

9 . ファン・デル・ワールスの状態方程式

ここで理想気体を離れて、実在の気体に話を移す。ファン・デル・ワールス (van der Waals) は 1873 年の博士論文で、理想気体の状態方程式を補正する、低密実在気体の状態方程式の定式化に成功した。

$$\left\{ p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right\} (V - nb) = nRT \quad , \text{あるいは} \quad (9-1)$$

$$\left\{ p + \frac{a}{v^2} \right\} (v - b) = RT \quad (9-1)'$$

(9-1) において n はモル数 [mol] , V は系の体積 [m³] を表す。また (9-1)' は (9-1) を 1 mol に対して書き直したもので、 v は単位モル当りの体積 [m³/mol] を表す。係数 a , b は正の定数で、 a は分子間引力と、 b は個々の分子が占有する体積と、それぞれ関係がある。

ファン・デル・ワールスの状態方程式は、理想気体の状態方程式に摂動が加わったものとして説明できる。まず摂動の概念について説明しよう。

摂動について

変数 ε の極めて低い範囲内 ($0 < \varepsilon \ll 1$) において成立する関数 $f(\varepsilon)$ を考える。 $f(\varepsilon)$ の具体的な形として、次のような級数を想定する。

$$f(\varepsilon) = \alpha_0 + o(\varepsilon) + o(\varepsilon^2) + \dots + o(\varepsilon^n) + \dots \quad , \quad \dots$$

ただし $0 < \varepsilon \ll 1$ とする。

ここで において ε を無限小にとるとき、 $f(\varepsilon)$ もまた限りなく α_0 に近づくものと約束する。

$$\lim_{\varepsilon \rightarrow 0} f(\varepsilon) = \alpha_0 + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} o(\varepsilon) + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} o(\varepsilon^2) + \dots + \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} o(\varepsilon^n) + \dots \quad \dots$$

$$\cong \alpha_0$$

上記の無限小操作に関連して、さらに次式が成立するものと約束する。

$$\left. \begin{aligned} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon} o(\varepsilon) &= Const = \alpha_1 \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon^2} o(\varepsilon^2) &= Const = \alpha_2 \\ &\dots \\ \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon^n} o(\varepsilon^n) &= Const = \alpha_n \\ &\dots \end{aligned} \right\} \dots$$

, を満足する級数として、 はべき級数の形で書き表される。
 $f(\varepsilon) = \alpha_0 + \alpha_1\varepsilon + \alpha_2\varepsilon^2 + \dots + \alpha_n\varepsilon^n + \dots$, ...
 ただし $0 < \varepsilon \ll 1$ とする。

摂動論では、運動方程式の厳密解からのわずかな“ずれ”が問題とされる。そこで における α_0 を、厳密解に相当する量として考える。また ε のオーダーを、極めて低い範囲 ($0 < \varepsilon \ll 1$) に設定する。このように対応づけると、 は摂動効果の全体を含んだ式として捉えることができる。

大抵の場合、 ε の 1 次の項までを採用することにより、比較的精度のよい近似解を得ることができる。ここで、有効な量として採用する低次の項と、無効な量として無視する高次の項とを明確に区別しておこう。

ε の 1 次の項までを採用するとして、

$$f(\varepsilon) = \alpha_0 + O(\varepsilon) + o(\varepsilon^2) + \dots + o(\varepsilon^n) + \dots$$

有効 | 無効

上式において $O(\varepsilon)$ を等位の摂動量、 $o(\varepsilon^2), \dots, o(\varepsilon^n), \dots$ を高位の摂動量とよぶ。

ファン・デル・ワールス状態方程式の導出

まず理想気体の状態方程式から出発する。

$$p_0 V_0 = nRT \quad (9-2)$$

上式の p_0 は理想的な状態における圧力を表し、 V_0 は理想的な状態における体積を表す。しかし実在気体の p, V は、それらと少し異なる値をとると考えられる。そこで観測対象である系の気体密度が極めて低い ($n/V \rightarrow 0$) ものとして、摂動を加味した圧力および体積を考える。

$$p = p_0 \left\{ 1 + \alpha \frac{n}{V} + o\left[\left(\frac{n}{V}\right)^2\right] + \dots \right\} \quad (9-3)$$

$$V = V_0 \left\{ 1 + \beta \frac{n}{V} + o\left[\left(\frac{n}{V}\right)^2\right] + \dots \right\} \quad (9-4)$$

上式の α, β はそれぞれ、或る量と関係づけられる定数である。

係数 α について：

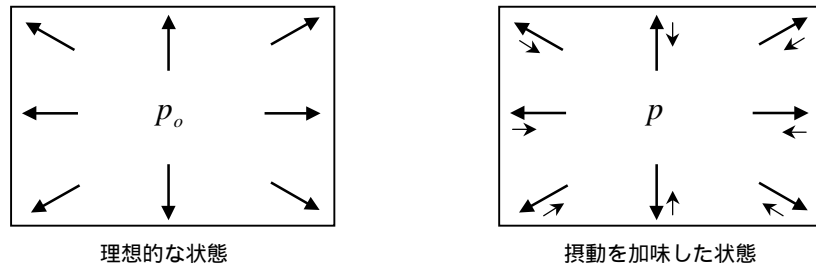


図9 - 1 . 圧力の摂動効果

理想的な圧力 p_0 に加味する摂動量として分子間引力を考える。分子間引力は凝集力として働く。すなわち系内の圧力 p を理想的な状態 p_0 から僅かながら減少させるように作用する。そのため係数 α の符号は負になる。

係数 β について：

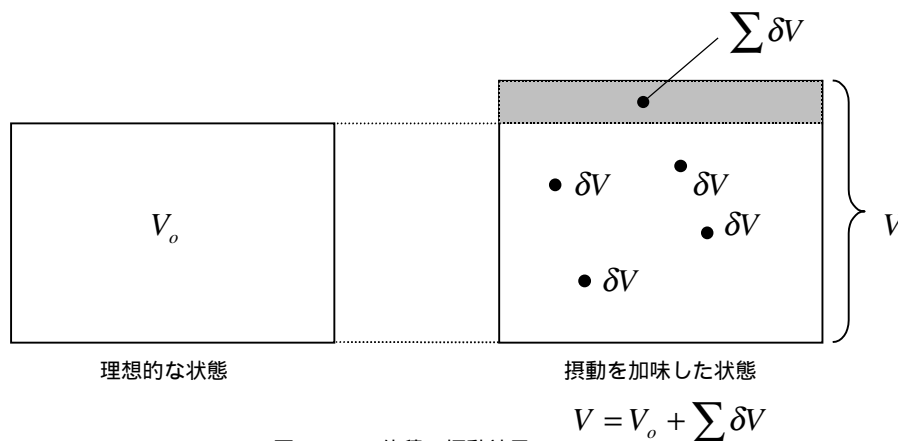


図9 - 2 . 体積の摂動効果

理想的な体積 V_0 に加味する摂動量として、個々の分子が空間内に占有する体積（排除体積という） δV を考える。系内の全分子に関する排除体積の総和を $\sum \delta V$ とすると、実在気体の体積 V は、 V_0 と $\sum \delta V$ の和となる。すなわち体積についての摂動効果は、系の体積 V を理想的な状態 V_0 から僅かながら増加させるように作用する。そのため係数 β の符号は正になる。

(9 - 3) 及び (9 - 4) を、 p_0 及び V_0 について書き直すと

$$p_0 = p \frac{1}{1 + \alpha \frac{n}{V}} \cong p \left(1 - \alpha \frac{n}{V} \right) ,$$

$$V_0 \cong V \left(1 - \beta \frac{n}{V} \right) . \quad \dots \quad \frac{n}{V} \rightarrow 0 \text{ として、マクローリン展開を適用}$$

これを (9 - 2) に代入して次式を得る。

$$\left(p - \alpha \frac{n}{V} p\right)(V - n\beta) = nRT$$

いま問題にしている条件のもとでは、 $\alpha \frac{n}{V} p$ に含まれる “ p ” を 「 $p \cong nRT/V$ 」 ともいっても差し支えない。よって上式は

$$\left\{p - \alpha RT \left(\frac{n}{V}\right)^2\right\}(V - n\beta) = nRT \quad (9 - 5)$$

となる。ここで α, β に関して、以下のように係数を置き換える。

$$-\alpha RT \equiv a > 0$$

$$\beta \equiv b > 0$$

これを (9 - 5) に代入すると、ファン・デル・ワールスの状態方程式 (9 - 1) が導かれる。

$$\left\{p + a \left(\frac{n}{V}\right)^2\right\}(V - nb) = nRT$$

ファン・デル・ワールスの等温線

温度 T が一定である場合、ファン・デル・ワールス状態方程式の $p-v$ 線図は以下のようになる。

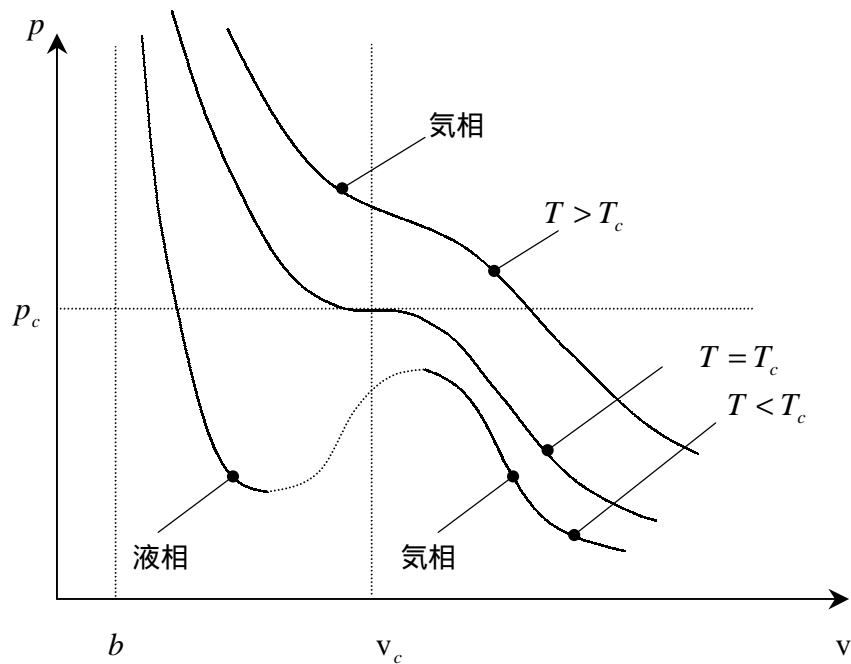


図9 - 3 . ファン・デル・ワールスの等温線

漸近線は、 p 軸に平行な直線 $v = b$ と v 軸の 2 本になる。(9 - 1) によれば、等温線と等圧線の交点は v の 3 次式で与えられる。3 次式の描く曲線は、変曲点が 1 個の曲線を境にして、変曲点が 0 個の曲線群(例:)と 2 個の曲線群(例:)に分類される。(ここで変曲点とは、 $(\partial p / \partial v)_T = 0$ となる点のことである。)特に曲線のことを臨界等温線といい、曲線上の変曲点 $(p, v) = (p_c, v_c)$ のことを臨界点という。

この等温線図より、以下のことが分かる。

$T > T_c$ の温度では、どんなに大きな圧力を加えて圧縮しても気体を液化することはできない。

$T < T_c$ の温度では、液体のみが存在する領域(液相という)と気体のみが存在する領域(気相という)、及び両方が共存する領域の 3 つに分けられる。

液相と気相の両方が共存する領域では、 $(\partial p / \partial v)_T > 0$ となる。

~ の詳細については、このあと“相転移の熱・統計力学”と題して議論する予定である。現時点ではさしあたり、上述の特徴を挙げるに止めておく。

“相”という言葉について簡単に説明しておく。熱力学および統計力学で“相”という言葉は、単一の物質の場合、その異なる凝集状態を指すのに使われる。また固体の状態では構造のちがうもの(結晶構造 or 無定形状態)を指す。幾つもの物質がある場合には、それらの間で可能な、異なる化学的な組み合わせをも含む。