

## 「熱力学の基礎 第2版 第I巻」第3刷より後の修正と、改良点

(2023年12月16日現在)

※ ページ数や行数は、第3刷のものです。第1刷～第2刷とは、最大で1ページずれていることがあります

※ 句読点や字体のような、あまりにも軽微な修正は、この文書を煩雑にするだけなので、略します。

### ミスプリントなどを直すための修正点

- p.67 と, p.76 と, p.324 (合計3箇所)

熱力学的状態空間 (**thermodynamical** state space) → 熱力学的状態空間 (**thermodynamic** state space)

- p.315, 問題 11.8 解答の最後の行

$\eta_{W \rightarrow Q}$  →  $\eta_{Q \rightarrow W}$

### 間違っているわけではないが、改良する点

- p.27, (2.11) の直後

が成立すれば,

↓

が (**任意の分割の仕方と任意の状態について**) 成立すれば,

- p.27, (2.12) の直後

ただし,  $K$  は, 系がどんな均一な状態にあるかで決まる定数である.

↓

ただし,  $K$  は,  **$X$ の種類と**, 系がどんな均一な状態にあるかで決まる定数である.

- p.29, 「約束」の5行上

相加変数の値を固定するか否かで表せることが多い.

↓

相加変数に関する拘束条件として表せることが多い.

- p.29, 「約束」の2項目

(「特に断らない限り」のケースを少なくするために、ここを少し広げておきます)

相加変数の値を固定するか否か (**どんな値に固定するかの指定も含む**) を表すものとする.

↓

相加変数に関する拘束条件 (**ある値に固定するとか、ある範囲の値に制限するなど**) を表すものとする.

- p.30, 2.7.2 項, 第一段落

「相加変数の値を固定するか否か (どんな値に固定するかの指定も含む) を表すものだけを束縛と呼ぶ」

↓

「束縛は相加変数に関する拘束条件を与えるもの」

- p.44, 3.3 節の冒頭の第 2 段落「まず次のことを要請する」から第 3 段落の終わりの「参照してほしい。」までを、次の文章にそっくり置き換える。（物理学における「存在する」という意味を説明する必要があると判断しました）

物理学では、一般に、ある物理量が「存在する」と言う意味は、日常言語とは異なり、その物理量を矛盾なく定義することができて、しかも客観的に測定する手段があるという意味だ。つまり、見たり触ったりできる必要はなく「そういう量を定義したら、測れるし矛盾なく理論が展開できる」という意味なのだ。本書では、まずこの意味でエントロピーが存在することを要請する：要請 II-(i) 任意の系のそれぞれの平衡状態ごとに値が一意的に定まるエントロピー (entropy) という量  $S$  が存在する。

続く小項目 (ii)~(v) をこれから述べるが、それによって  $S$  がどんな物理量かが規定される。その後、何章もかけて、 $S$  の様々な「顔」を徐々に明らかにしていく。

- p.158, (9.4) と、その前後の文（ときどき質問されるので説明を加えます）

右辺（つまり  $\hat{S}$ ）が最大になる所を求めるために、 $U^{(1)}$  について偏微分すると、偏微分係数は、逆温度  $B^{(i)} = \frac{\partial S^{(i)}}{\partial U^{(i)}}$  を用いて

$$B^{(1)}(U^{(1)}, \bar{X}_1^{(1)}, \dots) - B^{(2)}(U - U^{(1)}, \bar{X}_1^{(2)}, \dots) \quad (9.4)$$

と書ける。これがゼロになり得るかどうか考えよう。

↓

右辺（つまり  $\hat{S}$ ）が最大になる所を求めるために  $U^{(1)}$  で偏微分すると、最後の項には  $\frac{\partial}{\partial U^{(1)}} = \frac{d(U - U^{(1)})}{dU^{(1)}} \frac{\partial}{\partial (U - U^{(1)})} = -\frac{\partial}{\partial (U - U^{(1)})}$  を使って、

$$\frac{\partial}{\partial U^{(1)}} \text{右辺} = B^{(1)}(U^{(1)}, \bar{X}_1^{(1)}, \dots) - B^{(2)}(U - U^{(1)}, \bar{X}_1^{(2)}, \dots) \quad (9.4)$$

となる（ $B^{(i)}$  は単純系  $i$  の逆温度）。これがゼロになり得るかを考えよう。

- p.172, 脚注 2) の引用位置を「増大則<sup>2)</sup>」から「結論できる<sup>2)</sup>：」に移動し、脚注の内容を次の文章に置き換える。（質問があったので、答えます）

本書の用語法では「増加則」と呼ぶべきだが、慣習に従って「増大則」と呼ぶ。なお、束縛をオフしたために系が一時的に非平衡状態になっている最中に、おもむろに束縛をオンする場合には、オンにするタイミングによって終状態の平衡状態は異なる。その場合でもこの定理は成り立つ（章末の問題 10.5）。

- p.179, 最後の行から、p.179 定理 10.6 の直前まで

ここに書いた定理 10.6 の証明が解りづらい、という御指摘を受けたので、「高温系 H と低温系 L を」で始まる証明を、このファイルの赤字のように改良します。

- p.187, 補足の直後（10 章末）に次の問題を追加する。（p.172, 脚注 2) の加筆を受けた問題です）

**問題 10.5** ♣ p.172 の脚注 2) の例として次の問題を解け（一般の場合も同様である）：完全な容器の中が断熱断物の仕切壁で左右に 2 分されており、エントロピーの自然な変数が  $U, V, N$  である気体が異なる圧力で左右に入っていて平衡状態にある。そこから仕切壁を引き抜くことで気体の流れを生じさせ、流れが収まる前に仕切り壁を差し込む。そしてしばらく待てば新しい平衡状態に達するが、そのときのエントロピーの値  $S'$  は初期状態における値  $S$  よりも増加している（つまり定理 10.3 が成り立つ）ことを示せ。

- p.196, 11.4.3 項冒頭の段落（状況設定を明確化します）

特に H は平衡状態とはほど遠い状態で動作している。（たとえば蒸気機関車の H は燃えたぎる石炭だ！）そこで本項では、H, L が熱浴とは限らない一般の場合について

↓

特に H は平衡状態とはほど遠い状態で動作している．そこで本項では，H, L が熱浴とは限らない一般の（ただし過度の複雑化をさけるため単純系の）場合について

- p.197, 2 行目（状況設定を明確化します）

変化するのは  $U_H, U_L$  だけなので，

↓

変化するのは  $U_H, U_L$  だけであるケースを考えることにして，

- p.199, 1 行目（結論だけが一人歩きしないように表現をマイルドにします）

きわめて一般的に成り立つ結果なのである．

↓

もっと一般の場合にも成り立つ結果なのである．

- p.300, 最後の段落と問題 14.15 の間に，次の文章を新たな段落として追加する．（熱が well-defined でないケースを論じるのを見かけるので警鐘を鳴らしておきます）

なお，ここまで拡張してもなお，熱や仕事が明確に定義できないケースはある．その場合は，熱力学は適用できても，熱に関する結果（定理 11.2 など）はもちろん適用できない．

- p.314, 問題 9.4 の解答の後に，次の解答を追加する．（10 章末に加えた問題の解答です）

**問題 10.5** 様々な示し方があるが一例を挙げる．左右の気体の  $U, V, N$  の値が，初期状態では  $U_1, V_1, N_1$  と  $U - U_1, V - V_1, N - N_1$ ，終状態では  $U'_1, V'_1, N'_1$  と  $U - U'_1, V - V'_1, N - N'_1$  だったとする．この  $U'_1, V'_1, N'_1$  の値は，壁を差し込むタイミング次第で変わる量であるから，熱力学だけでは予言できない．そうではあるが，仕切り壁を外したことで状態変化が始まったことから， $\hat{S} > S$  なる局所平衡状態があることは分かる．そういう状態が数多ある中で，仕切り壁を差し込むことで  $U'_1, V'_1, N'_1$  が特定の値に制限された．そしてしばらくして落ち着いた平衡状態のエントロピーが  $S'$  だから， $S' = \max_{U_1, V_1, N_1 \text{ or } U'_1, V'_1, N'_1} \hat{S} > S$  だとわかる．

- p.319, 問題 14.15 解答の末尾に次の一文を加える．（これは，断熱可動壁という理想化された状況設定が常に実現可能とは限らない，という注意です．）

なお，やや高度な注意になるが，仮に (iv) で着目系にとっても準静的だとしてしまうと，そういう状況でも断熱可動壁と見なせるような「壁」は存在しえない，という結論が得られることを注意しておく．

以上