

目 次

§ 1 気体の分子運動論とエネルギー等分配則	1-17
1-1) 理想気体の分子運動	
1-2) 分子の平均二乗速度と理想気体の状態方程式	
1-3) 気体の分子運動におけるエネルギー等分配則	
1-4) エネルギー等分配則と単原子気体、多原子分子気体の熱容量	
1-5) 調和振動子の平均エネルギー	
1-6) 二原子分子の振動運動	
1-7) エネルギー等分配則と結晶の熱容量	
§ 2 マックスウェルの速度分布則	18-34
2-1) 二乗速度の重み付き平均値の重要性：統計力学のはじまり	
2-2) 統計力学の創始者：マックスウェルとボルツマン	
2-3) 「マックスウェルの悪魔」の逆説とボルツマンへの批判	
2-4) マックスウェルの速度分布則	
2-4-1) 速度分布関数は指数関数	
2-4-2) 速度分布関数とガウス積分	
§ 3 分子衝突と速度分布	35-47
3-1) 器壁と分子の衝突と分子同士の衝突	
3-2) 気体分子の数密度, 衝突回数, 平均自由行程	
3-3) 分子の二体衝突	
3-4) マックスウェルの速度分布則の実験的検証	
3-5) Zartman の分子速度測定方法とその後の検証	
§ 4 ボルツマン方程式と H 定理	48-79
4-1) 分子の弾性衝突再論	
4-1-1) 二体問題の実験室系と重心系	
4-1-2) 二体衝突の幾何学的条件：散乱断面積	
4-2) 分子の衝突数	
4-3) 個別衝突とその逆衝突の釣り合い条件	
4-4) 拡張した速度分布関数とボルツマン方程式	

- 4-4-1) 速度分布関数の拡張
- 4-4-2) ボルツマン方程式
- 4-4-3) 熱平衡にある気体における速度分布関数
- 4-5) ボルツマンの H 定理：平衡状態に至る不可逆過程の記述
- 4-6) ボルツマン方程式のその後

§ 5 熱力学の基本法則 80-98

- 5-1) 閉鎖系に対する熱力学の基本則
- 5-2) 閉鎖系準静的無限小過程に対する熱力学の基本式
- 5-3) 独立変数の組み合わせを変更する Legendre 変換
- 5-4) 開放系準静的無限小変化に対する熱力学の基本則
- 5-5) エントロピーと熱力学第三法則
- 5-6) 熱力学ポテンシャル

§ 6 量子状態（微視的状态）と先験的等確率の原理 99-149

- 6-1) 多粒子系の量子状態（微視的状态）を考える道筋
- 6-2) 固体結晶の量子状態
 - 6-2-1) 調和振動子の Schrödinger 方程式と量子状態
 - 6-2-2) N 個の振動子集合体での量子状態
 - 6-2-3) 等確率の原理と Boltzmann の関係式
 - 6-2-4) 結晶のエントロピーから求めるエネルギーと熱容量の理論式
 - 6-2-5) 小正準（ミクロカノニカル）分布と状態密度
 - 6-2-6) 小正準（ミクロカノニカル）分布のアンサンブル平均
 - 6-2-7) 巨視的結晶のエントロピー
- 6-3) 理想気体の量子状態
 - 6-3-1) 1 次元の“箱”の中の 1 個の自由粒子とその Schrödinger 方程式
 - 6-3-2) 一辺の長さ L の立方体の中の 1 個の粒子
 - 6-3-3) 立方体内に存在する 1 個の自由粒子の量子状態数と状態密度
 - 6-3-4) 立方体中にある N 個の自由粒子の量子状態数とエントロピー
 - 6-3-5) Sackur-Tetrode の式と熱的ドブロイ波長
 - 6-3-6) 理想気体のエントロピーから導かれる熱力学量

§ 7 正準 (カノニカル) 分布	150-178
7-1) 熱浴と熱平衡にある小さな系 : 正準 (カノニカル) 分布	
7-2) 正準分布と分配関数	
7-3) 縮退した 2 準位系の分配関数	
7-4) 状態密度と分配関数の関係	
7-5) 正準 (カノニカル) 分布を用いた議論	
7-5-1) 熱浴と平衡にある 1 次元調和振動子	
7-5-2) 熱浴と平衡にある 1 個の理想気体粒子	
7-5-3) 正準分布(Boltzmann 分布)としての大気圧の鉛直分布	
7-5-4) 理想的な常磁性とキューリーの法則	
§ 8 正準分布の分配関数と熱力学関数	179-212
8-1) 分配関数の温度微分と内部エネルギー	
8-2) 正準分布での「小さな系」のエネルギーの揺らぎ	
8-3) 正準分布とヘルムホルツ(Helmholtz)の自由エネルギー	
8-4) 「小さな系」の圧力と化学ポテンシャル	
8-5) 熱力学と統計力学は「コインの表裏の関係」にあるが	
8-5-1) 議論の中間総括と「弱い結合系」	
8-5-2) 「弱い結合系」のエントロピーと熱的平衡状態	
8-5-3) 統計力学での温度と熱力学の第 0 法則と第 2 法則	
§ 9 拡張された正準 (カノニカル) 分布	213-247
9-1) 圧力浴も兼ねた熱浴 : T - p カノニカル分布	
9-2) 「粒子浴も兼ねた熱浴」 : T - μ カノニカル分布 (大正準分布)	
9-3) 大正準分布の分配関数に対応する熱力学関数	
9-4) 大正準分布でのエネルギーと粒子数の「揺らぎ」	
§ 10 原子・分子の内部自由度	248-295
10-1) N 粒子系単原子理想気体に対する正準分布分配関数	
10-2) 単原子及び分子の内部自由度	
10-2-1) 内部自由度をもつ単原子理想気体	
10-2-2) 粒子の統計性 : フェルミ分布, ボーズ分布, ボルツマン分布	

10-2-3)	分子と単原子の内部自由度とその分配関数	
10-2-4)	内部自由度の熱力学量への寄与	
10-2-5)	単原子（イオン）の電子状態と内部自由度	
10-3)	原子分光学で記述される原子（イオン）の電子状態	
10-3-1)	「1中心1電子系」から「1中心多電子系」へ	
10-3-2)	電子配置とLS結合	
10-3-3)	多重項分裂の具体例：3価希土類元素イオンの場合	
10-4)	分子の振動と回転運動に対する分配関数	
§ 11	空洞輻射に対する Planck 分布式	296-314
11-1)	空洞輻射とその輻射エネルギー密度の分布関数	
11-2)	輻射エネルギー密度の分布関数 $u(\nu, T)$ に関する注意	
11-3)	Stefan-Boltzmann 則, Wien の変位則から Planck の分布式へ	
11-4)	古典論の破綻を回避する道	
11-5)	“飛び飛び” のエネルギー値：量子論の始まり	
11-6)	Einstein による Planck 分布式の導出：自然遷移と誘導遷移	
11-7)	原子の発光と吸光現象を用いた元素分析	
§ 12	固体結晶の熱容量と Debye モデル	315-336
12-1)	固体結晶における振動数分布と Debye モデル	
12-2)	Debye モデルによる固体の内部エネルギーと熱容量	
12-3)	化合物結晶にも適用できる Debye モデル	
12-4)	Debye モデルによる結晶固体の分配関数	
12-5)	結晶のエントロピー・データから推定する Debye 温度	
§ 13	化学反応とその平衡	337-447
13-1)	様々な化学反応：相と化学種の多様性	
13-2)	化学反応の平衡条件と化学ポテンシャル	
13-3)	「部分モル量」としての化学ポテンシャル	
13-3-1)	部分モル量とモル量	
13-3-2)	ギブス・デューム (Gibbs-Duhem) の関係式	
13-3-3)	同次関数に対する Euler の定理	

- 13-3-4) 化学ポテンシャルの温度，圧力による変化
- 13-4) 相平衡と Gibbs の相律
- 13-5) 純物質の相転移と相平衡
- 13-6) 化学ポテンシャルの関数形
- 13-7) ガス化学種の対する化学ポテンシャル
- 13-8) 理想希薄溶液基準を用いる化学ポテンシャル
- 13-9) 水溶液中の個別イオンの熱力学量と Nernst の水素イオン規約
- 13-10) 個別の溶存イオンの標準生成部分モル量
 - 13-10-1) 溶存イオンの標準生成部分モルエンタルピー
 - 13-10-2) 溶存イオンの標準生成部分モル Gibbs 自由エネルギー
 - 13-10-3) 溶存イオンの標準生成部分モルエントロピー $\Delta\bar{S}_f^0$ と標準部分モルエントロピー \bar{S}^0
 - 13-10-4) $\bar{S}^0(H^+,aq) = 0$ の規約は水素イオン規約と矛盾しないか？
 - 13-10-5) 個別イオンの熱力学データなどを利用する例題
- 13-11) 分配関数から考える理想気体の混合と Gibbs の補正因子
- 13-12) 分配関数から考える理想混合気体での化学ポテンシャル
- 13-13) 容量濃度表示の化学ポテンシャル
- 13-14) 反応系・生成系の化学種に対するエネルギー基準の統一
- 13-15) 渦巻き型周期表：化学元素は量子論的実在物

§ 14 フェルミ分布およびボーズ分布 448-466

- 14-1) 量子状態の粒子数表示と正準分配関数
- 14-2) 量子理想気体に対する大正準分配関数
- 14-3) 準位 ϵ_r の平均占有粒子数 \bar{n}_r
- 14-4) 粒子占有数と熱的ドブロイ波長から考えるボルツマン統計

§ 15 フェルミ分布とボーズ分布の応用 447-492

- 15-1) 絶対0度におけるフェルミ分布
- 15-2) 温度条件が $0 < T \ll T_f$ である時のフェルミ分布
- 15-3) 理想フェルミ気体のエネルギー，圧力，熱容量
- 15-4) 金属からの熱電子の放出
- 15-5) 絶対零度での理想ボーズ気体：ボーズ・アインシュタイン凝縮

15-6) ボーズ・アインシュタイン凝縮の温度	
15-7) 極低温における ^4He の挙動	
§16 光子気体とプランクの空洞輻射公式	493-517
16-1) 光子の気体	
16-2) ボーズ分布から得られる空洞輻射エネルギー密度	
16-3) 光子気体と輻射密度公式：Wein の変位則と Stefan-Boltzmann 則	
16-4) 光子気体の大正準分配関数と熱力学量	
16-5) 光子の総数 N が保存されない意味	
16-6) Bose という名の二人のインド人物理学者	
16-7) Bose の自問の言葉	
§ 17 非理想溶液と格子模型	518-555
17-1) 液体混合物と固溶体の理想溶液	
17-2) 格子模型から考える混合溶液	
17-2-1) 混合による配置エントロピー変化	
17-2-2) 混合による結合エネルギー変化	
17-3) 正則溶液	
17-4) モル量表現への変換	
17-5) 不混和による相分離現象と正則溶液	
17-6) 相平衡図における二相分離とスピノーダル曲線	
17-7) 不混和現象と化学ポテンシャル	
17-7-1) 共通接線の存在	
17-7-2) 正則溶液の不混和領域曲線とスピノーダル曲線	
付録 1. ガウス積分の公式	556-558
付録 2. 多重積分の変数変換と函数行列式 (Jacobi の行列式)	559-565
付録 3. 確率と統計分布の議論に関する数学的事項	566-580
3-1) 順列と組み合わせ	
3-2) 平均値と標準偏差	
3-3) 二項分布	
3-4) スターリングの近似式	

3-5) 正規分布(ガウス分布)	
3-6) 正規分布(ガウス分布)による極大値ピークの近似	
付録 4. ガンマ関数と一般次元における球の体積	581-584
付録 5. 磁気双極子モーメントと磁性物質	585-595
付録 6. Lagrange の未定乗数法	596-599
付録 7. ラプラス変換と合成定理	600-604
付録 8. 平面波, 波数ベクトル, 周期的境界条件	605-614
付録 9. 総和の制限付き多重和と制限無し多重和	615-616
付録 10. 理想フェルミ気体の化学ポテンシャルとエネルギーの 温度依存性	617-624
付録 11. 真空電磁場ベクトル・ポテンシャルの平面波展開	625-644
文 献	645-649