第２版で改訂・追加されたところ

- 51 ページ, [5] を以下のように改める

  二つのエネルギー状態 0, ε のみを取ることができる要素 N 個からなる 2 準位系がある.

  (1) §3.4 と同様の手続きによって, 系のエネルギーを温度の関数として表せ.

  (2) ε が $\varepsilon = a\left(\frac{N}{V}\right)^{\gamma}$ (a, γ は正定数) のように体積 V に依存するとき, 系の圧力の温度依存性を求めよ.

- この訂正に対応して 206 ページ 2 行目 [5]　の解答を以下のように改める.

  [5] (1) $E = N\epsilon/(1 + e^{\epsilon/k_{\mathrm{B}}T})$

  (2) $P/T = (\partial S/\partial V)_{E,N} = (\partial S/\partial \epsilon)_{E,N}\partial\epsilon/\partial V$ より

$$\frac{P}{T} = \frac{-a\gamma}{N}\left(\frac{N}{V}\right)^{\gamma+1}\frac{k_B E}{\epsilon^2}\left(\ln\frac{E}{N\epsilon - E}\right) = \frac{a\gamma}{N}\left(\frac{N}{V}\right)^{\gamma+1}\frac{E}{\epsilon T}$$

  よって

$$P = \frac{\gamma\epsilon N}{V}\frac{1}{1 + e^{\epsilon/k_{\mathrm{B}}T}}.$$

- 196 ページに追加

付録 G　ギブスのパラドックス

第 2 章 §2.3 で, 粒子を互いに区別できるとするとサッカー-テトロードの式 (2.42) は

$$S = Nk_{\mathrm{B}}\ln V + \frac{3}{2}Nk_{\mathrm{B}}\left(1 + \ln\frac{2\pi mk_{\mathrm{B}}T}{h^2}\right)$$

となる. この式は, エントロピーが示量変数であるということと矛盾するばかりでなく, 混合エントロピーに関して次の不都合を生じる.

体積, 粒子数が, それぞれ V_1, N_1 および V_2, N_2 の同じ種類の気体 (分子の質量を m, それぞれの系のエントロピーを S_1, S_2 とする) を温度 T に保ちつつ混合すると, 混合後のエントロピー S_T は, 上式で $N = N_1 + N_2$, $V = V_1 + V_2$ とした式で与えられるから, 混合によるエントロピーの増加 $\Delta S = S_T - (S_1 + S_2)$ は

$$\Delta S = N_1k_{\mathrm{B}}\ln\frac{V_1 + V_2}{V_1} + N_2k_{\mathrm{B}}\ln\frac{V_1 + V_2}{V_2}$$

となる. 混合前の気体の密度が等しく $N_1/V_1 = N_2/V_2$ が成り立っている場合も,

$$\Delta S = N_1k_{\mathrm{B}}\ln\frac{N_1 + N_2}{N_1} + N_2k_{\mathrm{B}}\ln\frac{N_1 + N_2}{N_2}$$

の混合エントロピーが生じることになる. 一方, 同じ温度, 密度の同一気体の混合は可逆過程であり, 混合エントロピーは生じないはずである. “粒子が区別できる”とすることによって生じるこの矛盾を**ギブスのパラドックス**という. アニメ A2

粒子が区別できないことを考慮に入れた §2.3 の表式を用いればこの矛盾は生じない.