

## 10.2 光子気体

この授業では、理想気体は特殊な流体であった。一つには、ボイル・シャルルの法則から温度を定義するのに用い、また、カルノー効率を求めるときにも理想気体の性質を用いた。熱力学を構成する上で欠かせない材料である、という意味で特殊である。もう一つの観点は、厳密に式として熱力学量が与えられる例である、という点である。そのような例は決して多くない。

ここからは、理想気体以外の流体で、熱力学量の式が与えられる例について扱う。そのような例が他にもあるので、それを示すことは意味があることであるし、今まで学んできた熱力学が応用できるか確かめることができる、という意味もある。ここでは、光子気体を扱う。

光子気体の意味は電磁気学や量子力学を学んでいない学生の皆さんにとっては、極めてイメージしにくいものであると予想される。ここでは、単に、理想気体の分子の代わりに、エネルギーや運動量をやり取りする光の粒（これを光子という）が空間内を光速で運動していることをイメージしてもらいたい。

また、光子気体について、ヘルムホルツの自由エネルギー  $F(T, V)$  が次式で与えられることを（天下一的に）既知とする。

$$F(T, V) = -\frac{8\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^4 \quad (10.1)$$

ここで、 $k_B$  はボルツマン定数、 $h$  はプランク定数、 $c$  は光速である。

ヘルムホルツの自由エネルギー  $F(T, V)$  は、完全な熱力学関数であるので、これを用いてあらゆる熱力学量を求めることができる。

圧力

光には圧力  $P(T, V)$  がある。これを求めることができる。

$$\begin{aligned} P(T, V) &= -\frac{\partial F}{\partial V} \\ &= \frac{8\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} T^4 \end{aligned}$$

エントロピー

$$\begin{aligned} S(T, V) &= -\frac{\partial F}{\partial T} \\ &= \frac{32\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^3 \end{aligned}$$

内部エネルギー

$$\begin{aligned} U(T, V) &= F(T, V) + TS(T, V) \\ &= -\frac{8\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^4 + T \times \frac{32\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^3 \\ &= \frac{24\pi^5 k_B^4}{45c^3 h^3} VT^4 \\ &= \frac{8\pi^5 k_B^4}{15c^3 h^3} VT^4 \end{aligned}$$

これらの量の解釈については、どこかで学ぶかもしれない。例えば、エントロピーの式に着目しよう。宇宙全体が光子だけが満ち溢れた流体であると考えたとき、断熱膨張 ( $S = \text{一定}$  で  $V$  が増加) すると、温度が低下する。これは宇宙背景放射（宇宙のあらゆる方向から、3[K] の温度に対応する放射が観測されること）と関係がある。

また、内部エネルギー  $U$  が温度の 4 乗に比例する。これは、シュテファン・ボルツマンの法則と関係がある。

## 10.3 ファンデルワールス気体

理想気体に対して、実在する気体のことを実在気体という。実在気体をモデル化して、数式で表せるようにする試みがファンデルワールスによって行われた。そこで、このモデル化された気体は、ファンデルワールス気体と呼ばれている。ファンデルワールス気体の状態方程式は次のようになる。

$$P(T, V) = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (10.2)$$

ここで、 $a, b$  は、気体の種類に応じて決まる定数である。それ以外の変数は理想気体と同じ文字を用いている。

### 10.3.1 ファンデルワールス気体の圧縮率因子

ファンデルワールス気体の状態方程式の解釈をするために、少し工夫をしよう。高校の化学の教科書で現れる圧縮率因子を用いて議論する。圧縮率因子は次のように定義される量である。

$$Z(P, T, V) \equiv \frac{PV}{NRT} \quad (10.3)$$

理想気体では、 $PV = NRT$  であるので、圧縮率因子は常に 1 である。圧縮率因子は理想気体からのずれを表す指標と考えて良い。

さて、式 (10.3) の  $P$  に、式 (10.2) を代入する。 $P$  が、 $T, V$  の関数なので、 $Z$  も  $T, V$  の関数となる<sup>1</sup>。

$$Z(T, V) = \frac{P(T, V)}{\left(\frac{NRT}{V}\right)} \quad (10.4)$$

$$= \frac{\frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2}}{\left(\frac{NRT}{V}\right)} = \frac{V}{V - bN} - \frac{aN}{V} \frac{1}{RT} \quad (10.5)$$

この式を解釈してみよう。まず、(10.4) のように書いたのはなぜか。分数の分子は実際の圧力であり、分母は理想気体であるときの圧力である。 $Z$  は、同じ  $T, V$  で、理想気体に比べて実在気体はどれだけ圧力が高いか、という指標であると言える。

これを念頭に置きながら、式 (10.5) を見る。はじめに、 $a = 0$  とする。すると、 $b$  に関する次の項が残る。実は、 $b$  は、分子自身の体積の指標として導入された。気体分子にも大きさがある。そこで、気体分子が運動できる体積は、分子自身の大きさの分を差し引かなければならない。 $V - bN$  は、それを表している。

これを念頭に、圧力の比率である圧縮率因子を見てみる。

$$Z(T, V) = \frac{V}{V - bN} > 1$$

となる。分子の体積の分だけ、気体としての実効的な体積が減っているので、実効的な体積が小さいために圧力が高くなると解釈できる。温度が高かったり、圧力が低かったりして、同じ分子数に対して体積が大きい場合には、この効果は無視でき、理想気体に近づくと理解できる。

次に、 $b = 0$  とし、分子の体積を無視できるとする。すると、 $a$  についての次の項が残る。実は  $a$  は分子間力の指標である。条件が整えば、気体だったものが液体や固体になるのは、分子は互いに引き合うからである。その効果を表している。通常、 $a$  が正の値であるので、

$$Z(T, V) = 1 - \frac{aN}{V} \frac{1}{RT} < 1$$

となる。分子間力が作用すると、分子が互いに引き合うために、壁に与える運動量が減り、壁を押し力が弱まって圧力が減ると解釈できる。

ちなみに、 $aN/V$  は、分子間力によるポテンシャルエネルギーのようなものである。一方、統計力学では、 $RT$  は分子の運動エネルギーと関係があることを学ぶ。すると、上式第 2 項は、これらのエネルギーの比率と考えることができる。

ポテンシャルエネルギーは、 $N/V$  (分子の密度, 分子の間隔の関数) で決まるので、温度変化しない。一方、運動エネルギーは温度に応じて大きくなる。そこで、温度が高ければ、分子間のポテンシャルエネルギーは、運動エネルギーに対して無視できるようになり、高温極限では、理想気体に近づくと理解できる。

<sup>1</sup>高校の教科書では、体積の比率として考えているようだ。しかし、圧力の方が解釈が容易だ。



課題：グラフを作成することで理解するファンデルワールス気体の状態方程式

ファンデルワールス気体の状態方程式では、圧力が温度や体積にどのように依存しているのだろうか。グラフで表してみよう。ただし、次のような条件で考えること。

- 物質の種類：メタン
- 物質質量：1[mol]
- 温度：170, 190, 210, 230, 270[K]
- 体積： $0.5 \times 10^{-4} \sim 3.0 \times 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]}$  の  $0.05 \times 10^{-4} \text{ [m}^3\text{]}$  ごと

圧力は、 $5 \times 10^7 \text{ [Pa]} = 5 \times 10^5 \text{ [hPa]}$  (だいたい 500 気圧) までの範囲で描くようにしなさい。作図方法についても記述すること。

参考：ファンデルワールスの状態方程式の  $a, b$  の値

気体	a (単位は $[\text{m}^6 \cdot \text{Pa}/\text{mol}^2]$ )	b (単位は $10^{-6} \text{ [m}^3/\text{mol}]$ )
メタン	0.2283	42.8
アンモニア	0.4225	37.1
水	0.5536	30.5
二酸化炭素	0.3640	42.7
水素	0.02476	26.6
窒素	0.1408	39.1
酸素	0.1378	31.8
ヘリウム	0.003457	23.7
アルゴン	0.1355	32.0

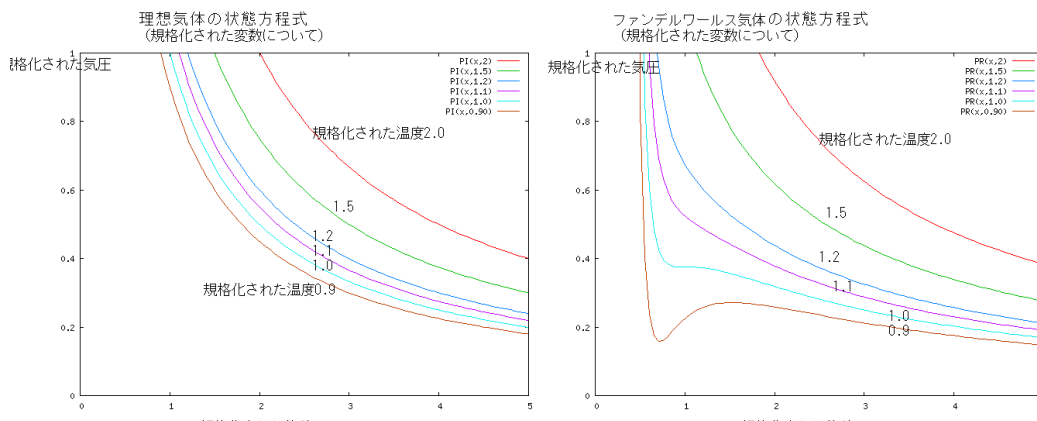


課題：微分法を使って理解するファンデルワールス気体の状態方程式

理想気体では、温度が一定の場合、 $P$  は、 $V$  が大きくなると小さくなる。つまり、単調減少である。しかし、ファンデルワールス気体では、基本的には、 $P$  は  $V$  の減少関数であるが、 $V$  が増加するのに伴って、 $P$  も増加する領域がある可能性がある。これを調べたい。

状態方程式  $P(T, V)$  を、 $V$  について微分した微分係数がゼロである条件と、それをさらに  $V$  について微分した 2 次の微分係数がゼロである条件を連立させて、それらの条件を満たす温度、体積、圧力を  $a, b$  を用いて表しなさい。

上の結果に基づいて、二酸化炭素の場合のファンデルワールス気体の状態方程式の特徴がわかるようなグラフを作成しなさい。



### 10.3.2 ファンデルワールス気体の熱力学

ファンデルワールス気体についてのある程度の理解ができたところで、ファンデルワールス気体の熱力学を構成することを考える。もちろん、完全な熱力学関数のどれかがわかれば、全ての熱力学関数が求められる。しかし、完全な熱力学関数は一般にエネルギーに関する量であり、エネルギーは、一般的には直接測定できる量ではないので、いきなり完全な熱力学関数を求めることはできない。光子気体の場合にはあまり下りで完全な熱力学関数を与えたが、これも、いきなり求めるわけではない。理想気体の場合もそうであった。

ここでは、理想気体の手順にならって、ファンデルワールス気体の熱力学を構成していく。出発点は次の2つである。

- 状態方程式  $P(T, V)$

$$P(T, V) = \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \quad (10.6)$$

- 熱容量  $C(T, V)$

$$C(T, V) = cNR \quad (10.7)$$

理想気体と同様の順番で計算を行う。

#### 1. 内部エネルギー $U(T, V)$

この部分の計算は、理想気体と異なり、丁寧に行う必要がある。

まず、熱容量の定義から次式を得る。

$$\begin{aligned} C(T, V) &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= cNR \end{aligned}$$

次に、式 (7.23) を参照しよう。(この方程式は、エネルギー方程式と呼ばれている。) これをファンデルワールス気体に当てはめる。

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= -P + T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \\ &= -\frac{NRT}{V - bN} + \frac{aN^2}{V^2} + T \frac{NR}{V - bN} \\ &= \frac{aN^2}{V^2} \end{aligned}$$

これから、 $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = cNR$ ,  $\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{aN^2}{V^2}$  となるような  $U(T, V)$  を求めればよい。前者から、 $U(T, V) = cNRT + (V \text{ だけの関数})$  となればよく、後者を見比べると(積分定数はゼロとして)

$$U(T, V) = cNRT - \frac{aN^2}{V} \quad (10.8)$$

となる。

#### 2. 熱容量 $C(T, V)$

ここでは既に  $C(T, V) = cNR$  であるとした。

#### 3. 断熱曲線

5.4 節を振り返ってみる。断熱準静的過程のとき、体積  $V$  が変化することに伴って、温度  $T$  がどのような値になるかを示すのが断熱曲線である。

$Q = 0$  であるので、 $\Delta U = W = -P\Delta V$  である。また、上で内部エネルギーが与えられたので  $\Delta U = cNR\Delta T + \frac{aN^2}{V^2}\Delta V$  であることがわかる。これらから、 $\Delta T, \Delta V$  の間に次の関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned} cNR\Delta T + \frac{aN^2}{V^2}\Delta V &= -\left( \frac{NRT}{V - bN} - \frac{aN^2}{V^2} \right) \Delta V \\ cNR\Delta T &= -\left( \frac{NRT}{V - bN} \right) \Delta V \\ \frac{1}{T}\Delta T &= -\frac{1}{V - bN}\Delta V \\ c \log T &= -\log V - bN + C \\ T^c(V - bN) &= e^C \quad (\text{一定}) \end{aligned}$$

こうして得られた断熱曲線のうち、基準になるものを  $V_*(T)$  とおく。

#### 4. エントロピー $S(T, V)$

エントロピーの定義から、等温準静的過程で、 $\Delta S(T, V) = \frac{Q_{11}}{T}$  である。内部エネルギーの式 (10.8) を見ると、温度一定の準静的過程では、内部エネルギーの変化  $\Delta U$  はゼロにならない。体積変化による分も考える必要がある。基準の体積を  $V_*$  とし、考える体積を  $V$  とすると、 $Q_{11}$  は次のようになる。

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \Delta U - W_{11} \\ &= -\frac{aN^2}{V} + \frac{aN^2}{V_*} + \int_{V_*}^V PdV \\ &= -\frac{aN^2}{V} + \frac{aN^2}{V_*} + \int_{V_*}^V \frac{NRT}{V-bN} - \frac{aN^2}{V^2} dV \\ &= -\frac{aN^2}{V} + \frac{aN^2}{V_*} + NRT \int_{V_*}^V \frac{1}{V-bN} dV - aN^2 \int_{V_*}^V \frac{1}{V^2} dV \\ &= NRT(\log(V-bN) - \log(V_*(T)-bN)) \\ &= NRT \log \frac{V-bN}{V_*(T)-bN} \end{aligned}$$

これらから、 $\Delta S = NR \log \frac{V-bN}{V_*(T)-bN}$  が成り立つ。断熱曲線の式から、 $T^c V_*(T) = a_v N$  (一定) とすると、

$$\begin{aligned} \Delta S(T, V) &= NR \log \frac{T^c(V-bN)}{a_v N} \\ &= NR \log \frac{T^c(V-bN)}{N} - NR \log a_v \end{aligned} \quad (10.9)$$

$$S(T, V) = a_w N + NR \log \frac{T^c(V-bN)}{N} \quad (10.10)$$

と書き表される。

#### 5. 内部エネルギー $U(S, V)$



課題：ファンデルワールス気体の  $U(S, V)$

ファンデルワールス気体の  $U(S, V)$  を求め、 $(\frac{\partial U}{\partial S})_V = T(S, V)$ 、 $(\frac{\partial U}{\partial V})_S = -P(S, V)$  であることを示せ。

#### 6. 自由エネルギー $F(T, V)$



課題：ファンデルワールス気体の  $F(T, V)$

ファンデルワールス気体の  $F(T, V)$  を求め、 $(\frac{\partial F}{\partial T})_V = -S(T, V)$ 、 $(\frac{\partial F}{\partial V})_T = -P(T, V)$  であることを示せ。