



小島 英夫 (静岡大学) 訳

Japanese translation rights arranged with VAAP through
Japan Soviet Copyright Center, Tokyo.

1. 実在気体とその方程式 A.S. シュティンベルク (1988, No. 11, 12, pp. 52~54)

I.S. ニキチンの有名な詩“朝”に、次のような美しい句がある：

……静けさ——あたりには人影もない。
わずかに露の降りた小径が続く。
茂みが肩に触れる——突然
あなたの顔に銀色の露が梢から降りかかる。

こういう場景は、誰にとってもなじみのものなので、ふつう問題は何も起らない。ところが、問題があるのだ。

朝になると、露はどこからやってくるのか？ 誰にとっても、それは秘密ではない。——それは夜の冷却で、空気中にいつも存在する水の蒸気からつくられる。しかしそれでは、大気的主要な成分をなしている酸素や窒素は、なぜ露の形をとらないのか？ また一般に、どんな気体でも液体になるのか？ もしそうだとすると、どのような条件の下で？

これは非常に単純な問いであるが、それはまた十分に微妙な問題でもある。例えば、次のような点である。もし水蒸気を理想気体と考えると、それが、同じ分子からできた液体——水——という“新しい形をとる”ことを、どのように説明できるか？ 理想気体では、分子の相互作用は、分子間の非常に稀な衝突のときにだけ起るのに、液体中ではその相互作用が、文字通り一歩ごとに起る：事実上、液体が圧縮できないこと、その表面張力など。さらに、理想気体モデルでは、水蒸気、窒素、酸素および他の気体は、まったく“同じ顔”をしているのに、それでも朝露は水蒸気だ

けからできる。なぜだろう？ これらすべての例は、気体の液体への転移を説明するためには、まったく別の気体モデルを“用意”しなければならないことを示している。

よく知られているように、理想気体モデルは、次のような場合に適用できる：まず、高温で無秩序な(ランダムな)熱運動が強く、分子は互いに他の分子を意識せずに動きまわっている詩である。つぎに、密度が小さくて、分子間の距離が大きく、分子は互いに他の分子を“感じる”ことがない時である。気体を冷却するか、あるいは圧縮すると、分子の相互作用の効果はより大きくなり、そして遂に気体が液体に転移できるようになる。だから、気体から液体に“橋をかける”には、気体の中にすでに分子の相互作用が存在していなければならない。これに対応するモデルは**実在気体**と呼ばれる。実在気体の状態方程式は、メンデレーエフ・クラペイロンの公式(ボイル・シャルルの公式)に、分子の相互作用による補正を導入することによって、極めて簡単に求められる。

もし、分子間の距離が小さいと、分子はさかんに相互の衝突をくり返す(そのために、例えば液体を圧縮するのは困難である)。これは、分子を固有の体積を持ったビリヤードの球の形にしてみると、容易に理解できる。したがって、第一の補正は分子の寸法によるものである。

理想気体の方程式によれば、体積 V は圧力 p にたいし、次の法則に従った依存性をもつ：

$$V = \nu RT / p$$

ここで T は絶対温度、 R は普遍気体定数、 ν は

気体のモル数である。この式によれば、圧力が非常に大きいとき、体積は減少してゼロになることがわかる。しかし、ビリヤードの球は、ある最小の体積までしか圧縮できず、それは分子の数に比例する。それゆえ、次のように書ける：

$$V = \nu RT / p + \nu b$$

ここで b は定数であり、考えている気体 1 モルを構成する、すべての“硬い”分子の体積の和を決定する(より正確な計算によれば、定数 b は分子の体積の 4 倍に等しい)。すると圧力を増したときにも、1 モルの気体の体積は、 b より小さくはならない。

われわれは未だ、分子間相互作用のすべての結果を、考慮してはいない。ビリヤードの球が大きな塊になることがないのと同様に、気体分子もそれらが互いに引き合わない限り(硬い球の直径より大きな距離で)、集積して高密度の液体を“形成する”ことはない。引力があると、飛び交う分子の運動を妨害し、気体が容器の壁に与える圧力を引力がない場合よりも減少させる。圧力のこの減少を Δp と書こう。すると、次の式を得る：

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \Delta p$$

気体分子が衝突したときに、壁から与えられる運動量の(相互作用のない場合に対する)変化を考えて、 Δp を計算する。壁に向かって飛んでいく分子には、残りの気体分子からの引力が容器の内部に向ってはたらき、そのために速度は減少する。この力は、第 1 近似で、気体の密度に比例する(非常に稀薄な気体では、一般にこの力は消滅する)。大まかには、1 個の分子が衝突したときに壁から受ける運動量の変化も、密度に比例すると考えてよい。しかし、単位時間に壁と衝突する平均の分子数も密度に比例する。それゆえ、圧力の減少 Δp は容器の体積 V の 2 乗に反比例する：

$$\Delta p = av^2 / V^2$$

ここで a は考えている気体によって決まる定数である。

最終的に、実在気体の状態方程式は、次の形になる：

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{av^2}{V^2}$$

または、ふつう使われる形に直して、

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - \nu b) = \nu RT$$

これが有名なファン・デル・ワールスの方程式で、1873年に、彼の論文“気体状態と液体状態の連続性について”で初めて発表された(彼は1910年にノーベル賞をうけた。彼と彼の方程式については、本号の次の論文を参照して下さい)。

ファン・デル・ワールスの理論においては、すべての気体が、実験的に決められる定数 a と b とで特徴づけられる。いくつかの気体にたいして、その値を表 1 に示した。

表 1

物質	$a, \text{N} \cdot \text{m}^4 \cdot \text{mol}^{-2}$	$b, \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
水 H_2O	0.5464	$0.305 \cdot 10^{-4}$
窒素 N_2	0.1390	$0.391 \cdot 10^{-4}$
酸素 O_2	0.1370	$0.318 \cdot 10^{-4}$
水素 H_2	0.0244	$0.266 \cdot 10^{-4}$

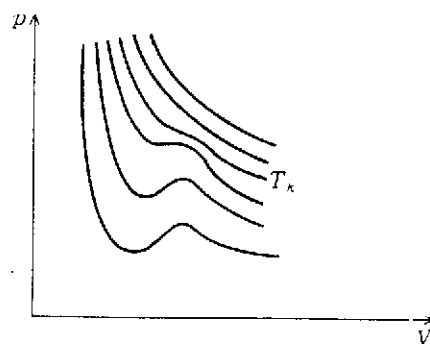


図 1

しかし、理論の主要な成果は他にある。種々の温度に対する、ファン・デル・ワールスの等温曲線を描こう(図 1)。高温におけるこの等温曲線は、ボイル・マリオット(ボイル・シャルル)の等温曲線とあまり変わらない。温度が下がると差はしだいに大きくなる；最後に、ある温度で圧力の体積依存性 $p(V)$ は単調でなくなる。有名な“ファン・デル・ワールスのループ”を描き、圧力の増加が体積の増加を生ずる現象が起る。このようなことは、明らかに起り得ない。ループの出現は、実在気体の状態方程式が、もはや現実の状況を正しく記述していないことを意味する。それは、気体が液体への転移をはじめた丁度その時に起る(実際には、実験的な等温曲線には、ループ状の部分の代りに直線が生ずる)。

このようにして、気体はループが最初に現れる

温度——臨界温度と呼ばれる——よりも低い温度のときにだけ、液体に転移することがわかった。臨界温度 T_c は、気体を特徴づけるパラメータ a と b で表すことができる：

$$T_c = \frac{1}{R} \frac{8a}{27b}$$

このようにして、最初に提起した問題に答えるための十分な情報が得られた。表に与えられたデータをつかって、水蒸気、窒素、酸素の臨界温度を計算しよう：

$$T_c(\text{H}_2\text{O}) = 646 \text{ K},$$

$$T_c(\text{N}_2) = 128 \text{ K},$$

$$T_c(\text{O}_2) = 155 \text{ K}.$$

直ちに、次のことが明らかになる。窒素と酸素の臨界温度は極めて低いので、夜間の冷え込みで、これらの気体から露が下りることはない。すなわち、われわれはそれ故、毎朝、無害な水滴に見とれ、液体窒素や液体酸素の流れを恐れなくてもよいのである。

2. ファン・デル・ワールスと彼の方程式

—彼の生誕150年 (1987年) によせて— B.E. ヤベロフ (1987, No. 7, pp. 34~35)

1837年11月23日、ライデン (オランダ) の大工ヤコブス・ファン・デル・ワールスの家族に、未来の有名な科学者で、現代の分子物理学の基礎を築いた学者の一人であるヨハン・ディデリク・ファン・デル・ワールスは、9人の子供の長男として生れた。

それほど豊かでない、子供の多い家族にとって、高等教育は望むべくもなかったので、ファン・デル・ワールスは小学校を卒業してからの科学への長い、困難な道程を、学校の教師として勤務しながら、40年間持続的に独学で辿った。長期の中断はあったが、彼は伝統のあるライデン大学で、数学、天文学および物理学の10の講義を聴講することができた。

未だ実科中学校 (古典よりは理科を重視した中学校) で物理学を教えていたファン・デル・ワールスは、1873年6月14日に、ライデン大学へ向っていた。しかしそれは、もう一つの講義を聴講するためではなかった。この日は、彼の博士論文“液体状態と気体状態の連続性について”を、審査委員の前で発表する日だった。発表は成功だった。しかし、ハーグの科学者のこの論文は、科学界のメンバーに特別の感銘を与えた訳ではなかった。10年後に、ヨーロッパの科学者たちは、この論文—ファン・デル・ワールスが独力で仕上げた最初の科学的研究で、彼の最初の科学的出版物であった—が、その著者の名を科学の巨人の一人として書き加えたことを認識しはじめた。1910年に、ファン・デル・ワールスは、物理学におけるノー



Johannes Diderik van der Waals
(1837-1922)

ベル賞を受賞した。

オランダの科学者の、この古典的な研究の本質はどこにあるのだろうか？ この問いにたいする公式的な答は、次のようなものである：ファン・デル・ワールスまでは、理想気体の状態方程式

$$pV = RT \quad (1)$$

が知られていた。論文“連続性について”で初めて、実在気体の状態方程式

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (2)$$

が現れた。ここで、 V は温度 T 、圧力 p における1モル (mol) の気体の体積で、 R は普遍気体定数、 a と b は実験的に決まる定数で、それぞれ分子間にはたらく引力と分子に固有な体積とに関係している。

理想気体は、物理学において極めて有用ではあ

っても、極端に単純化した理論的なモデルである。それは、密度が非常に低くて分子間の相互作用と分子の大きさが、実質上何の影響も与えないような気体に対応する。ファン・デル・ワールスの方程式（実在気体の状態方程式をそう呼ぶ）は、それよりもずっと実体に近いモデルに対応する：分子は完全に硬い、極めて小さいが有限の大きさをもつ球で、分子間には距離が大きくなると急激に減少する引力が作用している。

方程式(1)から方程式(2)への移行を、ファン・デル・ワールスは“補正の導入”と特徴づけている。それは実際には、次のことを意味する。第一に、そこには外部圧力 p のほかに、“内部”圧力 a/V^2 が考えられている。これは分子間の引力によって生じ、絶えず熱運動している分子を、1個の密集した塊にまとめる方向に“はたらく”。第二に、分子が熱運動するとき、全空間 V ではなく、分子の固有の実効体積 b を除いた残りの部分が通行できる空間だという事実が考慮されている。（実際、ファン・デル・ワールスは、定数 b が第1近似で、1モルの物質に含まれる分子の固有体積の和の4倍に等しい値を持つことを発見し、彼自身驚いている）。

ふつう、“補正”という言葉は、何か重要なでないこと、どんな場合でも原理的でない、根原的な変化に関係ないことを連想させる。しかし物理学においては、この通常の連想は正しくないことが非常にしばしば起る。その最も顕著な例がファン・デル・ワールスの補正で、それは“理想気体”と呼ばれる、自然には存在しない理論的な対象にたいしてだけ成り立つ方程式(1)を、稀薄な気体から液体状態に対する値までにあたる、広い密度領域において実在物質のふるまいを記述する方程式(2)に奇蹟的に転換することを実現した。そうすると、ファン・デル・ワールスの補正項の表式から、分子間にはたらく引力と分子の大きさという、理想気体のモデルでは想像もできない、完全に現実的なパラメータが決定できるのである。

図1に、温度の種々の値に対してファン・デル・ワールスの方程式から計算した等温曲線を示した。 V の大きな値が気体状態に、小さな値が液体状態に対応することは明らかである。温度が T_c より大きい ($T_c \leq T$) ときの等温曲線1, 2, 3では、どの p の値にも1個の V の値が対

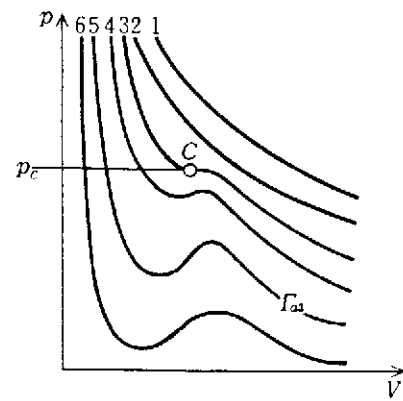


図1

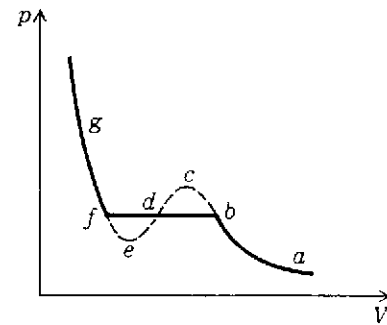


図2

応する。これは気体状態から液体への転移が連続的であり、そのような温度では気体と液体という区分自体が意味を失うことを意味する。

温度が $T < T_c$ のときは、事情が違う。この場合には等温曲線に波形の部分（図1の等温曲線4, 5, 6）, そこでは p の1個の値に3個の違う V の値が対応する。

$T < T_c$ の温度に対する等温曲線の一つを、より詳しく考察しよう（図2）。その波形の部分（破線で示した）のうち、 ec の部分は不自然な状態に対応する：圧縮に際して圧力が下り、これは自然には起らない。非現実的な部分 ec の存在は、体積を少しずつ変えたとき、物質がつねに一様にはなっておらず、ある瞬間に気体と液体に分離すると解釈される。こういう訳で、正しい等温曲線は、曲線が波形になる領域で、気体状態に対応する分枝 ab と液体状態に対応する分枝 fg を結ぶ線分 bf をもった、折れ線の形をしている。水平部分 bf 自身が、与えられた温度で、一定の圧力の下に起る、気体から液体への（およびその逆の）転移に対応する。どんな“高さ”で、すなわちどのような圧力で、直線部分が生ずるかを、ファン・デル・ワールスの方程式から決めることはで

きない。この問題にたいする答は、J. マクスウェル (1831-1879) と R. クラウジウス (1822-1888) によって確立された規則により与えられる： bf の部分の縦座標 (圧力) は、直線の上と下にある“波の部分” bcd と def の面積が等しくなるように決められる。

温度が上るにつれて、直線部分は短くなり、 $T = T_c$ において臨界点 c に収束する。ファン・デル・ワールズ方程式によれば、 $T_c = 8a/(27bR)$ で、それに対応する臨界圧力は $p_c = a/(27b^2)$ である。例えば、水に対しては $T_c = 647.3 \text{ K}$ 、 $p_c = 22.13 \text{ MPa}$ であり、これから $b = RT_c/(8p_c) = 30.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ で、完全に硬い球と考えた水の分子の直径は $d = 2.9 \times 10^{-10} \text{ m}$ となる。これは、大きさの程度としては完全に実際の値に近い。

ファン・デル・ワールズの方程式は、物理学者と技術者によって非常に広く利用されているが、その理由は明らかである。それは、物質の気体状態から液体状態までのすべての振舞いの場景を記述し、またそれは複雑でないために取扱いに便利であり、最後に、非常に重要なことだが、それは一目で理解できる、簡単ではあるが現実的な物質のモデルにもとづいている。

ところで、ファン・デル・ワールズの方程式は、どの位正確に実験データと一致するのだろうか？ 高温で低圧の領域では、定量的によい一致がえられるが、液体状態を特性づける値に近い密度では、定性的な対応についてしか議論できない。

実在気体の状態方程式が現れてから、この方程式の謎が注目をひいた。問題はこういうことである。一方で、ファン・デル・ワールズ自身が、その厳密な誘導を示さなかった。どちらかというところ、彼は結果を推測し、もっともらしい理由づけを行ったが、厳密な考察はまったく行わなかった。他方、この方程式を厳密に数学をつかって導き出すことは誰にもできなかった。しかし、このように実り豊かな方程式が、しっかりした理論的根拠を持たないなどということがあり得るだろうか？ ある種の傾向をもつ物理学者なら、ここで何らかの神秘性を見出したかもしれない。

ファン・デル・ワールズの方程式を導き出すことは、1966年になってやっと成功した。しかし謎

の完全な解明は、ほとんど今日まで得られていない。問題はこうである。方程式は、一つのモデルに対して厳密に導かれた。そのモデルでは、完全に硬い球形の分子が、互いに弱いが無限に遠くまで作用する引力で結合されている。ファン・デル・ワールズ自身は、彼の導いた方程式が成り立つのは、引力がせいぜい分子の直径の数倍までしか作用せず、遠方までは達しない場合であると主張していた。この相違は、特別の興味を引かないだろうか。一人のオランダの科学者が、1世紀前に、どんな情景を描いていたのか、は重要なことである！ もしかしたら、科学者の物理的直観が、最も進歩した数学的直観をさえ、最終的には超越するのかもしれないのである。実際、実験データと計算機の数値計算の結果を比較すると、ファン・デル・ワールズの方程式は、必ずしも弱くない、短距離ではたらく分子間引力の場合にも正しいことが示される。

ファン・デル・ワールズは、彼の有名な学位論文の審査の後に、どのような生涯を辿ったのだろうか？

1875年に、彼はアカデミー会員に選ばれ、2年後にアムステルダム大学の教授に任命された。その職に彼は、1908年までとどまり、規則によって70才の誕生日に退職した。実在気体の方程式のほかに、彼は一連の重要な科学的業績を残した。そのうちのいくつかは、現代において初めてその価値が評価できるものである。彼の科学的活動は1916年まで続けられ、それ以降は彼の創造力と肉体的能力は弱まっていった。彼は1922年に逝去した。その時、彼が全生涯を捧げた分子物理学は、急激に発展しつつあった量子論、すなわち原子と原子核の物理学によって脇に押しやられていた。しかし、半世紀たってみると、その問題は物理学者の関心の中心になり、ファン・デル・ワールズの仕事は、新しい、顕著な成果をもたらす発展を続けている。

(訳 こじま ひでお)