
目 次

はじめに：なぜ熱力学か	xi
教科書として用いるときの指針	xviii

I. 歴史的変遷：熱機関から宇宙論へ

1. 基礎概念	2
はじめに	2
1.1 熱力学系	3
1.2 平衡および非平衡系	4
1.3 温度, 熱および気体の法則	6
1.4 物質の状態と van der Waals の状態式	12
付 1.1 偏微分	15
付 1.2 Mathematica コード	16
2. 熱力学第一法則	22
新発見のなかでのエネルギー保存の概念	22
2.1 熱の本質	23
2.2 熱力学第一法則：エネルギーの保存	26
2.3 第一法則の簡単な応用	32
2.4 熱化学：化学反応におけるエネルギーの保存	35
2.5 反応進度：化学反応系における状態変数	42
2.6 核反応におけるエネルギーの保存	43
3. 熱力学第二法則と時間の矢	49
3.1 第二法則の誕生	49
3.2 温度の絶対尺度	55
3.3 第二法則とエントロピーの概念	57
3.4 エントロピー, 可逆過程と不可逆過程	61
3.5 不可逆過程によるエントロピー変化の例	68

vi	目次	
3.6	相変化に伴うエントロピー変化	70
3.7	理想気体のエントロピー	71
3.8	第二法則と不可逆過程についての所見	72
4.	化学反応分野におけるエントロピー	76
4.1	化学ポテンシャルと親和力：化学反応の駆動力	76
4.2	親和力の一般的性質	82
4.3	拡散によるエントロピー生成	84
4.4	エントロピーの一般的性質	85
II. 平衡系の熱力学		
5.	極値原理と一般的熱力学関係式	90
	自然における極値原理	90
5.1	極値原理と第二法則	90
5.2	一般的熱力学関係式	98
5.3	生成ギブズ自由エネルギーと化学ポテンシャル	100
5.4	Maxwell の関係	103
5.5	示量性と部分モル量	104
5.6	表面張力	106
6.	気体、液体および固体の基礎熱力学	112
	はじめに	112
6.1	理想気体の熱力学	112
6.2	実在気体の熱力学	115
6.3	純粋液体および固体の熱力学量	123
7.	相変化	128
	はじめに	128
7.1	相平衡と相図	128
7.2	Gibbs の相律と Duhem の定理	132
7.3	2成分系と3成分系	134
7.4	Maxwell の作図とてこの規則	138
7.5	相転移	140

	目次	vii
8.	溶液	145
8.1	理想溶液と非理想溶液	145
8.2	束一的性質	148
8.3	溶解平衡	153
8.4	混合および剰余関数	158
8.5	共沸混合物	161
9.	化学変換	166
9.1	物質変換	166
9.2	化学反応速度	167
9.3	化学平衡と質量作用の法則	172
9.4	詳細釣合いの原理	177
9.5	化学反応によるエントロピー生成	178
	付9.1 Mathematica コード	182
10.	場と内部自由度	187
	化学ポテンシャルの多面性	187
10.1	場における化学ポテンシャル	187
10.2	膜と電気化学電池	191
10.3	拡散	197
10.4	内部自由度に対する化学ポテンシャル	202
11.	放射の熱力学	207
	はじめに	207
11.1	熱放射のエネルギー密度と強度	207
11.2	状態式	210
11.3	エントロピーと断熱過程	211
11.4	Wien の定理	212
11.5	熱放射に対する化学ポテンシャル	213
11.6	物質、放射、およびゼロ化学ポテンシャル	215
III. ゆらぎと安定性		
12.	Gibbs の安定性理論	220
12.1	古典的安定性理論	220

12.2	熱安定性	221
12.3	力学的安定性	222
12.4	モル数のゆらぎに対する安定性	223
13.	臨界現象と配置熱容量	226
	はじめに	226
13.1	安定性と臨界現象	226
13.2	2成分溶液における安定性および臨界現象	228
13.3	配置熱容量	230
14.	エントロピー生成に基づく安定性とゆらぎ	233
14.1	安定性とエントロピー生成	233
14.2	ゆらぎの熱力学理論	236
IV. 線形非平衡熱力学		
15.	非平衡熱力学：基礎	244
15.1	局所平衡	244
15.2	局所エントロピー生成	246
15.3	濃度に対する釣合いの式	248
15.4	開放系におけるエネルギーの保存	249
15.5	エントロピーの釣合いの式	253
付 15.1	エントロピー生成	255
16.	非平衡熱力学：線形領域	258
16.1	線形現象論法則	258
16.2	Onsager の相反関係と対称性原理	260
16.3	熱電現象	263
16.4	拡散	266
16.5	化学反応	270
16.6	異方性固体の熱伝導	276
16.7	界面動電現象と Saxen の関係	277
16.8	熱拡散	279
17.	非平衡定常状態とその安定性：線形領域	284
17.1	非平衡条件の下での定常状態	284

17.2	エントロピー生成極小の定理	289
17.3	エントロピー生成の時間変化と定常状態の安定性	297

V. ゆらぎによる秩序形成

18.	非線形熱力学	302
18.1	平衡から遠く離れた系	302
18.2	エントロピー生成の一般的性質	303
18.3	非平衡定常状態の安定性	304
18.4	線形安定性解析	308
付 18.1		312
付 18.2		313
19.	散逸構造	317
19.1	不可逆過程の建設的役割	317
19.2	安定性の喪失、分岐と対称性の破れ	318
19.3	キラル対称性の破れと生命	321
19.4	化学振動	326
19.5	Turing 構造と伝播する波	331
19.6	構造不安定性と生化学的進化	335
付 19.1	Mathematica コード	337
20.	展望	342
	おわりに	349
	標準熱力学関数表	351
	物理定数・データ	358
	訳者あとがき	359
	索引	363