

## 例題 1B (状態方程式)

---

状態方程式とは何か、説明せよ。例を複数挙げて、その内容を説明せよ。

---

(解答例)

状態方程式：

熱平衡状態に応じて値がきまる状態量は、一般に独立ではなく、その間には、系の物質的な性質を反映した関係式が成り立つ。この関係式を状態方程式という。

例：

1. 理想気体:

$$p(T, V, N) = \frac{NRT}{V}$$

2. van der Waals 気体:

$$p(T, V, N) = \frac{NRT}{(V - Nb)} - a \left( \frac{N}{V} \right)^2$$

3. 混合理想気体:

$$p(T, V, N_1, N_2) = \frac{(N_1 + N_2)}{V} RT$$

4. バネ, ゴム:

$$X_{\text{バネ}} = k(T)(l - l_0(T)) \tag{1}$$

$$X_{\text{ゴム}} = a(l)T \tag{2}$$

一定の長さに引きのばされたバネやゴムひもの張力は、一般に、バネやゴムひもの長さ  $l$  と温度  $T$  に依存してきまる。

フックの法則に従うバネでは、張力はバネの自然長からの伸びに比例し、比例係数や自然長は温度に依存してきまる。これより、温度  $T$  の室内で、長さ  $l$  に引きのばされたバネの張力  $X$  は、バネの自然長を  $l_0(T)$ 、バネ定数を  $k(T)$  とすれば、式 (1) であたえられる。

ゴムひもの張力  $X$  は、常温では、温度  $T$  に比例して大きくなることが知られている。比例係数はゴムひもの長さに依存してきまる。これより、温度  $T$  の室内で、長さ  $l$  に引きのばされたゴムひもの張力  $X$  は、式 (2) であたえられる。

バネやゴムひもの熱平衡状態を記述する状態量としては、温度  $T$ 、長さ  $l$ 、張力  $X$  をとることができる。長さ  $l$  は気体の体積  $V$  に対応し、張力  $X$  は気体の圧力の逆符号  $-p$  に対応する。このとき、式 (1)、(2) はそれぞれ、バネ、ゴムひもの状態方程式とみなすことができる。

## 5. 希薄溶液

$$p_{\text{溶液}} - p_{\text{溶媒}} = \Pi \quad (3)$$

$$\Pi = \frac{n}{V} RT \quad (4)$$

ビーカー内を半透膜で仕切って、片方には希薄溶液を、もう片方には溶媒のみを入れ、密閉する。希薄溶液は、一種類の溶質と溶媒からなり、溶質は半透膜を透過しないものとする。はじめ、溶媒は半透膜を透過して溶液側に拡散していく。この現象を浸透という。熱平衡状態に達すると、溶液側と溶媒側で、圧力に差が生じる。この圧力差  $\Pi$  を浸透圧とよぶ。

希薄溶液においては、浸透圧は溶液の絶対温度  $T$  とモル濃度  $n/V$  に比例する。比例係数は溶媒や溶質の種類によらず、気体定数  $R$  と同じになる。体積  $V$  の溶液に、 $n$  mol の溶質が溶けているとき、浸透圧  $\Pi$  は式 (4) で与えられる。この関係式をファン・ホッフの法則という。

## 6. 常磁性体

$$M = \frac{C}{T} H \quad (5)$$

アルミニウムの釘は、磁石に近づけても、磁石に引きつけられることはないが、磁場の作用によって、わずかな磁気モーメントを持つようになる。このとき釘のもつ単位体積当たりの磁気モーメントを磁化  $M$  という。磁石の磁場  $H$  が十分小さいとき、アルミニウムの釘には、磁場  $H$  と同じ向きに、磁場  $H$  の大きさに比例する磁化  $M$  が生じる。比例係数は磁化率といい、 $\chi_m$  と表す。すなわち、次の関係式が成り立つ。

$$M = \chi_m H \quad (\chi_m > 0) \quad (6)$$

このような磁氣的性質を示す物質を常磁性体という。(磁化率  $\chi_m$  が負になるものは、反磁性体という。)

多くの常磁性体の磁化率  $\chi_m$  は温度  $T$  に依存する。室温では、磁化率  $\chi_m$  は温度に反比例する。

$$\chi_m(T) = \frac{C}{T} \quad (7)$$

ここで、 $C$  は正の定数である。この関係をキュリーの法則という。このとき、常磁性体の状態方程式は、式 (5) のように表すことができる。一方、金属常磁性体の磁化率は、通常、ほとんど温度に依存しない。

## 7. 光子気体 (空洞放射, 黒体放射)

$$p = \frac{1}{3}aT^4 \quad (8)$$

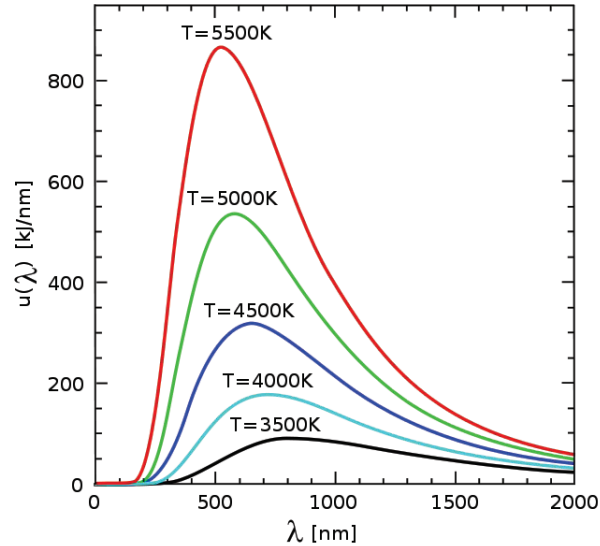
電磁波を完全に反射する内壁をもつ箱の中に、温度  $T$  に保たれた金属片を放置すると、箱の内部の電磁場は金属片とエネルギーを交換して、やがて、熱平衡状態に達する。このとき、箱の内部の電磁場の状態は、いろいろな振動数をもつ光子からなっているとみなすことができるため、このような電磁場の状態を光子気体とよぶ。光子気体 (電磁場) の圧力は、温度の 4 乗に比例することが知られており、式 (8) で与えられる。ここで、 $a = 7.57 \times 10^{-16} \text{ J m}^{-3} \text{ K}^{-4}$  である。定数  $a$  は光速  $c$ 、プランク定数  $h$ 、および、ボルツマン定数  $k_B$  によって、 $a = \frac{8\pi^5 k_B^4}{15h^3 c^3}$  と表される。

熱平衡状態にある光子気体 (空洞放射, 黒体放射) では、単位体積あたりのエネルギー密度の、振動数についての分布は絶対温度によって決まっている。これをプランク分布という:

$$u(\nu, T)d\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{e^{h\nu/k_B T} - 1} d\nu \quad (9)$$

または、

$$\tilde{u}(\lambda, T)d\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} d\lambda \quad (10)$$

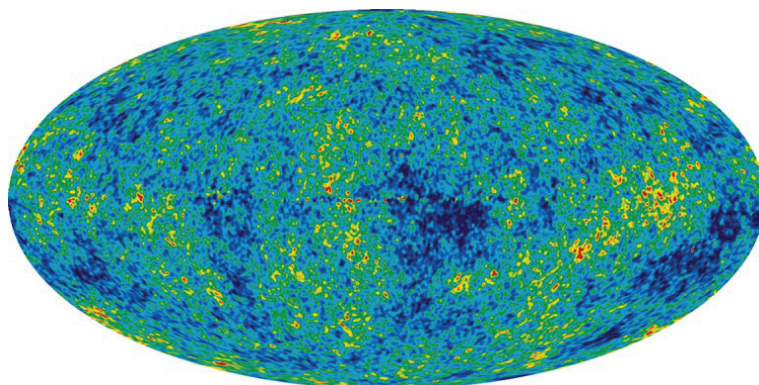


これらの結果は量子力学的効果を考慮した統計力学によって得られる。定数  $a$  とステファン・ボルツマン定数  $\sigma$  との関係は、 $a = \frac{4}{c}\sigma$  である。

(参考) 宇宙のマイクロ波背景放射 (cosmic microwave background radiation; CMB)

天球上の全方向からほぼ等方的に観測されるマイクロ波は、そのスペクトルが 2.725K の黒体放射に極めてよく一致している。これは、宇宙のマイクロ波背景放射 (cosmic microwave background radiation; CMB) と呼ばれている。

下図は、WMAP によって観測された宇宙マイクロ波背景放射の温度ゆらぎ。ゆらぎのスケールは  $10^{-5}$  程度である。



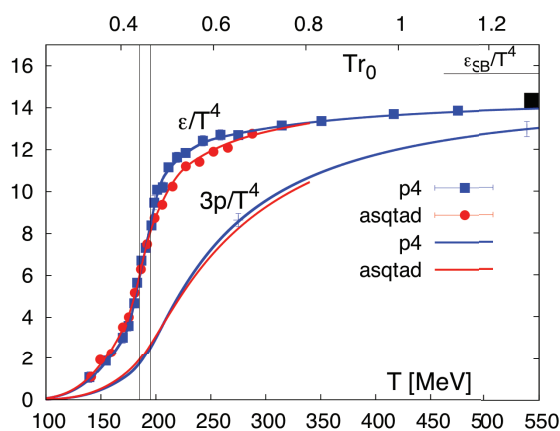
参考文献： 松原隆彦「宇宙論入門」

<http://tmcocosmos.org/cosmology/cosmology-web/node1.html>

## 8. クォーク・グルーオンプラズマ [量子色力学 (QCD) ]

陽子の中には、クォークと呼ばれる素粒子がグルーオンによって誘起される引力によって閉じ込められている。非常に高温の状態では、閉じ込められていたクォークが解放されて、グルーオンと共にプラズマ状態になると考えられている。このクォーク・グルーオンプラズマは光子気体とよく似た状態方程式をもつと予想されている。

下図は、スーパーコンピュータによるシミュレーションによって得られたクォーク・グルーオンプラズマの状態方程式の理論的予想。



<http://arxiv.org/abs/1104.0267>