Date . . No.

第1章のポイント
①熱力学はマクロな変化を対象とする
②記法(1.7参照)
③偏微分(1.8参照)

第2章
2.1〜2.3 略

2.4 同じ状態 = 全てのマクロな物理量が一致
異なる 〃 = 少なくとも1つのマクロな物理量が異なる

$$\boxed{\begin{array}{l} f(x)+f(X-x)=0 \text{ のとき} \\ f'(x)=f'(X-x) \\ x=\frac{X}{2} \text{ で } (f(x)+f(X-x))'=0 \end{array}}$$

2.5 エネルギー
・内部エネルギーなどの見落としがちなエネルギーも漏れなく合算した全エネルギーが保存される。
・状況に応じて必要最小限の最適な理論を使って分析。

・考慮するエネルギー $E = E(後) - E(前)$

・孤立系では全エネルギー U は保存される. つまり $\Delta U = 0$
・外部とのエネルギーのやりとりがあるとき
ΔU = 外部から流れ込んだエネルギーの総量

2.6 部分系・複合系

複合系 $\underset{\text{複合}}{\overset{\text{分割}}{\rightleftarrows}}$ 部分系　どちらもマクロ系

・ある系を同じ体積の部分系に分割したときに、どのように分割しても、どんなマクロ変数の値も全ての部分系で同じ値をとるとき、その系の状態はマクロに見て均一な状態と言う。

2.7 相加性・示量性・示強性

・あるマクロな物理量 X について、部分系に分割したときの値 $X^{(i)}$ $(i=1,2,3,\cdots)$ について

$$X = \sum_i X^{(i)}$$

が成立するとき X を「相加的な物理量」、「相対的な変数」という。

特に系が均一なとき

$X^{(i)} \propto V^{(i)}$ が成立し、X は「示量的な物理量」又は「示量変数」という。

・マクロに見て均一な状態にある系について、あるマクロな物理量 ξ が部分系で体積によらず一定のとき ξ は「示強的な物理量」又は「示強変数」であると言う。
圧力 P、温度 T、化学ポテンシャル μ など

2.8 壁による束縛

略

2.9 束縛条件をマクロ変数で表現する

2.10 内部束縛

内部束縛が全くないような系を単純系と呼ぶ。

2.11 平均値とゆらぎ

$$\langle N \rangle = K V$$

$$\therefore \Delta \langle N \rangle \propto V$$

$\delta N \propto V^{\frac{1}{2}}$ より

$$\frac{\delta N}{\Delta N} \propto \frac{1}{V^{\frac{1}{2}}} \rightarrow 0 \quad (V \rightarrow \infty)$$

Date . . No.

3.1 本質的に定まらない部分

3.2 平衡状態への移行

3.2.1 仮定I

(i) 孤立系を放置 ⟶ (to丸) 平衡状態

(ii) 平衡状態の系の部分系は平衡状態

(iii) 平衡状態は，与えられた内部束縛条件のもとで
エネルギーといくつかの相加的変数の値の組と
一対一に対応する。

3.2.2 マクロ変数の完全系

定義

与えられた内部束縛条件のもとで，平衡状態を
(本質的に定まらない部分を除いて) 一意的に指定する
のに必要かつ十分なマクロ変数の組を
マクロ変数の完全系と言う。
特に，全ての変数が相加的変数であった場合，
相加的変数の完全系あるいは示量変数の完全系と言う。

3.3 エントロピー

3.3.1 部分系への分割

複合系の相加変数の完全系は，
その部分系の相加変数の完全系を含む

3.3.2 仮定II：エントロピー

(i) 任意の系のそれぞれの平衡状態ごとに実数値が
一意的に定まるエントロピーという量 S が存在する。

(ii) $S = S(U, X_1, X_2, \cdots, X_t)$
($U, X_1, X_2, \cdots, X_t$ は完全系)
U の関数としては1階(偏)微分可能

(iii) $S(U, X_1, \cdots, X_t; C_1, \cdots, C_b) \geq \sum_i S^{(i)}(U^{(i)}, X_1^{(i)}, \cdots, X_{t_i}^{(i)})$
(内部束縛のないように分割)

3.3.3，3.3.4 略

3.3.5 仮想エントロピー $\tilde{S} = \sum_i S^{(i)}$

No. Date . .

3.4. 熱力学的状態空間

第4章 エントロピーの性質

4.1 相加性（エントロピーは相加的である。）

4.2 同次性

fがl次同次関数のとき $(l \in \mathbb{Z}, l \geq 0)$
$f(\lambda x, \lambda y, \cdots) = \lambda^l f(x, y, \cdots) \quad \forall \lambda \in \mathbb{R}$

均一な平衡状態にある単純系のSは
示量変数の1次同次関数である。

4.3 エントロピー密度

$s \equiv \frac{S(V_0 u, V_0, V_0 n, \cdots)}{V_0}$

$S(U, V, N, \cdots, X_t) = V s(u, n, \cdots, x_t)$

引数$t+1$個 　　　t個（Vがなくなる）

$(t+1)$個の示量変数が完全系であるような
均一な平衡状態にある単純系の性質は
t個の変数をもつ関数であるエントロピー密度sで決まる

4.4 凸性

4.4.1 凸関数

$f(\lambda a + (1-\lambda) b) \geq \lambda f(a) + (1-\lambda) f(b) \quad 0 < {}^\forall \lambda < 1$
のとき$f(x)$は上に凸という。

左側微分係数 $D_x^- f \equiv \lim_{\varepsilon \to +0} \frac{f(x) - f(x-\varepsilon)}{\varepsilon} = f'(x-0)$
右 〃 $D_x^+ f = \lim_{\varepsilon \to +0} \frac{f(x+\varepsilon) - f(x)}{\varepsilon} = f'(x+0)$

区間Iにおいて上に凸な関数$f(x)$について
$f'(x-0) \geq f'(x+0)$ が成立
また、$f'(a+0) \geq f'(b-0) \quad {}^\forall a, {}^\forall b \in I, a < b$
$f'(a) \geq f'(b)$

区間 I で $f(x), g(x)$ が上に凸
$\Rightarrow cf(x)\ (c>0),\ f(x)+g(x),\ \min[f(x), g(x)]$ も上に凸
$x_0 - x \in I$ の範囲で $f(x_0 - x)$ も x の関数として上に凸

$f(x)$ が区間 I で上に凸なとき
- $f'(x_0) = 0$ or $f'(x_0+0) \leq 0 \leq f'(x_0-0) \Rightarrow f(x_0) \geq f(x)\ (x \in I)$
- 上を満たす x_0 が存在しないとき, $f(x)$ は I の端点で最大値

4.4.2 多変数の凸関数

$f(\vec{x})$ が上に凸のとき
$f(\lambda\vec{a} + (1-\lambda)\vec{b}) \geq \lambda f(\vec{a}) + (1-\lambda) f(\vec{b}) \quad 0 < {}^\forall\lambda < 1$

4.4.3 エントロピーの凸性

$$S(\lambda U_a + (1-\lambda)U_b, \lambda V_a + (1-\lambda)V_b)$$
$$\geq S(\lambda U_a, \lambda V_a) + S((1-\lambda)U_b, (1-\lambda)V_b)$$
$$= \lambda S(U_a, V_a) + (1-\lambda) S(U_b, V_b)$$
$\therefore$ 上に凸

均一な平衡状態にある単純系のエントロピーは、示量変数の完全系 $U, X_1, \cdots, X_t$ のどの変数についても偏微分可能で偏微分係数は連続な非増加関数である。

4.5 エネルギー表示の基本関係式

均一な平衡状態にある単純系のエネルギー U は $S, X_1, \cdots, X_t$ のどれについても偏微分可能で、偏微分係数は連続な非減少関数である。特に、S に関する偏微分係数は正で連続で非減少である。

$\boxed{\text{均一な平衡状態にある単純系のエネルギー}U\text{は} S, X_1, \cdots, X_t \text{の1次同次関数である。}}$

i.e. 例えば $X_1 = V$ のとき $\forall$ は V によらない。

エネルギー表示の基本関係式：$U = U(S, X_1, \cdots, X_t)$
エントロピー 〃 〃 ：$S = S(U, X_1, \cdots, X_t)$

4.6 略

第5章 示強変数

5.1 エントロピー表示の示強変数

$$\Pi_k(X_0, \cdots, X_k) \equiv \frac{\partial S(X_0, \cdots, X_t)}{\partial X_k}$$

$\boxed{l\text{次同次関数}f\text{の偏微分係数は}(l-1)\text{次同次関数}}$

i.e. $\Pi_k(X_0, \cdots, X_t)$ は0次同次関数

$$\therefore \underline{\Pi_k(\lambda X_0, \cdots, \lambda X_t) = \Pi_k(X_0, \cdots, X_t) \quad \forall \lambda > 0}$$

Π_k は示強変数であり、「X_k に共役なエントロピー表示の示強変数」と呼ばれる。

逆温度 $B \equiv \frac{\partial S}{\partial U}$

B は均一な平衡状態にある単純系では一意的に定まり、値は正で、U の関数としては連続で非増加

5.2 エネルギー表示の示強変数

$$P_k(X_0, \cdots, X_t) \equiv \frac{\partial U}{\partial X_k}$$

P_k は X_k に共役なエネルギー表示の示強変数

(絶対)温度 $T \equiv \frac{\partial U}{\partial S}$

Tは均一な平衡状態にある単純系では、一意的に定まり、値は正で、Sの関数としては連続で非減少

圧力 $P \equiv -P_V = -\frac{\partial U}{\partial V}$

化学ポテンシャル $\mu \equiv P_N = \frac{\partial U}{\partial N}$

5.3 わずかに異なる平衡状態の比較

5.3.1 エネルギー表示

$$dU \equiv \sum_{k=0}^{t} \frac{\partial U}{\partial X_k} dX_k = \sum_{k=0}^{t} P_k dX_k$$
$$(= TdS - PdV + \mu dN + \cdots)$$

5.3.2 エントロピー表示

$$dS \equiv \sum_{k=0}^{t} \frac{dS}{dX_k} dX_k = \sum_{k=0}^{t} \Pi_k X_k$$
$$(= BdU + \Pi_V dV + \Pi_N dN + \cdots)$$

5.3.3 P_k と Π_k の換算

$$dU = \sum_{k=0}^{t} P_k dX_k$$
$$= TdS + \sum_{k=1}^{t} P_k dX_k$$
$$\therefore dS = \frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{t} P_k dX_k$$

これと $dS = \sum_{k=0}^{t} \Pi_k dX_k$

$$= BdU + \sum_{k=1}^{t} \Pi_k dX_k$$ より

$$\frac{1}{T} dU - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{t} P_k dX_k = BdU + \sum_{k=1}^{t} \Pi_k dX_k$$
$$(B - \frac{1}{T}) dU + \sum_{k=1}^{t} (\Pi_k + \frac{1}{T} P_k) dX_k = 0$$

これは $dU = dX_0, dX_1, dX_2, \cdots, dX_t$ に対する恒等式なので

$$B - \frac{1}{T} = 0, \quad \Pi_k + \frac{1}{T} P_k = 0$$
$$\therefore \boxed{B = \frac{1}{T}, \quad \Pi_k = -\frac{P_k}{T}}$$