

9. 物質の三態

この章では8章に引き続き集合体としての物質の性質について概観する。気体と液体の違いとそれをもたらすもの、結晶化の原因などを説明すると共に、物質の三態とその分子論的なイメージを解説する。

9. 1 気体と液体

■**分子間相互作用** 理想気体の状態方程式は実際の気体の挙動をかなりよく記述するが、すべての物質が温度低下にともなって凝集し、液体や固体（まとめて**凝集相**という）に変化する以上、不完全さは否定できない。統計力学の方法により質点の集団が理想気体として振る舞うことはわかっているので、このモデルで無視されている分子間相互作用を考える必要がある。

電荷の偏りを持たない非極性分子間のエネルギーは、分子間距離 (r) が大きい場合、分子の**分極率** α を用いて、大略

$$-A \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \quad (9.1.1)$$

と表されることが量子力学を使うとわかる。 A は分子によらない係数である。これを（力では無いが）**分散力**という。**ファン・デル・ワールス引力**ということもある。分散力は常に**引力的**であり、分子間距離が小さいほどエネルギーが小さくなる。一般に分子の分極率は分子に含まれる電子が多いほど大きいから、大雑把には大きな分子ほど強い引力相互作用を示す。

分子間距離が小さくなるとそれぞれの分子の電子が同じ領域を占める必要がでてくる。これは**パウリの原理**に反するので波動関数を大きく変形させる必要がある。このためには大きなエネルギーが必要なので、分子間距離が小さいとき相互作用は**斥力的**になる。このときのエネルギーの距離依存性は、指数関数 $B \exp(-Cr)$ や巾関数 D/r^n ($n > 6$) で表すことが多い。巾関数の場合の指数 n としては理論的な扱いやすさから 9 や 12 がしばしば用いられる。この強い斥力が**ファン・デル・ワールス半径**を決めているのであり、実質的な分子の大きさを決

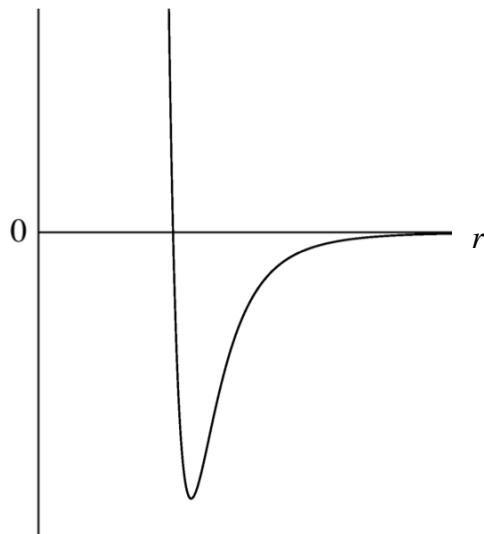


図 9.1 中性分子間に働く分子間相互作用 (模式図).

めている。このため、分子の形と大きさで決まっている斥力を**排除体積相互作用**ということもある。

中性分子間に働く分子間相互作用は分散力と排除体積相互作用の足しあわせで近似できるから、図 9.1 のような極小をもつものになる。極小におけるエネルギーは、化学結合のエネルギーより一桁以上小さい。巨視的物質を多数の分子の集まりとして記述できるのはこの事情による。

分子が全体として中性でも電荷の分布に偏りがある**極性分子 (有極性分子)** の場合には**双極子モーメント**や、より高次のモーメント (四重極子, 八重極子 など) が発生する。これらの間の相互作用は、分散力と異なり、分子の方位に依存し、引力的にも斥力的にもなり得る。分子が電荷を持っている場合には電荷の間の静電相互作用が働く。同種電荷間には斥力的相互作用が、異種電荷間には引力的相互作用が働くことはいうまでもない。

水素結合は電気陰性度の大きい原子と水素原子の間に働く相互作用である。氷中の水素結合に見られるように、方位依存性を持つ。他の分子間相互作用と化学結合の中間程度の強さを持ち、分子間相互作用としては非常に強い。水・氷の性質の異常性や生命現象の化学的な仕組みに大きな役割を果たしている。

■**ファン・デル・ワールスの状態方程式** 理想気体に分子間相互作用の効果を取り込むことを考える。斥力については分子の大きさを考慮することで取り込

むことにする．分子 1 個の大きさを b/N_A とすると気体 1 mol あたり b だけは分子が飛び回る体積は減少している．したがって状態方程式の体積 V を $(V - nb)$ で置き換えよう．

$$V \rightarrow (V - nb) \quad (9.1.2)$$

分子間相互作用の引力は，圧力を減少させている．2 分子間の相互作用が主であると考えられるから，この減少は，全体としては分子の数密度の 2 乗に比例すると考えられる．そこでこれを $a(n/V)^2$ と表すことができることになる．これだけ圧力が減少して見かけ（実際）の圧力 p が実現しているのだから，状態方程式の中の圧力 p は「本当は生じているはずの圧力」である $(p + an^2/V^2)$ であるべきである．すなわち

$$p \rightarrow \left[p + a \left(\frac{n}{V} \right)^2 \right] \quad (9.1.3)$$

となる．この置き換えを行うと，

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad (9.1.4)$$

となる．これをファン・デル・ワールスの状態方程式という．式の中の定数 a と b は物質によって決まった定数（物質定数）である．

ファン・デル・ワールスの状態方程式を p - V 平面上に様々な温度でプロットしてみると図 9.2 のようになる．ある温度以下では曲線は横 S 字型であり，一つの圧力に対して三つの異なる体積をとることができる領域がある．両端の体積では $(\partial p / \partial V)_T < 0$ であって¹ 加圧すると収縮するという正常な挙動を示すが，中央の領域では，加圧すると膨張することになっており，不自然である．現実には，低温で気体を圧縮していくとある圧力（飽和蒸気圧）で凝縮（液化）が始まり，さらに圧縮しても全体が凝縮し終えるまでは圧力は一定で，全体が液体になると液体は圧縮されにくいために急激に圧力が高くなる．したがって，両側の領域は**気体**と**液体**に対応している．分子の体積と引力を考慮することによって気

¹ 添え字 T は偏微分の際に T (温度) を一定にしていることを明示的に示す．様々な変数が独立変数になり得る**熱力学**の習慣である．

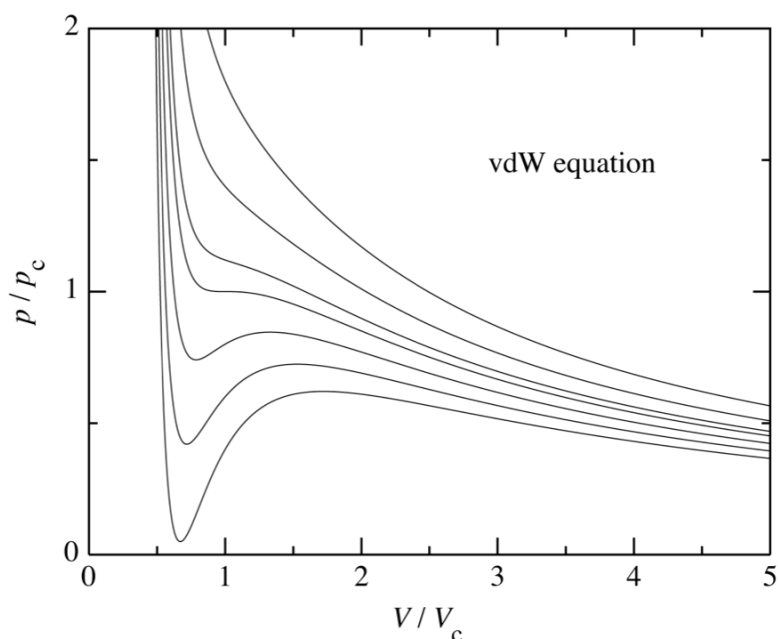


図 9.2 ファン・デル・ワールス状態方程式.
上の曲線ほど高温である.

体と液体の両方を（定性的にはあるが）記述できる状態方程式が得られたのである。ファン・デル・ワールスはこの研究でノーベル賞を受賞している。

■**臨界点** 図 9.2 によれば、温度が高くなると気体と液体の体積の差，つまり密度の差は次第に小さくなり，ある温度より高温では単調な挙動となる．この領域ではどのような圧力でもただ一つの体積のみが可能であり，気体と液体の区別が無いことになる．このような挙動は実際にも観測される．気体と液体の区別が無くなる（ $p-V$ 平面上の）点を**臨界点**という．気体と液体の区別が無くなった状態を**超臨界状態**という．この状態では気体と呼ぶことも液体と呼ぶことも適当で無いが，流動性は保っていることから**流体**ということがある．流体は気体と液体の両方を指す意味で使われることもある．

臨界点では

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad (9.1.5)$$

となっているはずである．ファン・デル・ワールスの状態方程式を微分してこれらを満たす（臨界点における）温度 T_c ，圧力 p_c ，体積 V_c を決定することができる．計算を行うと

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (9.1.6)$$

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad (9.1.7)$$

$$V_c = 3b \quad (9.1.8)$$

となる。これらは

$$\frac{RT_c}{p_c V_c} = \frac{8}{3} \quad (9.1.9)$$

という関係を満たしている。興味深いことに、式(9.1.9)には物質に依存する a や b は含まれていない。実際、式(9.1.9)の左辺で表される量 $(RT_c/p_c V_c)$ は、物質にはほとんどよらないことが知られている。ただし、その大きさは $8/3$ より大きく 3.5 程度である。ファン・デル・ワールスの状態方程式の近似的な性質が現れているといえる。

■**対応状態の原理** 臨界点における T_c , p_c , V_c を使うとファン・デル・ワールスの状態方程式(9.1.4)は

$$\left[\left(\frac{p}{p_c} \right) + 3 \left(\frac{V_c}{V} \right)^2 \right] \cdot \left[\left(\frac{V}{V_c} \right) - \frac{1}{3} \right] = \frac{8}{3} \left(\frac{T}{T_c} \right) \quad (9.1.10)$$

と書き直すことができる。これは (p/p_c) , (V/V_c) , および (T/T_c) という還元された変数（換算変数）で書き表したファン・デル・ワールスの状態方程式である。この形にすると、もはや物質ごとの個性はすべて臨界点の温度、圧力および体積に含められてしまっており、あらゆる物質についてこの等式が成立することを示唆している。

実際に種々の物質の性質を調べてみると、種々の性質が上記の換算変数のみの関数であり、物質によらないことが知られている。つまり、物質の性質は臨界点からの「距離」だけで決まっているのである。このような関係を**対応状態の原理**という。様々な物質で挙動を比較する際に様々な物質に等しく存在する性質を利用して対応する状態（対応状態）について比較を行うことは意味があることであると考えられている。このため、経験的に用いられている多くの気体の状態方程式は、対応状態の原理を満たすように構成されている。

対応状態の原理は気体・液体の性質に限定した考え方ではない。相転移温度（圧力）が異なる物質の比較をする場合、同じ温度（圧力）で比較することには意味がなく、転移温度（圧力）に対してどれだけ近いかという形で比較をすべきである、というのが対応状態の原理の内容である（例：温度 T を相転移温度 T_{trs} で割って T/T_{trs} で扱う）。上記の気体・液体の性質では臨界点を共通の相転移点と考えていることに相当する。実際の問題としては、どのような変数について対応状態を考えるのが妥当であるかは必ずしも自明でない。むしろ、妥当性のある比較ができる変数を発見することによって、自然（現象）の理解が進むと考えるべきであり、対応状態の原理は現代的な物質理解の指導哲学と言わなければならない位置を占めている。

9. 2 液体の構造と結晶化

■**液体の構造** 気体について調べたときには気体の構造について考えることはなかった。それは、気体が完全に乱雑な分子配置をとっているからである。実際、気体では実在の気体の性質を非常によく再現する理想気体というモデルを考えることができた。理想気体では、分子の大きさは無視できるほど小さく、またその相互作用も無視できるほど小さいとして議論を進めることができるのである。相互作用を考えなくても性質がよく記述できる系では特別な構造は存在しないと考えることができる。

これに対して気体以外の状態では、分子間相互作用を考えることなしには物質の集合状態が得られないから、たとえ結晶のようにはっきりしたものでなくとも液体には何らかの構造があると考えられる。実際、波長が原子間隔程度の電磁波である **X 線** を液体にあてると、干渉効果により **回折現象** が観測される。X 線は原子（より正確には、原子中の電子）によって散乱されるので、回折 X 線を解析することにより液体中の分子配列についての情報を得ることができる。

アルゴンの液体のような最も単純な液体についての実験の解析結果によれば、アルゴン原子 1 個の周囲には約 10 個のアルゴン原子が原子半径をほぼ接して存在している。中心の原子から離れるにしたがい不明瞭になるが、原子直径の数

倍程度までは殻構造が認められる。四塩化炭素では最近接分子の配列は結晶中の分子配列と類似していることが明らかにされている。このように、液体中には、近距離においては秩序があるのである。これを**短距離秩序**という。

■**結晶の構造** 液体の持つ短距離秩序に対し、原子・分子の大きさに比べて非常に長距離における秩序を**長距離秩序**という。結晶の基本的な性質は**周期性**である。無限に続く周期的な（ジャングルジムのような）**格子**を考え、**格子点**（パイプが集まったところ）に原子団を配置したものが「古典的な」結晶である（「非古典的な」結晶については後述）。このため、原理的には、ある位置に分子が存在することを知れば、非常に遠方の点における分子の存在・不存在を確定的に述べることができる。

結晶構造の解析には液体の場合と同じように X 線や中性子線の回折現象が利用される。結晶構造は結晶の性質の理解の基礎であるとともに、結晶構造解析は分子構造を決定する最も直接的な手段であるため、化学研究の現場において日常的に構造解析が行われている。その詳細については**結晶学**の教科書を参照されたい。

結晶の性質の多くは周期性に基づいて理解することが可能である。たとえば、電子状態の計算においても周期性が最大限に利用される。詳しくは**固体物理学**の教科書を参照されたい。

■**結晶化の原動力** 気体が凝集して液体になるのは分子間の**引力**のせいである。それでは、液体が周期的配列を持つ結晶になることも分子間の引力の結果であろうか。このような問題に通常の実験で回答を与えることは難しい。しかし、次のような問題を検討すれば答えを得ることができると考えられる。

パチンコ玉のように硬い粒子（剛体球）を考えると、粒子間には引力は働かず、粒子間距離が直径に一致した時に無限に大きな**斥力**が働くことになる。この剛体球の集団は結晶化するだろうか。

運動方程式を数值的に解くことによって多数の粒子の運動を追跡すると、ある密度以上では粒子が空間的に周期的に配列し結晶となることが示された。このことは結晶の規則構造をつくるのは分子間相互作用のうちの斥力であることを

示しているといえる。

ここで紹介した，コンピュータを使って大量の計算を行い未知の現象を探る“実験”を**計算機実験**という．計算機実験では現実に存在しない系について研究が可能であり，逆説的であるが，それによって自然現象の本質を取り出すことができる場合がある．計算機実験は，最近では理論，実験と並んで自然科学の第三の方法になっている．**計算化学**においても計算機実験が一定の割合を占めている．

■**準結晶と新しい「結晶」像** 2011年のノーベル化学賞は**準結晶**の発見に対して贈られた．準結晶は，これまでに述べた「古典的」結晶のような完全な周期性を持つわけではない．実際，準結晶は例えば5回対称性²を持つが，5回対称性が周期的配列と相容れないことは容易に確かめられる．その一方で，準結晶に対してX線や中性子線を用いた回折実験を行うと結晶とよく似た輝点からなる「写真」（回折像）が得られる．

20世紀後半になると，輝点からなるものの完全な周期性とは相容れない回折像を与える固体が数多く発見されるようになった．このため，結晶学（結晶を対象とする科学）の国際学会である国際結晶学連合は，「輝点からなる回折像を与える固体」を「結晶」と定義し直した．この意味で準結晶は結晶の一種であるともいえる．「秩序状態＝周期性」という結晶の既成概念を打ち破ったという点で準結晶の発見は「物質観の深化」に大きく寄与したといえるだろう．

9. 3 物質の三態と相図

■**相と相転移** 水道の蛇口をひねって出てくる水もコップの中に入っている水も，詳しく分析すれば不純物の量が違うだろうが「水」である．そして，どんな水も（ほぼ）同じ温度で凍り，（ほぼ）同じ温度で沸騰する．つまり，巨視的物質はその量や形によらず同じ巨視的性質を示す．したがって，（巨視的にみて）均一な状態の物質を，区別せずにひとまとめにして考えるのが都合がよい．巨

² **n 回対称性**とはある軸の周りに $2\pi/n$ だけ回しても元の状態と区別できないこと．5回対称なら $72^\circ (= 2\pi/5)$ だけ回転させる．

視的物質を分類するには**相**という考え方をつかう。温度、圧力、組成などが均一である領域を相という。具体的には**気相**、**液相**、**固相**をすぐに思い浮かべることができる。純物質に対しこの3相をさして「**物質の三態**」ということもある。なお、相という概念は純物質に限ったものではない。たとえば、均一な溶液も至るところで温度、圧力、組成が同じであるから相である。

異なる相の間で系の状態が変わることを**相転移**という。相転移現象には氷の融解や水の沸騰など物質の三態の間の相転移だけでなく、異なる構造を持つ結晶相の間の相転移、磁氣的性質が変わる磁気相転移、伝導電子系が示す超伝導相転移など様々なものがある。また、ある種の濃厚石鹼水など多成分系において凝集状態の変化を伴う相転移もある。

■**物質の融解過程** アルゴンの固体（結晶）は加熱すると、**融解**して液体になり、さらに加熱すると**蒸発**して気体になる。アルゴンは単原子分子として存在し、運動自由度としては重心の並進自由度のみを持つ。絶対零度における結晶の完全な周期的配列から出発して、液体、気体と次第に秩序が崩壊していくわけである。言い換えれば、物質の融解過程は無秩序の獲得の過程である。

結晶が分子からなる場合には、アルゴンと比較して二つの新しい運動自由度があることになる。一つは、分子の回転の自由度である。絶対零度では完全秩序状態が実現すると考えられるから、どのような分子の結晶でも、分子は位置だけでなくその向き（配向）についても完全な秩序状態にあるはずである。温度の上昇と共に系内の乱れが増し、（分子の分解がおきないと仮定した場合、）十分高い温度では位置と配向が無秩序な液体に至ることになる。ベンゼンなどの簡単な化合物では、この位置と配向という2種類の「融解」は同時に起きる。ところがこれらは別々に起きることがある（図 9.3）。球形に近い分子は先に配向についての融解が起きて**柔粘性結晶**と呼ばれる配向無秩序相になり、より高温で「位置の融解」が起きて液体になる。たとえば、フラーレン（ C_{60} ）の結晶は室温で柔粘性結晶である。一方、分子が棒あるいは円盤のように強い異方性³を

³異方性は「方向によって異なること」である。異方性と対照的な「どの方向についても同じこと」を**等方性**という。

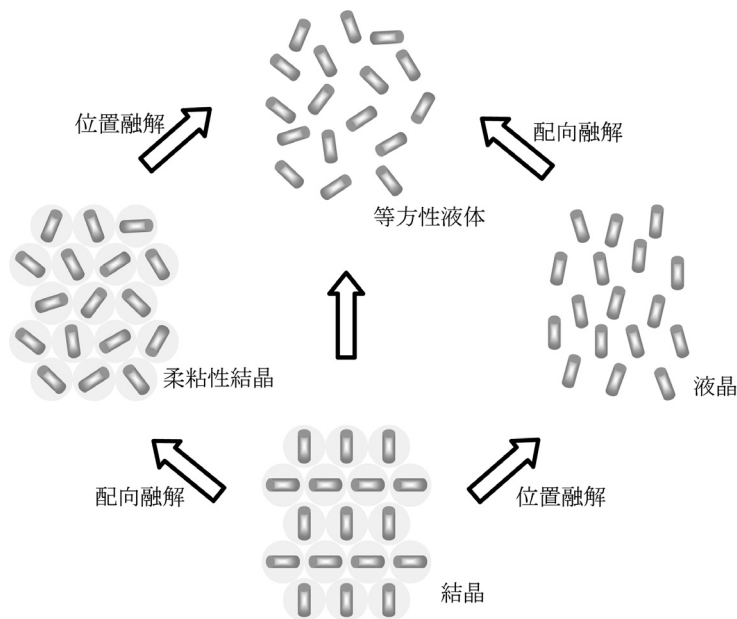


図 9.3 分子結晶の融解過程.

持つ場合には、分子の配向を保ったまま位置についての融解が起きてしまう場合もある。この結果生じた、位置のみが融解した状態が**液晶**である。位置（並進）の自由度が乱れているので流動性を示すという点では液体であるが、配向についての規則性が残っているため性質に異方性を持つ。つまり、液晶は異方性をもった液体である。実際、液晶ディスプレイでは、電場を印加して（光学的）異方性の方向を変化させることにより、光の透過・非透過を切り替えて表示を実現している。液晶はより高温にすると「配向の融解」を起こし、異方性のない**等方性液体**になる。

ここで議論したような、集合体における秩序を定量的に表す物理量は熱力学・統計力学で導入されるエントロピーである。エントロピーを使って、分子結晶の融解過程を位置融解と配向融解に分けて考えることが妥当であることが確認されている。

■**純物質の相図** 普通の物質には少なくとも気体、液体、固体の 3 相があり、温度や圧力を変えると現れる相が変わる。圧力や温度といった変数に対して現れる相を表示した図を**相図**という。気体、液体、固体の 3 相だけを持つ純物質

の（仮想的）な相図を図 9.4 に示す。

相の境界（相境界）では隣接する 2 相が平衡状態で共存することができる。相境界は相転移温度の圧力依存性と考えることも、相転移圧力の温度依存性と考えることもできる。とくに凝集相と気相の間の相境界は、凝集相と共存する蒸気の圧力を示すから、**蒸気圧曲線**としての意味を持っている。

熱力学によれば相境界の傾きと関係する 2 相の性質には関係がある。たとえば、気相の密度は液体のそれより必ず小さいので、必ず正（右上がり）である。これに対し、氷の密度は（液体の）水の密度より小さいため、傾きは負（右下がり）になっている（後出の図 9.5 参照）。

図 9.4 において気相と液相の相境界は、これら 2 相の区別が無くなる点である（気-液）臨界点（C）で終わっている。これに対し、気相と固相や液相と固相の間には臨界点は存在しないと考えられている。これは、気相と液相が密度という物理量の差で区別される（**量的に異なる**）のに対し、結晶には気体・液体には無い周期性という（量では表せない）新しい性質がある（**質的に異なる**）という違いがあるためである。

図 9.4 において、3 本の相境界は T と書かれた点で交わっている。この点を**三重点**といい、物質に固有である。三重点では 3 相が共存することができる。水

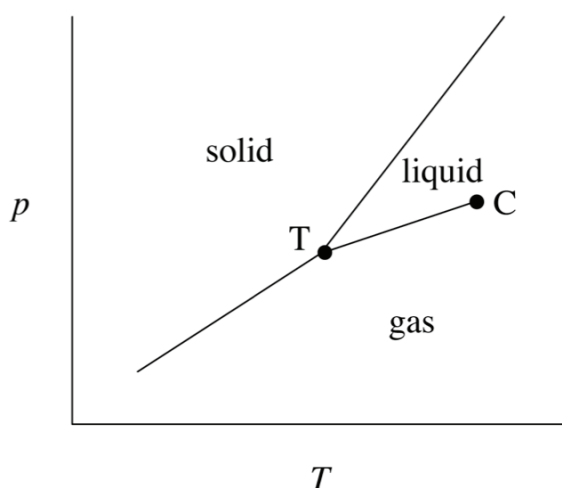


図 9.4 気体，液体，固体の関係を示す相図（模式図）。
三重点（T）と気-液臨界点（C）がある。

の（気相，液相，固相が共存する）三重点は温度の SI 単位ケルビンを定めるのに利用されている（2章）。

■**相図と相挙動** 相図から温度や圧力が変化した場合にどのように相が変化するかを読み取ることができる。代表的な例を以下に説明する。

常圧で氷を加熱すると，氷（固体）→水（液体）→水蒸気（気体）と相変化する。図 9.4 で圧力一定における温度変化は水平線で表されるので，このような変化が起きるためには，常圧（約 10^5 Pa）が水の三重点圧力より高く，また臨界点圧力より低い必要があることがわかる。実際，水の三重点の温度と圧力は(273.16 K, 611.7 Pa)，臨界点では(647.3 K, 22.12 MPa)である。

二酸化炭素の固体はドライアイスとして知られている。常圧ではドライアイスは液相を経ることなく昇華して気体になる。これは，ドライアイスの三重点が(216.58 K, 0.5185 MPa)と常圧より高压側にあるためである。臨界点は(304.2 K, 7.383 MPa)であるから，常温で 70 気圧程度に加圧すると液体が得られることになる。このため，二酸化炭素のガスボンベには，実際には液体が満たされているのであり，液体がすっかり気体になるまではガスを使ってもボンベ内の圧力は低下しない。燃料として利用されるプロパンも同様であり，常温では 10 気圧程度で液化する。ガスボンベの中は液体である。

ヘリウムの臨界点は(5.2014 K, 0.22746 MPa)なので，常温でいくら加圧しても液体にはならない。つまり常温のヘリウムは超臨界状態にある。高压ボンベの圧力は充填するにつれて滑らかに上昇する。

■**多形と準安定相** 現実の物質の相図は図 9.4 ほど単純ではないことが多い。たとえば，最も身近な物質の一つである水の相図の一部を図 9.5 に示す。常圧で実現する氷は I_h と表示されている。先に述べた通り，氷 I_h と液相の相境界は右下がりであることがわかる。これまでに固相の水（氷）として少なくとも 12 種類が知られている。これらでは結晶中の分子の整列様式が互いに異なっている。このように化学的に同じ物質が異なる結晶構造を持つことを**多形現象**という。最も身近な水は現代でも最先端の物質科学の対象である。

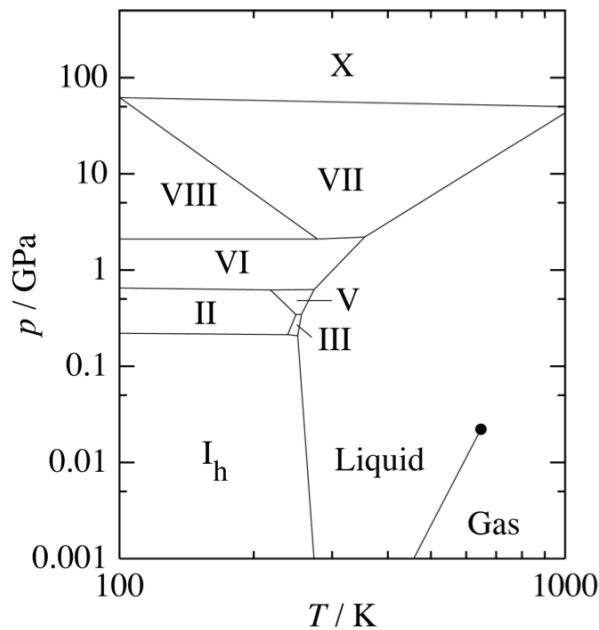


図 9.5 水の相図. I-X は異なる構造の固相 (氷).

相図には通常、**安定相**のみを表示する．したがって、黒鉛（グラファイト）とダイヤモンドはなじみ深い炭素の同素体で多形の関係にあるが、常温、常圧付近の炭素の相図には黒鉛のみが描かれる．しかし、相境界の近くでは異なる相が相境界を越えて存在する場合がある．このように最安定でない相が存在しているとき、**準安定**であるといい、その相を**準安定相**という．ダイヤモンドは高温高压では安定相であるが、常温常圧では準安定相である．温度変化において準安定相が関係する現象として**過冷却**や**突沸**がある．過冷却はゆっくりと液体を冷却すると融点以下に至るまで液体状態を保つことである．突沸は過熱した準安定の液相が、突然、沸騰することである．化学実験では危険なので、突沸を防ぐために沸騰石を用いる．相境界からどれほど離れて準安定相が存在できるかは、物質や相に依存する．

■**様々な凝集状態** ここで説明してきた凝集体は、基本的に比較的簡単な分子の集合体が平衡状態で示すものである．分子が特別な性質を持てばそれに応じた興味深い凝集構造や現象を示す場合がある（たとえば、**高分子**の融解はどのようなものか？など）．また、**コロイド**、微粒子など集合体の大きさに固有の性質が現れる場合もある．純物質でなければそれに応じた取り扱いが必要になる．

さらに、**平衡状態**という制約を取り払うと**非平衡状態**が凍結した**ガラス**も考えなければならない。これらについては、未だ理解が確立していないものもあり、このテキストの範囲を超えている。興味がある諸君は、各自、調べて自身の物質観を深めてほしい。

参考書

木原太郎, 「分子間力」, 岩波書店, 1976 年.

戸田盛和, 松田博嗣, 樋渡保秋, 和達三樹, 「液体の構造と性質」,
岩波書店, 1976 年

阿竹 徹, 加藤 直, 川路 均, 齋藤一弥, 横川晴美, 「熱力学」,
丸善, 2001 年.

関 集三, 「分子集合の世界」, ブレーンセンター, 1996 年.

小澤丈夫, 吉田博久編, 「最新 熱分析」, 第 6 章, 講談社サイエンティフィク,
2005 年.

桜井敏雄, 「X 線結晶解析の手引き」, 裳華房, 1983 年.

(結晶学の実践的教科書)

C.キッテル, 「固体物理学入門 第 8 版 (上・下)」

(宇野・新関・山下・津屋・森田 訳), 丸善, 2005 年.

(固体物理学の代表的教科書)