

# 目次

第1章	熱力学の紹介と下準備	1
1.1	ミクロ・マクロと陥りやすい幻想	1
1.2	熱力学の意義	2
1.3	熱力学の様々な流儀	4
1.4	用語・記号・記法に関する注意	4
1.5	微分と偏微分	6
1.5.1	片側微係数と微係数	7
1.5.2	偏微分	7
1.5.3	偏導関数の連続性	8
1.5.4	テイラー展開と $m$ 次微分	9
1.6	ひとつの量が2通りに表されているときの注意	10
第2章	「要請」を理解するための事項	13
2.1	マクロに見る	13
2.2	熱力学で扱う状態	13
2.3	熱力学の考察の対象になるマクロな物理量	14
2.4	エネルギー	15
2.5	部分系・複合系	17
2.6	相加変数・示量変数・示強変数	18
2.7	束縛	18
2.7.1	束縛の種類	19
2.7.2	束縛条件を相加変数で表現する	19
2.7.3	内部束縛	21
2.8	平均値とゆらぎ	21
2.9	◆ $U$ が相加的になる理由	22
第3章	熱力学の基本的要請	24
3.1	同じ状態・異なる状態	24
3.2	平衡状態	24
3.3	エントロピー	26
3.3.1	様々な平衡状態	26
3.3.2	単純系に対する要請	26
3.3.3	均一な平衡状態に対する要請	28
3.3.4	複合系に対する要請	30
3.4	簡単な具体例	32
3.5	要請 II について	35
3.5.1	平衡状態は一意的に定まるか?	35
3.5.2	基本関係式の求め方	35
3.5.3	◆ 混合物の基本関係式	36
3.5.4	複合系の相加変数の略記についての約束	36
3.5.5	複合系のエントロピーの値の一意性と不等式	37
3.5.6	エントロピーと局所平衡エントロピー	37
3.5.7	状態空間	38
3.5.8	◆ 外場により不均一が生じるケースについて	39

3.5.9	◆ エントロピーとは何か？	39
<b>第4章</b>	<b>エントロピーの性質</b>	<b>41</b>
4.1	相加性・同次性・密度	41
4.1.1	相加性	41
4.1.2	同次性	41
4.1.3	エントロピー密度	42
4.1.4	◆ 均一でない単純系の $S$ の同次性と密度について	43
4.2	凸関数	44
4.2.1	1変数の凸関数	44
4.2.2	多変数の凸関数	46
4.3	エントロピーの凸性	47
4.4	◆ エントロピーの自然な変数の変域	48
4.5	簡単な具体例	49
4.6	エネルギー表示の基本関係式	51
<b>第5章</b>	<b>示強変数</b>	<b>54</b>
5.1	エントロピー表示の示強変数	54
5.2	エネルギー表示の示強変数	55
5.3	わずかに異なる平衡状態の比較	57
5.3.1	エネルギー表示	57
5.3.2	エントロピー表示	58
5.3.3	$P_k$ と $\Pi_k$ の換算	58
5.4	例 — 理想気体	59
5.5	例 — 光子気体	60
5.6	ネルンスト-プランクの仮説	61
5.7	◆◆ 離散変数での微分や「わずかに異なる平衡状態」の意味	62
<b>第6章</b>	<b>仕事と熱—簡単な例</b>	<b>64</b>
6.1	マクロ変数としての力・圧力・位置	64
6.2	力学的仕事と熱の移動	65
6.3	仕事と熱の性質	66
6.3.1	加熱によるエントロピーの増加	66
6.3.2	「状態量」でないこと	67
6.3.3	熱力学第一法則	67
6.3.4	差分でないこと	68
6.3.5	微分がないこと	68
6.4	準静的過程における仕事	69
6.5	準静的過程における熱の移動	69
6.5.1	微小変化	69
6.5.2	有限の変化	70
6.6	理想気体の圧縮・膨張過程	72
6.6.1	等温に保って圧縮・膨張する	72
6.6.2	準静的断熱過程で圧縮・膨張する	73
6.6.3	断熱自由膨張	74
6.7	van der Waals 気体	75
6.7.1	基本関係式	75
6.7.2	示強変数と状態方程式	75
6.7.3	様々な圧縮・膨張過程	76
6.8	平衡と非平衡の狭間で	77
6.8.1	平衡状態の間の遷移	77

6.8.2	$U$ の 2 つの側面 . . . . .	77
6.8.3	理想極限の実際的意味 . . . . .	78
6.9	◆ 関連する事項 . . . . .	78
6.9.1	◆ 準静的過程の力学的仕事必ずしも $-PdV$ ではないこと . . . . .	78
6.9.2	◆ 線積分の変形 . . . . .	78
6.9.3	◆ 経路依存性 . . . . .	79
<b>第 7 章</b>	<b>準静的過程における一般の仕事と熱</b>	<b>81</b>
7.1	一般の場合における熱の定義 . . . . .	81
7.2	準静的過程 . . . . .	81
7.3	気体粒子が透過性の容器に入っている場合 . . . . .	82
7.4	一般の系の場合 . . . . .	83
<b>第 8 章</b>	<b>2 つの系の間平衡</b>	<b>85</b>
8.1	エントロピーの間の不等式 . . . . .	85
8.2	熱の交換が可能な単純系間の温度の一致 . . . . .	85
8.3	2 つの系の示強変数の一致 — 一般の場合 . . . . .	86
8.4	◆ 特殊なケース — 断熱された 2 つの系間の平衡 . . . . .	87
8.5	部分系のマクロ変数の平衡値の決定法 . . . . .	88
8.6	エネルギー最小の原理 . . . . .	89
8.7	◆ 熱力学的に定義された圧力が力学的に定義された圧力と等しいこと . . . . .	90
<b>第 9 章</b>	<b>エントロピー増大則</b>	<b>92</b>
9.1	簡単な例 . . . . .	92
9.2	孤立系のエントロピーの変化 . . . . .	92
9.2.1	内部束縛のオン・オフ . . . . .	92
9.2.2	内部束縛をオン・オフしたときのエントロピー変化 . . . . .	93
9.2.3	孤立系のエントロピー増大則 . . . . .	94
9.3	部分系のエントロピーの変化 . . . . .	95
9.3.1	可逆仕事源 . . . . .	95
9.3.2	断熱された系のエントロピー増大則 . . . . .	96
9.4	熱の移動の向き . . . . .	97
9.5	可逆過程と不可逆過程 . . . . .	98
9.6	熱とエントロピー . . . . .	99
<b>第 10 章</b>	<b>熱と仕事の変換</b>	<b>102</b>
10.1	サイクル過程とその効率 . . . . .	102
10.2	熱浴とクラウジウスの不等式 . . . . .	102
10.3	仕事から熱への変換 . . . . .	103
10.4	熱から仕事への変換 . . . . .	104
10.4.1	熱機関 . . . . .	104
10.4.2	高温系・低温系が熱浴である場合 . . . . .	105
10.4.3	◆ 高温系・低温系が一般の場合 . . . . .	106
10.5	熱を低温系から高温系へと流す . . . . .	107
10.5.1	簡単な例 . . . . .	107
10.5.2	冷蔵庫やクーラーの効率 . . . . .	108
10.5.3	高温系・低温系が熱浴である場合 . . . . .	109
10.5.4	ヒートポンプの効率 . . . . .	109
10.5.5	◆ 高温系・低温系が一般の場合 . . . . .	110
10.6	関連する事項 . . . . .	111
10.6.1	カルノーサイクル . . . . .	111
10.6.2	永久機関 . . . . .	112

10.6.3	♣ まさつ熱・ジュール熱	112
10.7	遷移に関する予言能力について	112
<b>第 11 章</b>	<b>ルジャンドル変換</b>	<b>114</b>
11.1	やりたいこと	114
11.2	何回でも微分可能で微係数が強単調な場合	114
11.2.1	1 変数の凸関数のルジャンドル変換	115
11.2.2	ルジャンドル変換 $g(p)$ の性質	116
11.2.3	符号が反対のルジャンドル変換	117
11.2.4	多変数の凸関数を 1 個の変数についてルジャンドル変換する	117
11.2.5	多変数の凸関数を複数個の変数についてルジャンドル変換する	119
11.3	♣ 1 変数の凸関数のルジャンドル変換 — 一般の場合	120
11.3.1	♣ 凸関数の左右の微係数のグラフ	120
11.3.2	♣ ルジャンドル変換は面積の引き算	121
11.3.3	♣ ルジャンドル変換の性質	124
11.3.4	♣ 実際的な計算法	125
11.3.5	♣ $g(p)$ の微係数の意味	127
11.3.6	♣ 結果の一般性など	127
11.3.7	♣ 別の表現法とそれを用いた説明	128
11.4	♣ 多変数の凸関数のルジャンドル変換 — 一般の場合	128
11.4.1	♣ 定義と性質	129
11.4.2	♣♣ ルジャンドル変換していない変数についての偏微分 — 微分可能でない領域	130
<b>第 12 章</b>	<b>他の表示への変換</b>	<b>132</b>
12.1	概要	132
12.2	ヘルムホルツの自由エネルギー	133
12.2.1	定義	133
12.2.2	凸性・相加性・同次性	134
12.2.3	1 階微係数	134
12.2.4	2 階微係数についての注意	136
12.2.5	理想気体・光子気体などの $F$	136
12.3	ギブズの自由エネルギー	137
12.4	相転移と $TVN$ 表示・ $TPN$ 表示	139
12.5	オイラーの関係式	140
12.6	様々な熱力学関数	141
12.7	マクスウェルの関係式	142
12.8	ジュール・トムソン過程	143
<b>第 13 章</b>	<b>大きな系・小さな系</b>	<b>146</b>
13.1	定積熱容量	146
13.2	定圧熱容量	148
13.3	溜	149
13.3.1	熱浴	149
13.3.2	大きな系の示強変数の変化	149
13.4	熱浴に浸かった系	150
13.4.1	エントロピー最大の原理とエネルギー最小の原理	150
13.4.2	ヘルムホルツの自由エネルギー最小の原理	151
13.4.3	2 つの系の間での平衡条件	152
13.4.4	熱浴に浸かった系の最大仕事	152
13.5	様々な熱力学関数の最小原理と最大仕事の原理	153
13.6	示強変数の測定器	154

13.6.1	平衡状態の示強変数の測定法	155
13.6.2	◆◆ 非平衡定常状態の示強変数の測定法	155
13.7	エントロピーを測る	156
13.7.1	エントロピーの差の測定	157
13.7.2	◆ 途中で一次相転移がある過程の $\Delta S$	158
13.7.3	◆ エントロピー表示の基本関係式を求めるひとつの方法	158
13.7.4	絶対零度で比熱がゼロになること	159
13.8	◆ 溜を用いた仕事の定義の拡張	159
<b>第 14 章 ◆ 熱力学的安定性</b>		<b>160</b>
14.1	◆ 様々なタイプの乱れと安定性	160
14.2	◆ ル・シャトリエの原理	161
14.3	◆ 安定性と熱力学関数の最大・最小の原理および凸性	161
14.3.1	◆ 局所平衡エントロピーの減少と増大	161
14.3.2	◆ 熱力学的不等式	162
14.4	◆ 具体例	164
<b>第 15 章 相転移</b>		<b>166</b>
15.1	相と相転移	166
15.2	示強変数で見た相図	167
15.3	エントロピーの自然な変数で見た相図	169
15.4	相転移の分類	171
15.5	共存する相の示強変数の一致と相律	172
15.6	$TPN$ 表示による液相・気相転移の記述	173
15.6.1	ギブズの自由エネルギー	173
15.6.2	相転移における $S, V$ の変化	176
15.6.3	潜熱	177
15.6.4	◆ Clapeyron-Clausius の関係式	177
15.6.5	臨界点と連続相転移	178
15.7	◆ $TVN$ 表示による相転移の記述	179
15.7.1	◆ 相図と $F$ の解析的性質	179
15.7.2	◆ 液相・気相転移点付近の $F$ の振舞い	179
15.7.3	◆ $F$ が直線になる物理的理由	181
15.7.4	◆◆ 三重点における $F$ の振舞い	182
15.8	◆ 秩序変数	183
15.8.1	◆ 秩序の発生と対称性の破れ	183
15.8.2	◆ 秩序変数の満たすべき条件	183
15.8.3	◆◆ 固相の秩序変数	184
15.9	◆ 強磁性体	185
15.9.1	◆ 常磁性・強磁性転移	185
15.9.2	◆ 強磁性体の秩序変数と対称性の破れ	187
15.9.3	◆ 強磁性体のヘルムホルツの自由エネルギー	187
15.9.4	◆ 強磁性体のギブズの自由エネルギー	190
15.9.5	◆◆ ドメイン構造ができているときの一般的な注意	192
15.9.6	◆ 臨界指数	193
15.9.7	◆◆ 強磁性体特有の注意	193
15.10	◆ 準安定状態	194

第 16 章 ♣ 統計力学・場の量子論などとの関係	196
16.1 ♣ 統計力学との関係	196
16.2 ♣♣ 熱力学から得られる統計力学・場の量子論に関する知見	197
16.3 ♣♣ ドメイン構造を持たずに相が共存する状態	199
16.4 ♣♣ 相対論との関係	201
さらに学びたい人のための指針	202
参考文献	203
付 録 A 熱力学に便利な偏微分の公式	205
付 録 B 二次形式	207
付 録 C 問題解答	208

## 「補足」の目次

スケールの重要性	2
♣ 微分可能性と解析性	10
♣ 物質質量と質量の関係	15
♣ ゆらぎの物理	22
♣♣ 相加的保存量は全てエントロピーの自然な変数になるのか？	30
♣ 状態空間の点と平衡状態との対応	39
♣ 単純系の平衡状態の均一・不均一の判定	44
♣ エントロピーが (4.37) のようになる系	51
♣ $U(S, X_1, \dots, X_t)$ は連続的微分可能か？	53
♣ 負の温度	57
♣ エントロピー表示の示強変数を使うと便利な場面	58
♣ 光子気体の特殊性と黒体放射	61
♣♣ ネルンスト-プランクの仮説が成り立つ訳	62
エントロピー最大の原理とエントロピー増大則	95
♣ 一般の可逆過程・不可逆過程	99
♣ 同じ温度の系の間熱が流れる？	101
♣ 熱をやりとりする相手の温度が変わる場合の Clausius の不等式	103
♣ $[xp - f]$ の流儀による多変数のルジャンドル変換	120
♣♣ ルジャンドル変換で本当に定義域も回復できるのか？	125
♣ 一般の場合の $G$	139
ギブズ-デュエム関係式	141
♣ 乱れの種類に関する言葉遣いの違い	160
♣ 相転移の分類の変遷	171
♣ 強磁性相で $\chi(T, \vec{0})$ が有限な理由	186
♣ 熱力学が有限体積系に適用できる事	197