

# 熱力学の基礎第2版 目次

※ これは原稿なので、書籍とはページ番号が異なりますが、内容は同じです。

## 目次

<b>第1章</b>	<b>熱力学の紹介と下準備</b>	<b>1</b>
1.1	マイクロ・マクロと陥りやすい幻想	1
	◆ 補足：スケールの重要性	2
1.2	熱力学の意義	2
1.3	熱力学の様々な流儀	2
1.4	用語や記号に関する注意	3
1.5	微分と偏微分	3
1.5.1	片側微係数と微係数	4
1.5.2	偏微分	4
1.5.3	偏導関数の連続性	5
	◆ 補足：微分可能性と解析性	6
1.6	ひとつの量が2通りに表されているときの注意	6
<b>第2章</b>	<b>「要請」を理解するための事項</b>	<b>10</b>
2.1	マクロに見る	10
2.2	熱力学で扱う状態	10
2.3	熱力学の考察の対象になるマクロな物理量	11
	◆ 補足：物質量と質量の関係	12
2.4	エネルギー	13
2.5	部分系・複合系	14
2.6	相加変数・示量変数・示強変数	15
2.7	束縛	15
2.7.1	束縛の種類	15
2.7.2	束縛条件を相加変数で表現する	16
2.7.3	内部束縛	17
2.8	マクロに見て無視できるほど小さい量	18
	◆ 補足：ゆらぎの物理	19
2.9	◆ $U$ が相加的になる理由	19
<b>第3章</b>	<b>熱力学の基本的要請</b>	<b>21</b>
3.1	同じ状態・異なる状態	21
3.2	平衡状態	22
	◆ 補足：時間スケール毎の平衡状態	23
3.3	エントロピー	23
3.3.1	操作の範囲	24
3.3.2	単純系	24
3.3.3	単純系に対する要請	24
3.3.4	単純系の平衡状態は必ずしも均一ではない	26
3.3.5	平衡状態の中の均一な部分に関する要請	26
	◆ 補足：相加変数の値が平衡状態に達するまでの間に時々刻々変わる場合	27
3.3.6	熱力学的性質が同じ状態の同一視	27
3.3.7	エントロピーの自然な変数について	28
	◆◆ 補足：可積分系と熱力学	29
3.3.8	複合系に対する要請	29

<b>第 4 章</b>	<b>要請についての理解を深める</b>	<b>32</b>
4.1	簡単な具体例	32
4.1.1	単純系への分割	32
4.1.2	エントロピー最大の原理の適用	32
4.1.3	具体的な計算	33
4.2	物理的意味と幾何学的解釈	35
4.2.1	局所平衡状態	35
4.2.2	状態空間	35
4.3	要請 II について	36
4.3.1	エントロピー最大の原理の言い換え	36
4.3.2	◆ 単純系への分割の任意性	37
4.3.3	基本関係式の求め方	37
4.3.4	◆ 混合物の基本関係式	37
4.3.5	◆ エントロピーとは何か?	38
<b>第 5 章</b>	<b>エントロピーの数学的な性質</b>	<b>39</b>
5.1	相加性・同次性・密度	39
5.1.1	相加性	39
5.1.2	同次性	39
5.1.3	エントロピー密度	40
5.1.4	◆ 均一でない平衡状態について	41
5.2	凸関数	42
5.2.1	1 変数の凸関数	42
5.2.2	多変数の凸関数	44
5.3	エントロピーの凸性	45
5.4	◆ エントロピーの自然な変数の変域	47
	◆ 補足: 変域の端への極限をとると特異性が発生しうるのが要請は破綻しない	47
5.5	簡単な具体例	47
	◆ 補足: エントロピーが (5.37) のようになる系	49
5.6	エネルギー表示の基本関係式	49
<b>第 6 章</b>	<b>示強変数</b>	<b>52</b>
6.1	エントロピー表示の示強変数	52
6.2	エネルギー表示の示強変数	53
	◆ 補足: 負の温度	55
6.3	わずかに異なる平衡状態の比較	55
6.3.1	エネルギー表示	55
6.3.2	エントロピー表示	56
	◆ 補足: エントロピー表示の示強変数を使うと便利な場面	56
6.3.3	$P_k$ と $\Pi_k$ の換算	56
6.4	例 — 理想気体	57
6.5	例 — 光子気体	58
6.5.1	光子気体の基本関係式	59
6.5.2	◆ 光子気体の特殊性と黒体放射	59
6.6	Nernst-Planck の仮説	60
6.7	◆◆ 離散変数での微分や「わずかに異なる平衡状態」の意味	60
<b>第 7 章</b>	<b>仕事と熱 — 簡単な例</b>	<b>62</b>
7.1	マクロ変数としての力・圧力・位置	62
7.2	力学的仕事と熱の移動	63
7.3	仕事と熱の性質	64

7.3.1	加熱によるエントロピーの増加	64
7.3.2	状態量でないこと	65
7.3.3	熱力学第一法則	65
7.3.4	差分でないこと	66
7.3.5	微分がないこと	66
7.4	準静的過程における仕事	67
7.5	準静的過程における熱の移動	67
7.5.1	微小変化	68
7.5.2	有限の変化	68
7.6	理想気体の圧縮・膨張過程	70
7.6.1	等温に保って圧縮・膨張する	70
7.6.2	準静的断熱過程で圧縮・膨張する	71
7.6.3	断熱自由膨張	72
7.7	van der Waals 気体	73
7.7.1	基本関係式	73
7.7.2	示強変数と状態方程式	74
7.7.3	様々な圧縮・膨張過程	74
7.8	平衡と非平衡の狭間で	75
7.8.1	平衡状態の間の遷移	75
7.8.2	$U$ の2つの側面	76
7.8.3	理想極限の実際的意味	76
7.9	◆ 関連する事項	76
7.9.1	◆ 準静的過程の力学的仕事は必ずしも $-PdV$ ではないこと	76
7.9.2	◆ 線積分の変形	77
7.9.3	◆ 経路依存性	77
<b>第 8 章</b>	<b>準静的過程における一般の仕事と熱</b>	<b>79</b>
8.1	一般の場合における熱の定義	79
8.2	準静的過程	79
8.3	気体粒子が透過性の容器に入っている場合	80
8.4	一般の系の場合	81
8.5	熱力学の論理構造について	82
<b>第 9 章</b>	<b>2つの系間の平衡</b>	<b>83</b>
9.1	エントロピーの間の不等式	83
9.2	熱の交換が可能な単純系間の温度の一致	83
9.3	2つの系の狭義示強変数の一致 — 一般の場合	84
9.4	部分系のマクロ変数の平衡値の決定法	85
9.5	エネルギー最小の原理	87
9.6	◆ 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	88
<b>第 10 章</b>	<b>エントロピー増大則</b>	<b>90</b>
10.1	孤立系のエントロピーの変化	90
10.1.1	簡単な例	90
10.1.2	内部束縛のオン・オフ	90
10.1.3	内部束縛をオン・オフしたときのエントロピー変化	91
10.1.4	孤立系のエントロピー増大則	92
	補足：エントロピー最大の原理とエントロピー増大則	93
10.2	部分系のエントロピーの変化	93
10.2.1	可逆仕事源	93
10.2.2	断熱された系のエントロピー増大則	94

10.3	熱の移動の向き	95
10.4	可逆過程と不可逆過程	96
	◆ 補足：一般の可逆過程・不可逆過程	97
10.5	熱とエントロピー	97
	◆ 補足：同じ温度の系の間に熱が流れる？	99
<b>第 11 章 熱と仕事の変換</b>		<b>100</b>
11.1	サイクル過程とその効率	100
11.2	熱浴と Clausius の不等式	100
	◆ 補足：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	101
11.3	仕事から熱への変換	101
11.4	熱から仕事への変換	102
	11.4.1 熱機関	102
	11.4.2 高温系・低温系が熱浴である場合	103
	11.4.3 ◆ 高温系・低温系が一般の場合	104
	11.4.4 ◆◆ 効率とパワーのトレードオフ	105
11.5	熱を低温系から高温系へと流す	106
	11.5.1 簡単な例	106
	11.5.2 冷蔵庫やクーラーの効率	108
	11.5.3 高温系・低温系が熱浴である場合	108
	11.5.4 ヒートポンプの効率	109
	11.5.5 ◆ 高温系・低温系が一般の場合	110
11.6	関連する事項	110
	11.6.1 Carnot サイクル	110
	11.6.2 永久機関	111
	11.6.3 ◆ 摩擦熱・ジュール熱	112
11.7	遷移に関する予言能力について	112
<b>第 12 章 ルジャンドル変換</b>		<b>114</b>
12.1	やりたいこと	114
12.2	何回でも微分可能で微係数が強単調な場合	115
	12.2.1 1 変数の凸関数のルジャンドル変換	115
	12.2.2 ルジャンドル変換 $g(p)$ の性質	116
	12.2.3 ルジャンドル変換のルジャンドル変換	117
	12.2.4 符号が反対のルジャンドル変換	117
	12.2.5 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	118
	12.2.6 $h_1$ の微係数	119
	12.2.7 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	120
	◆ 補足： $[xp - f]$ の流儀による多変数のルジャンドル変換	120
12.3	◆ 1 変数の凸関数のルジャンドル変換 — 一般の場合	121
	12.3.1 ◆ 凸関数の左右の微係数のグラフ	121
	12.3.2 ◆ 凸関数のルジャンドル変換は面積の引き算	122
	12.3.3 ◆ ルジャンドル変換の性質	125
	◆◆ 補足：ルジャンドル変換で本当に定義域も回復できるのか？	126
	12.3.4 ◆ 実際的な計算法	126
	12.3.5 ◆ $g(p)$ の微係数の意味	128
	12.3.6 ◆ 結果の一般性など	128
	12.3.7 ◆ ルジャンドル変換の別の表現法	129
12.4	◆ 多変数の凸関数のルジャンドル変換 — 一般の場合	129

<b>第 13 章 他の表示への変換</b>	<b>131</b>
13.1 概要	131
13.2 Helmholtz エネルギー	132
13.2.1 定義	132
13.2.2 凸性・相加性・同次性	133
13.2.3 1 階微係数	134
13.2.4 2 階微係数についての注意	135
13.2.5 理想気体・光子気体などの $F$	136
13.3 Gibbs エネルギー	137
◆ 補足：一般の場合の Gibbs エネルギー	138
13.4 相転移と $TVN$ 表示・ $TPN$ 表示	138
13.5 Euler の関係式と Gibbs-Duhem 関係式	140
13.6 様々な熱力学関数	141
◆ 補足：Massieu 関数	142
13.7 Maxwell の関係式	143
<b>第 14 章 大きな系・小さな系</b>	<b>144</b>
14.1 定積熱容量	144
14.2 定圧熱容量	146
14.3 溜	147
14.3.1 熱浴	147
14.3.2 大きな系の示強変数の変化	148
14.4 熱浴に浸かった系	148
14.4.1 エントロピー最大の原理とエネルギー最小の原理	148
14.4.2 Helmholtz エネルギー最小の原理	149
14.4.3 2 つの系の間での平衡条件	150
14.4.4 熱浴に浸かった系の最大仕事	151
14.5 様々な熱力学関数の最小原理と最大仕事の原理	152
14.6 狭義示強変数の測定器	153
14.6.1 平衡状態の狭義示強変数の測定法	153
14.6.2 ◆◆ 非平衡定常状態の狭義示強変数の測定法	153
14.7 エントロピーを測る	155
14.7.1 エントロピーの差の測定	155
14.7.2 ◆ 途中で一次相転移がある過程の $\Delta S$	156
14.7.3 ◆ エントロピー表示の基本関係式を求めるひとつの方法	156
◆ 補足：エントロピーの付加項の問題	157
14.7.4 絶対零度で熱容量がゼロになること	157
14.8 溜を用いた仕事の定義の拡張	157
<b>第 15 章 熱力学量を別の熱力学量で表す方法</b>	<b>166</b>
15.1 Born の熱力学的正方形	166
15.2 ヤコビアン	167
15.3 計算の処方箋	168
15.4 応用例	169
15.4.1 断熱容器に入れた物質に圧力を加えたときの温度変化	170
15.4.2 ◆ Joule-Thomson 過程	170
<b>第 16 章 熱力学的安定性</b>	<b>173</b>
16.1 様々なタイプの乱れと安定性	173
補足：乱れの種類に関する言葉遣いの違い	173
16.2 Le Chatelier の原理	174

16.2.1	エントロピーの自然な変数の値を変えない乱れの場合	174
16.2.2	エントロピーの自然な変数の値を変える乱れの場合	174
16.2.3	具体例	174
16.3	安定性と熱力学関数の最大・最小の原理および凸性	175
16.3.1	局所平衡エントロピーの減少と増大	175
16.3.2	簡単な熱力学的不等式	176
16.3.3	$C_P \geq C_V$ の証明	177
16.3.4	♠ 熱力学的不等式その 2	177
16.3.5	♠ 具体例	178
16.3.6	♠♠ 熱力学的不等式その 3	178
<b>第 17 章</b>	<b>相転移</b>	<b>180</b>
17.1	相と相転移	180
	♠♠ 様々な「相」の定義と「定義すること」自体の問題	181
17.2	相共存	181
17.2.1	共存する相の数	181
17.2.2	見ない変数	182
	♠ 補足：自然な変数から秩序変数を落としても辻褃が合う理由	182
17.3	一成分系の相図	183
17.3.1	狭義示強変数で見た相図	183
	♠♠ 補足：対称性が異なる相の間の相転移は迂回できるか	185
17.3.2	エントロピー密度の自然な変数で見た相図	186
17.4	相転移の分類	188
	補足：相転移の分類の変遷	188
17.5	$TPN$ 表示による液相・気相転移の記述	188
17.5.1	Gibbs エネルギー	189
17.5.2	相転移における $S, V$ の変化	192
17.5.3	相共存領域における狭義示強変数	193
17.5.4	潜熱	194
	補足：化学における潜熱や反応熱	194
17.5.5	Clapeyron-Clausius の関係式	195
17.5.6	臨界点と連続相転移	196
17.6	$TVN$ 表示による相転移の記述	196
17.6.1	相図と $F$ の解析的性質	196
17.6.2	液相・気相転移点付近の $F$ の振舞い	197
17.6.3	$F$ が直線になる物理的理由	199
17.6.4	♠ 三重点における $F$ の振舞い	200
17.7	多成分系の相図	200
17.7.1	相図を描くときの変数	200
17.7.2	相律とその一般化	201
17.7.3	相共存が広く見られる理由	203
17.8	例：2 成分系の気液転移	203
17.8.1	相図	203
17.8.2	片方の成分を増やしてゆく実験	205
17.8.3	温度を上げてゆく実験	206
17.9	相共存や一次相転移についての一般論	207
17.9.1	相共存の判別	207
	補足：定理 17.2 の証明	208
17.9.2	♠ 一次相転移・相共存・不連続相転移	209
17.9.3	♠ 相共存状態は単相の状態の凸結合	210
17.9.4	♠♠ 異なる相共存領域の間の境界の定め方	211

17.9.5	◆◆ 対称性があっても成り立つ相律	211
17.9.6	◆◆ 従来の相律の成立条件と共存する相の割合の一意性の条件	213
17.9.7	◆◆ 準安定状態	214
<b>第 18 章</b>	<b>秩序変数と相転移</b>	<b>216</b>
18.1	秩序変数	216
18.1.1	秩序の発生と対称性の破れ	216
18.1.2	秩序変数の満たすべき条件	217
	◆◆ 固相の秩序変数	217
18.2	強磁性体	218
18.2.1	常磁性・強磁性転移	218
	◆ 補足：対称性を破る場	220
	◆ 補足：強磁性相で $\chi(T, \vec{0})$ が有限な理由	220
18.2.2	強磁性体の秩序変数と対称性の破れ	220
18.2.3	強磁性体の Helmholtz エネルギー	221
18.2.4	強磁性体の Gibbs エネルギー	223
18.2.5	ドメイン構造	225
18.3	◆ 磁性体の例からわかること	226
18.3.1	◆ 臨界指数	226
18.3.2	◆ 等温磁化率と断熱磁化率	227
18.3.3	◆ 理論は各オーダーごとに階層的に適用してゆく	228
18.3.4	◆◆ 強磁性体特有の注意	229
<b>第 19 章</b>	<b>化学への応用</b>	<b>230</b>
19.1	理想混合気体	230
19.1.1	Helmholtz エネルギー	230
19.1.2	Gibbs エネルギー	231
19.1.3	温度と圧力が一定の実験に便利な形への変形	232
19.2	溶液・固溶体	233
19.2.1	理想希薄溶液	233
19.2.2	van 't Hoff 係数	234
19.3	浸透圧	235
19.3.1	理想希薄溶液の場合	236
19.3.2	応用例	237
19.3.3	◆◆ 一般の溶液の場合	238
19.4	希薄溶液と気体の接触	239
19.4.1	モル分率	239
19.4.2	化学ポテンシャルが満たすべき等式	240
19.4.3	Raoult 則	240
19.4.4	蒸気圧降下	241
19.4.5	Henry 則	241
	◆ 補足：Henry 定数が全圧には鈍感なこと	242
19.5	沸点上昇と凝固点降下	243
19.6	化学反応が起こる系	245
19.6.1	化学反応式と反応進行度	245
19.6.2	等温・等圧環境における化学反応	245
	◆ 補足：化学平衡の条件式を満たす状態が存在すること	247
19.6.3	平衡定数 — 理想混合気体と理想希薄溶液の場合	247
19.6.4	◆ 活量と平衡定数	248
19.6.5	◆ 等温・等圧以外の環境での化学反応	250
19.7	◆ 電気化学 — 電池を例に	251

19.7.1 ♣ 動作	251
19.7.2 ♣ 起電力	252
19.7.3 ♣ クーロン相互作用と電気化学	253
<b>第 20 章 外場で不均一が生じる系の熱力学</b>	<b>254</b>
20.1 非相対論的な場合	254
20.1.1 単純系への分割	254
20.1.2 温度と化学ポテンシャル	255
20.1.3 導出	256
20.1.4 別の導出と解釈	256
20.1.5 理想気体の場合の密度と圧力	258
20.1.6 狭義示強変数の間の不平等の由来と帰結	258
20.2 ♣ 相対論的な場合	259
20.2.1 ♣ 相対論の効果はどんな場合に考慮すべきか	259
20.2.2 ♣♣ 固有温度と固有化学ポテンシャル	259
20.2.3 ♣♣ 導出	261
20.2.4 ♣♣ 別の導出と解釈	262
20.2.5 ♣♣ 結果の物理的な由来	262
<b>第 21 章 統計力学・場の量子論などとの関係</b>	<b>264</b>
21.1 物理学の基礎的な理論の分類と相互の関係	264
21.2 ♣ Boltzmann エントロピー	265
♣ 補足：それぞれのオーダーごとのエントロピー	266
21.3 ♣♣ 統計力学・場の量子論に熱力学が与える知見	266
21.4 ♣♣ マクロ系の様々な状態	268
21.4.1 ♣♣ 絶対零度極限は基底状態とは限らない	268
21.4.2 ♣♣ ドメイン構造を持たずに相が「共存」する状態	269
21.4.3 ♣♣ 場の量子論や統計力学における対称性の破れ	270
♣♣ 補足：Nernst-Planck の仮説が成り立つ訳	270
21.5 ♣♣ 相対論などとの関係	271
あとがき	272
参考文献	273
付録 A 本書で用いる数学記号など	274
付録 B ♣♣ 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	276
付録 C 二次形式	278
付録 D 問題解答	279