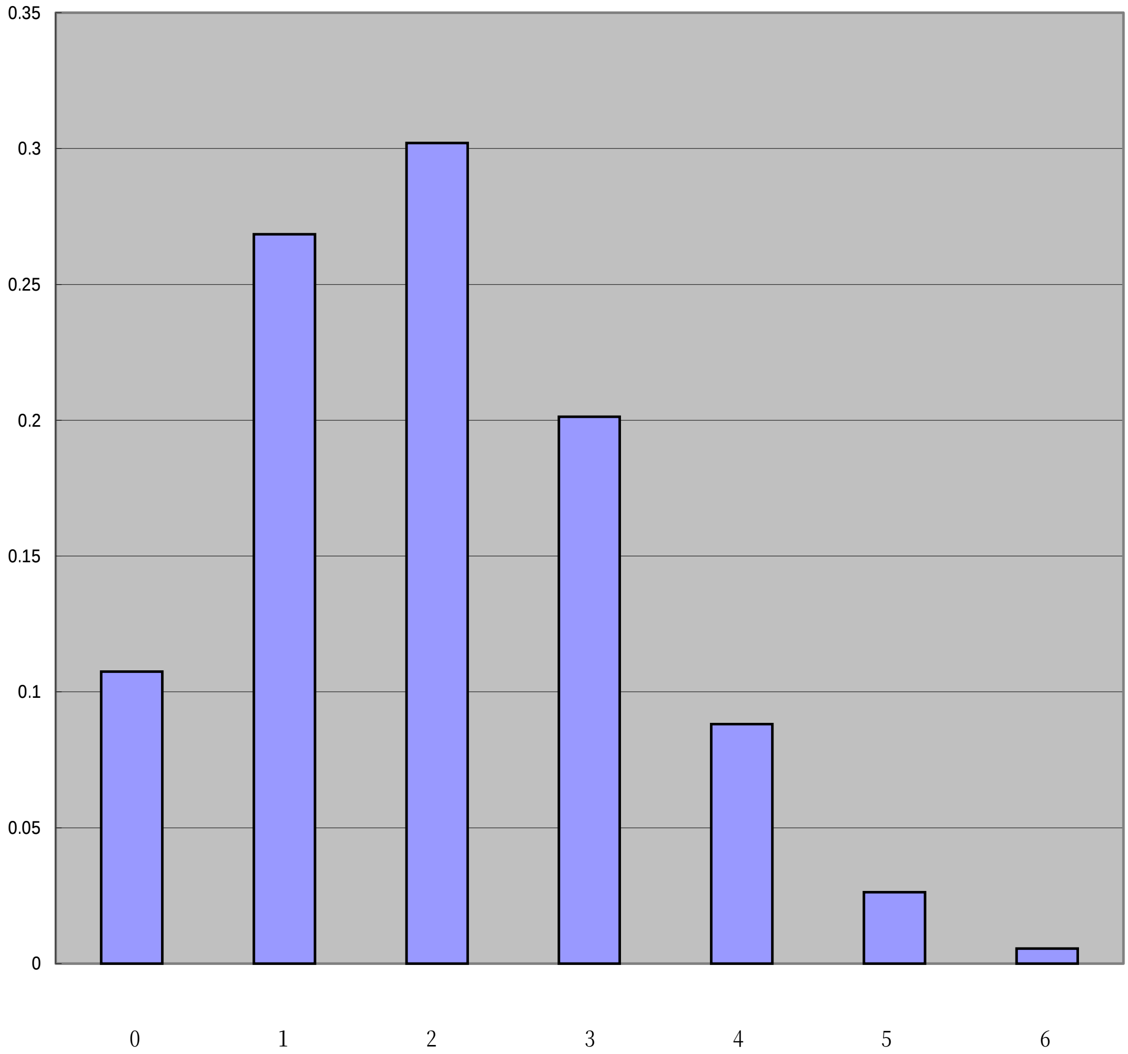


図２−３．２項分布 $B(10,0.2)$

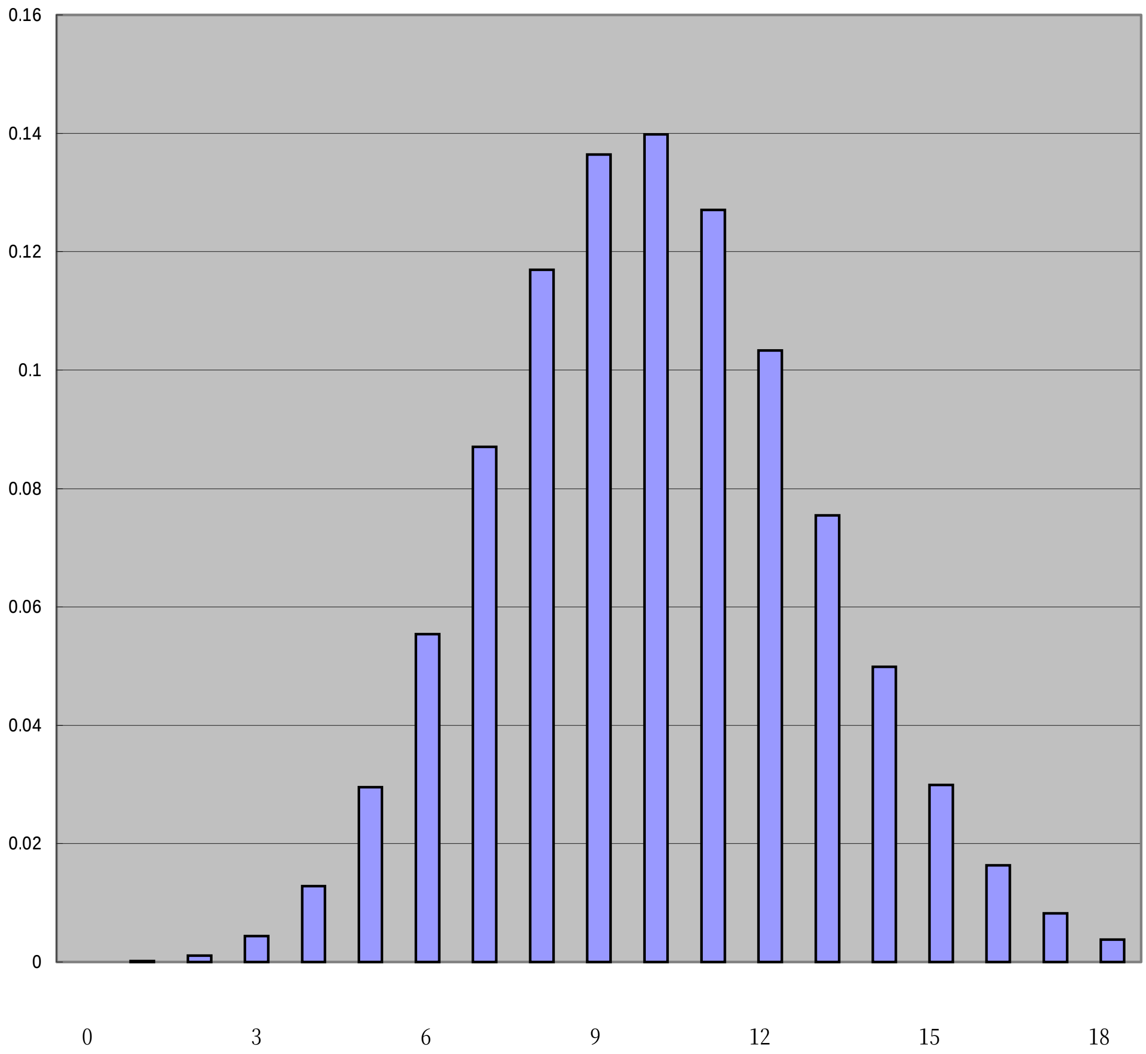


図２−４.　２項分布 $B(50,0.2)$

［正規分布］

世の中のいろいろな統計資料から、同年齢の人の身長、大量生産された製品の各種の測定値、その他多くの変量について、標本数を大きくすればその相対度数のヒストグラムが、すそ野をもったなだらかな山形の曲線になることが知られている。

このような連続型確率分布は正規分布とよばれ、確率・統計の理論において最も重要なそして基本的な確率分布となっている。正規分布について簡単にまとめておこう。

確率変数を X とし、平均値μ，標準偏差σ（σ＞0）を定数とする。任意の実数 a， b に対して $a \leqq X \leqq b$ である確率が

$$P(a \leqq X \leqq b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \int_a^b \exp\left\{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right\} dx$$

で与えられる連続型確率分布を正規分布といい、記号 $N(\mu,\sigma^2)$ で表す。とくにμ=0, σ=1 のとき確率変数を Z とおいて

$$P(a \leqq Z \leqq b) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_a^b \exp\left(-\frac{z^2}{2}\right) dz$$

で与えられる正規分布を標準正規分布といい、 $N(0,\ 1)$ で表す。

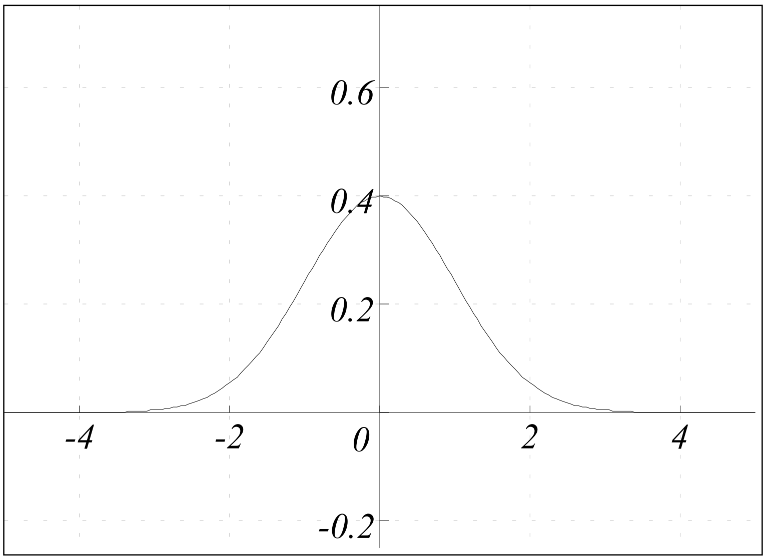


図 2－5．標準正規分布 $N(0,1)$

［２項分布と正規分布］

２項分布 $B(n, p)$ の確率変数を X とすると、その平均値と分散はそれぞれ

$$\mu = np,\quad \sigma^2 = np(1-p)$$

で表される。先ほど見たように、２項分布のヒストグラムは n の値が大きくなるに従って左右対称なグラフに近づいていく。この曲線は、n が十分大きいときには、ほぼ正規分布による曲線とみなせる。このことについて、次のような定理が知られている。

n が十分大きいとき、２項分布 $B(n, p)$ は正規分布 $N(np, np(1-p))$ で近似される。
… ①

だいたい $np \geqq 5$ かつ $n(1-p) \geqq 5$ であれば、上の近似でも実用上、差し支えない。２項分布の計算では n が大きいと $n!$ などの値が非常に大きくなるので、上の近似式を用いることが多くある。

［中心極限定理］

一般には母集団が正規分布にしたがうとは限らないし、またその分布の形を想定できない場合も多く存在する。そのような場合にも適用できる、次の重要な定理が知られている。

中心極限定理：母集団の母平均がμ、母分散が σ^2 であるとする。復元抽出法による大きさ n の標本平均 $\overline{X}$ の確率分布は、n を十分大きくすれば、正規分布 $N(\mu, \sigma^2/n)$ によって近似される。

この定理により母集団がどのような分布であっても、同じ母集団から抽出される十分多くの標本をとり扱えば、その平均値は正規分布に従うものと見なすことができる。標本の大きさがだいたい５０以上であれば、中心極限定理を適用してさし支えない。実は定理①は、この定理の特別な場合として導かれたものである。

… 以上で見たように、集団を構成する要素の数が多くなればなるほど、個々の要素レベルでは見られなかった“統計性”というものが現れてくるのが分かった。そしてそれらの統計性は概ね、正規分布という形で、ごく少数のパラメタを用いて表されることも分かった。統計力学においても、多数の粒子から成る系（n −＞∞）を考えた場合、系の統計的性質はごく少数のパラメタで記述されることになる。また平均値まわりのゆらぎは無視できるようになる。このことを一般に熱力学極限とよんでいる。

・統計力学とエントロピー

エントロピーとは体系の乱雑さを定量化したもので、ふつう記号 S で表す。（ここでいう“乱雑さ”とは、実現する場合の数が多いということである。）孤立した系内の自発変化は系の内部の乱雑さ――― つまりエントロピー ―――を絶えず増大させ続ける。そしてやがてはエントロピーが最大値の平衡状態（時間変化しない状態）に達する。

エントロピーとは熱力学ポテンシャルと称される諸量のうちの１つで、他の量には“エンタルピー”、“自由エネルギー”とよばれるものがある。これらの量はいずれもエントロピーと同様、平衡状態で最大値あるいは最小値をとる。統計力学ではミクロなモデルから出発して、これら熱力学ポテンシャルや平衡状態の性質を説明していくことになる。そしてそのことが、統計力学の中心課題となっている。