

(参考12) 分子論に基づくエントロピー

A. 状態数 W とボルツマンの関係式 $S = k_B \ln W$

物体の微視的状态は各構成分子の位置 $(q_1, \dots, q_N)$ と運動量 $(p_1, \dots, p_N)$ で特定される。
実現しうる微視的状态の総数として、状態数 W を以下のように定義する。

W = 相空間(実空間+運動量空間)内で分子集団が占めることのできる"体積"
部分系1と2が、内部エネルギー $U = U_1 + U_2$ 一定の下で熱平衡状態にあるとする。
このとき、巨視的な状態としては区別されない微視的な状態の数 W が最大(極値)となる巨視的
状態が結果的に実現される、と考える(のが自然であろう)。

$$W(U_1, U_2) = W_1(U_1) \cdot W_2(U_2)$$

$$0 = \frac{dW}{dU_1} = \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 + W_1 \frac{\partial W_2}{\partial U_2} \frac{dU_2}{dU_1} = \frac{\partial W_1}{\partial U_1} W_2 - W_1 \frac{\partial W_2}{\partial U_2}$$

$$\frac{1}{W_1} \frac{\partial W_1}{\partial U_1} = \frac{1}{W_2} \frac{\partial W_2}{\partial U_2} \quad \frac{\partial \ln W_1}{\partial U_1} = \frac{\partial \ln W_2}{\partial U_2}$$

$$\text{熱平衡条件: } T_1 = T_2 \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial U_1} = \frac{\partial S_2}{\partial U_2} \text{ と比較すると, } S = k_B \ln W$$

ただし、比例係数はボルツマン定数 k_B である。

状態数、すなわち相空間内で分子集団が占めることのできる"体積"が、エントロピーに相当することになる。エントロピー増大則は、この"体積"が自発的には縮まないことを意味する。

補) 力学系のリウヴィルの定理により、運動方程式に従う理想気体分子の集団が相空間内で占める微視的な"体積"は時間変化しないことが示される。そこで、エントロピーが増大するはずの断熱自由膨張時にも、この"体積"は変化せず、細く薄く広がる。一方、本項末の W の表式ように、量子論を考慮した統計力学では、区別しうる最小単位であるプランク定数 h で、この"体積"が量子化されている(参考20 参照)。この粗視化された"体積"が実現しうる微視的状态の総数 W となる。粗視化により、容器内で理想気体分子が占めることのできる体積は容器全体の体積と一致する。そこで、断熱自由膨張時には確かに増大する量となり元には戻らないとの解釈が可能となる。

補) 量子力学的な内部自由度(電子のスピンなど)の相空間も状態数とエントロピーに寄与する。

B. 単原子理想気体における状態数の増減 (第4章内 理想気体の断熱自由膨張参照)

$$pV = nRT, \quad U = C_V T, \quad C_V = \frac{3}{2} nR, \quad nR = Nk_B$$

$$\Delta S = C_V \ln\left(\frac{T + \Delta T}{T}\right) + nR \ln\left(\frac{V + \Delta V}{V}\right) = k_B \ln\left[\left(\frac{U + \Delta U}{U}\right)^{3N/2} \left(\frac{V + \Delta V}{V}\right)^N\right]$$

$$\rightarrow \frac{W(U + \Delta U, V + \Delta V)}{W(U, V)} = \left(\frac{U + \Delta U}{U}\right)^{3N/2} \left(\frac{V + \Delta V}{V}\right)^N$$

となり、 V^N が実空間での体積、 $U^{3N/2} = (\sum p_i^2 / 2m)^{3N/2}$ が運動量空間での"体積"に対応し、分離されている。

理想気体では分子間に相互作用がなく、状態数 W が以下のように表されることによる。

$$W = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int d\mathbf{q}_1 \cdots d\mathbf{q}_N \int_{U < \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} < U + \delta U} d\mathbf{p}_1 \cdots d\mathbf{p}_N$$

一般に、エントロピー変化に相当する状態数変化(相空間での"体積"変化)には、以下の2つの側面がある。

- 1) 実空間での体積変化 = 分子集団の占める体積の変化
- 2) 運動量空間での"体積"変化 = 分子集団の熱運動の変化(実空間での変化も含む)

理想気体での確認:

1. 断熱自由膨張に伴う状態数変化の確認 (第4章内 理想気体の断熱自由膨張と同様)

$$\Delta V > 0, \Delta U = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{W(U, V + \Delta V)}{W(U, V)} = \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N > 1$$

2. 熱の出入りに伴う状態数変化の確認

$$\begin{aligned} \Delta U = Q = T\Delta S, \quad U &= \frac{3}{2}Nk_B T \\ \frac{W(U + \Delta U, V)}{W(U, V)} &= \left(1 + \frac{\Delta U}{U}\right)^{3N/2} \cong 1 + \frac{3}{2}N \frac{\Delta U}{U} = 1 + \frac{3}{2}N \frac{Q}{3/2 Nk_B T} = 1 + \frac{Q}{k_B T} \\ \therefore \Delta S &= k_B \ln \frac{W(U + \Delta U, V)}{W(U, V)} = k_B \ln \left[1 + \frac{Q}{k_B T}\right] \cong \frac{Q}{T} \\ \Delta S &= \frac{Q}{T}: \text{等量の } Q \text{ による状態数変化 } (\Delta S) \text{ の絶対値は、低温物体で、より大きい。} \end{aligned}$$

3. 可逆な等温過程における実空間の体積変化に伴う変化の確認

$$\begin{aligned} \Delta V > 0, \quad 0 = \Delta U(T) &= Q + W = Q - p\Delta V, \quad pV = Nk_B T \\ \frac{W(U, V + \Delta V)}{W(U, V)} &= \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N > 1 \quad \therefore \Delta S_1 = k_B \ln \frac{W(U + \Delta U, V)}{W(U, V)} = k_B \ln \left[\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)^N\right] \cong Nk_B \frac{\Delta V}{V} \\ \text{加熱 } Q \text{ に伴い熱浴でおこるエントロピーの変化 } \Delta S_2 &= -\frac{Q}{T} = -\frac{p\Delta V}{T} = -Nk_B \frac{\Delta V}{V} \\ \text{熱浴も入れた全系ではエントロピー変化なし } \Delta S_1 + \Delta S_2 &= 0 \end{aligned}$$

4. 可逆な断熱過程における力学的仕事を伴う実空間の体積変化による状態数変化の確認

$$\begin{aligned} \Delta U = W = -p\Delta V, \quad U &= \frac{3}{2}Nk_B T, \quad pV = Nk_B T \\ \frac{W(U + \Delta U, V + \Delta V)}{W(U, V)} &= \left[\left(1 + \frac{\Delta U}{U}\right)^{3/2} \left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right)\right]^N \cong \left(1 + \frac{3}{2} \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta V}{V}\right)^N \\ &= \left(1 - \frac{3}{2} \frac{p\Delta V}{3/2 Nk_B T} + \frac{\Delta V}{V}\right)^N = \left(1 - \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta V}{V}\right)^N = 1 \end{aligned}$$

状態数の変化なし $\rightarrow$ エントロピー変化なし

C. 各相空間の"体積"変化による状態数の増減(理想気体の場合)

1. 可逆過程(全系の総和はゼロ)

力学的仕事による実空間の体積変化

	断熱変化	等温変化
実空間	膨張で正(収縮で負)	膨張で正(収縮で負)
運動量空間	膨張で負(収縮で正)	ゼロ 熱浴も入れた全系では膨張で負(収縮で正)
全相空間	±ゼロ	正(負) 熱浴も入れた全系では±ゼロ

可逆な力学的仕事では, 熱浴も入れた全系で, 実空間と運動量空間における等量の"体積"増加と減少があり, 全エントロピーは変化しない。

2. 不可逆過程(全系の総和は正)

	2物体間の熱伝導	自由膨張(や混合)
実空間	ゼロ	正
運動量空間	低温物体で正 > 高温物体で負 2物体の和は正	ゼロ
全相空間	正	正

エントロピー変化の以下の2つの側面について,

運動量空間における"体積"変化 実空間における体積変化
不可逆過程では, いずれの相空間での"体積"増加も(総和は)自発的に元に戻ることはない。

エネルギーの熱散逸 物質拡散
と呼んで区別している。

摩擦による発熱と同様に, 熱伝導(熱拡散)による温度差の解消も, 外部への仕事として有効に使うことのできたエネルギーの熱散逸を意味する。また, 拡散した物質を元の状態に戻すためには, 外部からの仕事が必要とされる。どちらも継続して利用できる仕事量の減少として捉えられる。

(参考書) 山本義隆「熱学思想の史的展開」筑摩書房(ISBN:4768703011)

D. ミクロな分子運動の可逆性と、自発的な不可逆変化(エントロピー増大則)との関係について

(参考書) 田崎秀一「カオスから見た時間の矢—時間を逆にたどる自然現象はなぜ見られないか」
講談社 (ISBN:4062572877)

断熱条件下の気体について、例えば、弁を開いて真空中へと自由膨張する場合や、温度の異なる気体間の隔壁を取り去る場合のように、ある平衡状態1から新たな平衡状態2へと不可逆的な変化が起こるとき、エントロピー増大則に従えば、状態2のエントロピーの方が必ず大きくなる。

一方で、力学の対象となるミクロな気体分子の運動は可逆である。そこで、状態2にある気体分子集団の運動をある瞬間に時間反転させることができれば、一旦は必ず元の状態1に戻る。戻った瞬間に、弁を閉じたり、隔壁を入れれば、元の平衡状態1に落ち着く。ただし、このような操作を行わない限り、瞬間的に元に戻るのみであり、その後の時間発展で、最終的には、再び状態2の平衡に落ち着く。すなわち、平衡状態間の比較であるエントロピー増大則が気体分子の時間反転のみによって破られるわけではない。

状態数(場合の数)の観点から見ると、このような変化が自発的に起こることは、ほぼあり得ない。例えば、状態1と2の体積比が2倍のとき、 N 個の気体分子の状態数の比は 2^N となる。この比は、1モルの気体分子のような巨視的な系では、 $2^{6 \times 10^{23}}$ となり、 $6 \times 10^{23} \log 2 \sim 10^{23}$ 桁程度の莫大な比となる。時間反転させることなく、確率的に、即ち自発的に、一瞬でも元に戻ることは、ほぼあり得ない。元の平衡状態1に戻すためには、時間反転と、戻った瞬間の操作の、合計二つの強制的な操作が必要となる。巨視的な現象としては、状態数最大の最もありふれた状態が実現される(と考える)ことになる。

同様な操作の思考実験として「マクスウェルの悪魔」の存在が知られている。この操作では、まず、気体の入った容器を、開閉できる小さな穴の空いた壁で区切る。「マクスウェルの悪魔」は、気体分子が穴を通り抜ける際に、速い分子は左に、遅い分子は右に集まるよう、穴の開閉を調整できるとする。この操作により、気体自体には仕事を行うことなく、温度差を作り出せるので、クラウジウスの原理を破る操作となりうる。しかし実際には「マクスウェルの悪魔」自身の記憶が残っており、クラウジウスの原理が前提とする「1サイクル後に他に何の変化も残さない過程」が実現されているわけではない。記憶消去の操作は復元できない不可逆変化であり、この際エントロピーは必ず増加する。つまり、「マクスウェルの悪魔」自身を含む全体を断熱系としたとき、一連の操作によりエントロピー増大則が破られているわけではない。記憶などの情報を格納・消去する操作は実体を伴う物理的過程であることを認識しておくことの重要性が示されている。

(文献) Maruyama, K. et al. "The physics of Maxwell's demon and information" *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 1.

変化の方向性と時間の進む向きとの関係については、古くから「時間の矢」の問題として、伝熱のような不可逆現象そのものが時の経過に相当するとの立場がある。実際の時の経過は、純粋に力学的な運動によっても計ることができ、不可逆性＝時の経過とはならないであろうが、巨視的世界での時間反転について本質的に非対称(不可逆)な現象は、エントロピー増大則のような熱力学第2法則と結びついている。エントロピー増大則すなわちエントロピーという物理量の変化の不可逆性に関しては、分子論の立場からは以下のような説明が行われている。まず、統計力学におけるボルツマンの関係式により、巨視的なエントロピーが微視的な状態数と関係づけられるならば、エントロピー変化の不可逆性は微視的な相空間の粗視化により生じることがギブズにより示されている。先述のように、相空間の大きさに粗視化に相当する最小単位があることは、「状態」として区別されない単位があるとする量子化条件により、少なくとも極微の世界では根拠づけることができるという立場である。また一方で、ボルツマンのH定理のように、時間反転対称な気体分子の運動方程式を基にして、エントロピー変化の不可逆性を説明しようとする試みもある。

E. 状態量の揺らぎについて

状態変数が一意的に決まる平衡状態下では、エントロピーは最大となり変化しなくなる。圧力も同様に状態変数として特定の値をとるが、そもそも圧力は気体分子の壁への衝突により生じる。衝突による合力が一定とみなせる程度の時間間隔で平均化された巨視的な力(圧力)が熱力学の対象となる(参考4 参照)。時間反転対称な運動方程式に従う気体分子の集団では、計算機実験で確認されるように、平衡状態にあっても、揺らぎにより状態量は増減する。媒質中の微粒子の不規則な運動であるブラウン運動も揺らぎの現れであり、歴史的には分子・原子の実在がこの現象により確証された。

(参考書) 米沢富美子「ブラウン運動」共立出版(ISBN:4320032365)

状態量の揺らぎはエントロピー最大状態からの揺動を意味する。すなわち、微視的時間間隔で見た分子集団のエントロピーには、巨視的な状態量変化としての増大則からのズレが生じる。ただし、巨視的な平衡状態での値としては、以下の通り、無視しうる程度のズレとなる。

(参考書) ランダウーリフシッツ「統計物理学」岩波書店, 12 章(ISBN:4000057219)

等温 T_e 等圧 p_e 下にある系について、平衡状態(0の添字)からの揺動(1の添字)が生じたときの変化を、 $\delta G = (U_1 - U_0) - T_e(S_1 - S_0) + p_e(V_1 - V_0) = \delta U - T_e \delta S + p_e \delta V$ とする。

熱源による加熱量を Q とすると、 $Q = \delta U + p_e \delta V$ であり、また $\Delta S_{\text{res}} = -Q/T_e$ が熱源のエントロピー減少量となる。そこで、熱源も含めた全体のエントロピー変化 ΔS_{tot} は、

$$\Delta S_{\text{tot}} = \delta S - \frac{Q}{T_e} = \delta S - \frac{\delta U + p_e \delta V}{T_e} = -\frac{\delta U - T_e \delta S + p_e \delta V}{T_e}$$

ここで、 $U(S, V)$ について、

$$\delta U \cong T \delta S - p \delta V + \frac{1}{2} [(\delta S)^2 \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + 2(\delta S)(\delta V) \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} + (\delta V)^2 \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}] \quad \text{であるので、}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{tot}} = -\frac{1}{2T_e} [(\delta S)^2 \frac{\partial^2 U}{\partial S^2} + 2(\delta S)(\delta V) \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} + (\delta V)^2 \frac{\partial^2 U}{\partial V^2}]$$

さらに、 $(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2})_V = (\frac{\partial T}{\partial S})_V$, $\frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = (\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial p}{\partial S})_V$, $(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2})_S = -(\frac{\partial p}{\partial V})_S$ なので、

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{1}{2T_e} \{ [(\frac{\partial T}{\partial S})_V \delta S + (\frac{\partial T}{\partial V})_S \delta V] \delta S - [(\frac{\partial p}{\partial S})_V \delta S + (\frac{\partial p}{\partial V})_S \delta V] \delta V \} = -\frac{1}{2T_e} (\delta T \delta S - \delta p \delta V)$$

次に、系の状態を決める変数を S, p とするとき、以下の関係から、

$$\delta T = (\frac{\partial T}{\partial S})_p \delta S + (\frac{\partial T}{\partial p})_S \delta p = \frac{T}{C_p} \delta S + (\frac{\partial T}{\partial p})_S \delta p$$

$$\delta V = (\frac{\partial V}{\partial S})_p \delta S + (\frac{\partial V}{\partial p})_S \delta p = (\frac{\partial T}{\partial p})_S \delta S - \kappa_S V \delta p$$

$$\therefore \delta T \delta S - \delta p \delta V = [\frac{T}{C_p} \delta S + (\frac{\partial T}{\partial p})_S \delta p] \delta S - [(\frac{\partial T}{\partial p})_S \delta S - \kappa_S V \delta p] \delta p = \frac{T}{C_p} (\delta S)^2 + \kappa_S V (\delta p)^2$$

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{1}{2C_p} (\delta S)^2 - \frac{\kappa_S V}{2T_e} (\delta p)^2 < 0 \Leftrightarrow C_p > 0, \kappa_S > 0$$

すなわち、熱源も含めた全体を断熱系と見なしたとき、エントロピー最大の平衡状態からの揺動では、 δS や δp の符号に依らず、全体のエントロピー ΔS_{tot} は減少するはず、という熱力学不等式が得られたことになる。

ボルツマンの関係式 $S = k_B \ln W$ により、揺動による ΔS_{tot} は、変化前後の状態数の比 W_1/W_0 と、 $\Delta S_{\text{tot}} = k_B \ln[W_1/W_0]$ の関係がある。 W_1/W_0 は、この状態変化の起こる確率 $P_{0 \rightarrow 1}$ に比例し、

$$P_{0 \rightarrow 1} \propto \frac{W_1}{W_0} = \exp\left[\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k_B}\right] = \exp\left[-\frac{1}{2k_B C_p} (\delta S)^2\right] \exp\left[-\frac{\kappa_S V}{2k_B T_e} (\delta p)^2\right]$$

すなわち、 S と p の揺らぎは統計的に独立であり、それぞれの2乗平均は、

$$\langle (\delta S)^2 \rangle = k_B C_p \propto N \qquad \langle (\delta p)^2 \rangle = \frac{k_B T_e}{\kappa_S V} \propto N^{-1}$$

のように、熱容量 C や圧縮率 κ と関係がある。

また、揺動の相対比は、示量変数である S でも、示強変数である p でも、以下のように、巨視的な数 ($N \sim 6 \times 10^{23}$ 個) の気体分子集団の系では、無視しうほど小さくなるはずである。

$$\left\langle \left(\frac{\delta S}{S} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B C_p}{S^2} \right)^{1/2} \propto N^{-1/2} \qquad \left\langle \left(\frac{\delta p}{p} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T_e}{p^2 \kappa_S V} \right)^{1/2} \propto N^{-1/2}$$

T と V の揺らぎにも、同様な以下の関係がある。

$$\begin{aligned} \delta S &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V = \frac{C_V}{T} \delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \delta V \\ \delta p &= \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \delta V = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_S \delta T - \frac{1}{\kappa_T V} \delta V \\ \delta T \delta S - \delta p \delta V &= \frac{C_V}{T} (\delta T)^2 + \frac{1}{\kappa_T V} (\delta V)^2 \\ \Delta S_{\text{tot}} &= -\frac{C_V}{2T_e^2} (\delta T)^2 - \frac{1}{2T_e \kappa_T V} (\delta V)^2 < 0 \quad \Leftrightarrow \quad C_V > 0, \kappa_T > 0 \\ P_{0 \rightarrow 1} &\propto \frac{W_1}{W_0} = \exp\left[-\frac{C_V}{2k_B T_e^2} (\delta T)^2\right] \exp\left[-\frac{1}{2k_B T_e \kappa_T V} (\delta V)^2\right] \\ \langle (\delta T)^2 \rangle &= \frac{k_B T_e^2}{C_V} \propto N^{-1} \qquad \langle (\delta V)^2 \rangle = k_B T_e \kappa_T V \propto N \\ \left\langle \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 \right\rangle^{1/2} &= \left(\frac{k_B}{C_V} \right)^{1/2} \propto N^{-1/2} \qquad \left\langle \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{\kappa_T k_B T_e}{V} \right)^{1/2} \propto N^{-1/2} \end{aligned}$$

なお、上記設定の条件下では、 T と p は T_e と p_e に固定されている。

単原子理想気体の場合には、以下の関係から、係数も含めて関係を確認できる。

$$C_V = \frac{3}{2} N k_B, \quad C_p = \frac{5}{2} N k_B, \quad \kappa_T = \frac{1}{p}, \quad \kappa_S = \frac{3}{5p}, \quad pV = N k_B T,$$

$$\text{また統計力学 (Sackur-Tetrode の式) より } S = N k_B \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} e^{5/2} \right]$$

$$\left\langle \left(\frac{\delta S}{S} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B C_p}{S^2} \right)^{1/2} = \left(\frac{5}{2N} \right)^{1/2} \left\{ \ln \left[\left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \frac{V}{N} e^{5/2} \right] \right\}^{-1} \quad \text{ただし, } \ln[\dots] \text{ は数係数程度}$$

$$\left\langle \left(\frac{\delta p}{p} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T_e}{p^2 \kappa_S V} \right)^{1/2} = \left(\frac{5}{3N} \right)^{1/2} \qquad \left\langle \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B}{C_V} \right)^{1/2} = \left(\frac{2}{3N} \right)^{1/2}$$

$$\left\langle \left(\frac{\delta V}{V} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{\kappa_T k_B T_e}{V} \right)^{1/2} = \left(\frac{1}{N} \right)^{1/2}$$

また、理想気体では、 $U = C_V T$ の関係があり、 $\left\langle \left(\frac{\delta U}{U} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left\langle \left(\frac{\delta T}{T} \right)^2 \right\rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B}{C_V} \right)^{1/2}$ となる。

この関係は、温度 T の熱源に接触している系が熱エネルギー ε を受け取り、状態数 $D(\varepsilon)d\varepsilon$ の状態にあるときのボルツマン分布 (項末補 参照) から、以下のように確認することができる。

$$\begin{aligned} \langle U \rangle = \langle \varepsilon \rangle &= \frac{\int \varepsilon \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon} & C_V &= \frac{\partial}{\partial T} \langle U \rangle = \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int \varepsilon \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon} \\ C_V &= \frac{\int \varepsilon \frac{\varepsilon}{k_B T^2} \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon} - \frac{\frac{1}{k_B T^2} \left(\int \varepsilon \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon \right)^2}{\left(\int \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon \right)^2} \\ &= \frac{1}{k_B T^2} (\langle \varepsilon^2 \rangle - \langle \varepsilon \rangle^2) = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\varepsilon - \langle \varepsilon \rangle)^2 \rangle = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\Delta \varepsilon)^2 \rangle = \frac{1}{k_B T^2} \langle (\delta U)^2 \rangle \\ \therefore \text{一般に、} \langle (\delta U)^2 \rangle &= C_V k_B T^2 & \text{理想気体で、} \left\langle \left(\frac{\delta U}{U} \right)^2 \right\rangle^{1/2} &= \left[\frac{C_V k_B T^2}{(C_V T)^2} \right]^{1/2} = \left(\frac{k_B}{C_V} \right)^{1/2} \end{aligned}$$

補) ボルツマン分布: 温度 T の熱源に接触している系が熱エネルギー ε を受け取り、状態数 W_s の状態にあるとき、その実現確率 P は全系のエントロピー変化 ΔS_{tot} から以下のように表される。

$$\Delta S_{\text{tot}} = -\frac{\varepsilon}{T} + k_B \ln W_s \quad \therefore P \propto \exp\left[\frac{\Delta S_{\text{tot}}}{k_B}\right] = \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] W_s$$

そこで、系のエネルギーが $\varepsilon \sim \varepsilon + d\varepsilon$ にあるときの状態数を $W_s = D(\varepsilon)d\varepsilon$ をとるとき、以下となる。

$$P d\varepsilon = \frac{\exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon}{\int \exp\left[-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right] D(\varepsilon) d\varepsilon}$$

補) 上記の体積揺らぎ ΔV は、等温等圧下で粒子数 N も固定したときの揺らぎであった。この体積揺らぎに伴う、1粒子当たりの体積の揺らぎ Δv (換言すると密度揺らぎ) は、以下のように表される。

$$k_B T \kappa_T V = \langle (\Delta V)^2 \rangle = \langle [\Delta(Nv)]^2 \rangle = N^2 \langle (\Delta v)^2 \rangle$$

同じ等温等圧下での密度揺らぎを、体積 V が固定された (仮想的な) 枠内に含まれる粒子数の揺らぎ ΔN に伴うものとして表現すると、以下となる。

$$\Delta v = \Delta(V/N) = V \Delta(1/N) = -V \Delta N / N^2$$

密度揺らぎとしては同一のものである、

$$\langle (\Delta v)^2 \rangle = \langle (\Delta N)^2 \rangle V^2 / N^4 = k_B T \kappa_T V / N^2 \quad \therefore \langle (\Delta N)^2 \rangle / N = (N/V) k_B T \kappa_T = \rho k_B T \kappa_T$$

このようにして得られた固定体積内の粒子数揺らぎ $\langle (\Delta N)^2 \rangle / N$ は、系の体積 V や粒子数 N に依らない。種々の散乱実験において、(一定の照射体積内に含まれる粒子数の揺らぎに相当する) 前方散乱強度として評価できるので、圧縮率が散乱実験により決められることになる。