

2. 1. 3 実在気体の研究

2. 1. 3. 1 ファン・デル・ワールス (Johannes Diderik van der Waals)

JT効果の発見から10年近くたって、トーマス・アンドリュース(1813～1885年、アイルランド)が、二酸化炭素の研究から気体の「臨界点」を発見した(1869年)。これにより、臨界温度よりも高い温度の気体は、圧力をいくら上げてでも液化しないことが判明、気体を液化するには、予め臨界温度よりも温度を低くしておかなければならないことが分かった。



図 2-1-22 に純物質の相図(横軸温度、縦軸圧力)を示す。A 点の蒸気は加圧すると液化するが、臨界温度よりも温度が高い B 点の過熱蒸気は圧力をいくらあげても液化しない。臨界点の発見は、気体の液化プロセスの研究において非常に重要な発見となった。

ヨハネス・ファン・デル・ワールス(1837～1923年、オランダ)は、アンドリュースの実験を理論化し、気体と液体の両方を含む実在気体の状態を表わす「ファンデルワールスの状態方程式」を導いた(1873年)。

臨界点を発見したアンドリュースは、大学の化学の教授・副学長であり、王立協会のフェローであるが、ファン・デル・ワールスは、著名な研究者では

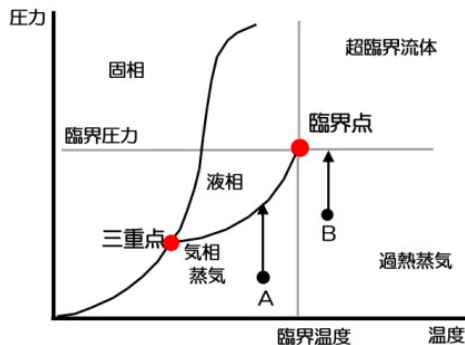


図 2-1-22-純物質の相図と臨界点

なかった。彼は、主に独学によって科学を習得したが、欧州の古典語学ができなかったため、大学には入学できず、地方の中学校の教員・校長となっていた。その後、大学入学資格の法律が変わり、ファン・デル・ワールスは、オランダ・ライデン大学への入学が許され、学位取得のためにオランダ語で『気体と液体の連

続性に関する論文』を提出した。

実在気体の状態方程式を記述したファン・デル・ワールスの博士論文は絶賛され、ファン・デル・ワールスは3年後にアムステルダム大学の物理学の教授に任命され、その後、混合気体や表面張力の研究を続け、大きな功績を残した。

ノーベル賞は、1901年に始まったため、それ以前の19世紀末の科学の発見・発明は、対象とならず、大きな発展を遂げた熱力学の業績に対しても、ノーベル物理学賞やノーベル化学賞などが授与されることはなかった。しかし、ファンデルワールスの状態方程式が分子科学に与えた影響は非常に大きく、学位論文の提出から40年近くもたってノーベル物理学賞が授与された(1910年)。ファン・デル・ワールスがノーベル賞を受賞しているため、その状態方程式が20世紀の成果と思われがちであるが、実際は、19世紀中の成果である。なお、分子間力や分子の大きさから状態方程式を導いたファン・デル・ワールスが1910年のノーベル物理学賞、核物理の父であり原子の崩壊を発見したアーネスト・ラザフォードが1908年のノーベル化学賞である。現在の感覚では、分子→化学、原子核→物理であるが、当時のノーベル賞の物理と化学の基準は、今とは少し異なるようである。

オランダ人である彼の名前は、「ヨハネス・ディーデリク・ファン・デア・ヴァールス」と読むべきなのかも知れないが、日本では「ファン・デル・ワールス」と書かれる。ドイツ語の Volks Wagen が、日本では、フォルクス・ヴァーゲン(ドイツ語)でもヴォルクス・ワーゲン(英語)でもなく、独英折衷のフォルクス・ワーゲンと読まれるように、Vをドイツ語式、Wを英語式に発音することがよくある。ファン・デル・ヴァールスでもヴァン・デア・ワールスでもなくファン・デル・ワールスである。なお、ファン・デル・ワールスの名前を冠する用語の方は、「ファンデルワールスカ」、「ファンデルワールス結合」、「ファンデルワールス結晶」、「ファンデルワールス半径」、「ファンデルワールスの状態方程式」など、名前のスペースの部分にドットを書かないのが普通である。

臨界点やJT効果の発見によって、実際の気体は理想気体ではなく、液化が可能な実在気体であることが分かってきた。しかし、それまでの科学(物理・化学)が明らかにしてきた「理想気体」は、液体を記述していないため、ガスの液化を説明することも定式化することもできなかった。

理想気体の状態方程式は、ボイルの法則とシャルルの法則を合わせて、 $pV = nRT$ と示されたが、ファン・デル・ワールスは、実在気体を記述するファンデルワールスの状態方程式を、次のように表わした。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

ここで、 p は圧力、 V は容積、 V_m はモル容積、 T 図 2-1-23 にファンデルワールスの状態方程式の等温線（横軸体積、縦軸圧力）を示す。温度が高いときは、理想気体に近い曲線（双曲線）となるが、温度が低くなると理想気体からは大きく異なる曲線となる。

図中の垂直の漸近線は、排除体積に関するパラメータ b に相当する。理想気体では分子の大きさを考慮しないが、ファンデルワールスの状態方程式では、分子の大きさが有限となるため、これよりも小さな体積をとることができない。

図 2-1-24 に室温（300K）における実在気体の理想気体からのずれを示す。縦軸は、1モルで規格化しているため、 $PV/RT=1.0$ の水平の線が理想気体を表す。実在気体を理想気体とみなすことができるのは、温度が高く（液化点よりもかなり高い）、圧力がかなり低い（ほぼ

大気圧以下）場合に限られるが、この図から「高圧ガス」は理想気体から大きく外れていることが分かる。

ファン・デル・ワールズが定式化した実在気体の状態方程式は、わずか2つのパラメータによる近似式である。したがって、複雑な実在気体の振る舞いの正確な表現には限界がある。しかし、理想気体のように、気体分子の運動エネルギーのみを議論するのではなく、分子間の相互作用を考慮して理想気体からのずれを示した初めての実在気体の状態方程式として非常に高く評価された。また、液体と気体を区別することなく取り扱うことができ、ジュール=トムソン効果や気体の液化を説明することができた。

ファン・デル・ワールズ以降も様々な実在気体の状態方程式の研究が行われている。ファン・デル・ワールズが提唱した分子間に働く力は、詳細に調べられ、クーロン力、配向力（電荷と双極子、双極子と双極子）、誘起力（電荷と誘起双極子、双極子と誘起双極子）、分散力（誘起双極子間、希ガスの液化など）、電荷移動力（分子間の電子の移動）、

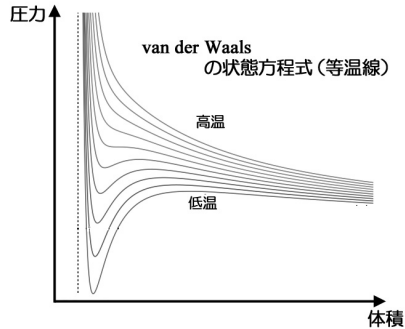


図 2-1-23-ファンデルワールスの状態方程式

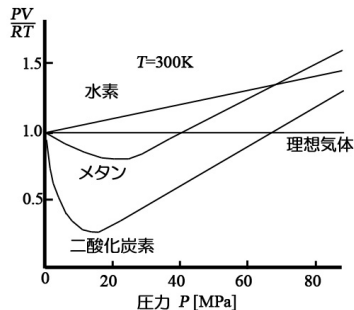


図 2-1-24 実在気体の理想気体からのずれ（室温付近）

交換斥力の6つの力で表されるようになった。

ガスや液体の物性は、工学系のような分野において極めて重要な基礎技術であるため、状態方程式は理にかなっているというだけではなく、より実用的で、用途に応じた高い精度を持つものが必要とされる。特に、気体や液体の物性の推算値が重要となる化学工学の分野では、様々な取り組みが行われている。たとえば、パラメータ a, b は、気体ごとに異なる値が与えられるが、温度、圧力、容積のスケールを変え、これらを対臨界圧力、対臨界容積、対臨界温度で表わすとファンデルワールスの状態方程式は、気体の種類によらず、同じ方程式で記述できることが分かっている。これは対応状態原理（法則）と呼ばれ、精度としては十分ではないこともあるが、新物質で詳細な物性が調べられていない場合でも、臨界定数が得られれば、状態方程式を導くことができる便利な方法である。

より高い精度が得られる状態方程式が提案されている。ヘイク・オネスが提案したピリアル方程式（1901年）、「BWR方程式」（1940年）、「R-K方程式」（1949年）、「ベン＝ロビンソン式」（1976年）などがある。（→「2.2.1.6 見えない気体を記述する」）。産業ガスのメーカーにとって、気体や液体の物性、特に状態方程式に関する知見は必須のものであり、純物質だけでなく混合気体や混合液体に関するガスの物性は特に重要で極めて重要な情報である。

2. 1. 3. 2 気体と液体

(1) 非常に難しい、科学的な気体と液体の区別

気体は液化されて液体になるが、ファラデーによって「液体と気体は同じ物質」、「気体とは、沸点の低い液体の蒸気である」という概念が確立した。

その後、同じ物質の異なる状態は、主に、固体、液体、気体、プラズマという4つの「相、phase」に区別されるようになった。相は、それぞれ、分子間力などで定義され、物質の性質が突然変わる「相転移」からも定義されるようになった。しかし、その境界は、厳密に決まっているものではなく、特に流体である「気体」と「液体」の性質は連続的であり、科学的な線引きは難しいということも分かっている。

気体を冷却していくと液化が起こり、液体を加熱していくと気化が起こるとするのは、自然によく起こる現象であり、人間はこれを大きな変化だと認識しているが、これを物質側から見ると、性質の変化ではなく量的な変化に過ぎないため、科学的には気体と液体を明確に区別することができないということである。

「相」は全ての階層について定義できるものではない。ミクロスコピックな階層 (10^9m 以下) では液体と気体を区別するものがない。分子の数が極端に少ない場合、たとえば、酸素分子や窒素分子が1個だけ存在する場合、その状態を気体であるか液体であるかを定めることはできない。

また、宇宙空間に漂う星間物質の状態も決めることもできない。星になる前の物質を宇宙の「ガス、チリ」と呼ぶが、「チリ」は固体のようなものを指し、「ガス」とは分子がバラバラになったようなものを指す言葉である。宇宙空間の「温度」は、およそ3K、地球上であれば気体として存在できないほどの低温状態であるが、この「ガス」は気体とも液体とも呼ぶことができない。

気体と液体は非常に似た性質を持ち、具体的に区分する基準がない。

前述の実在気体の状態方程式も、実際は、流体の状態方程式であって気体だけの状態方程式ではない。液体と気体は、マクロスコピックな階層で気液の二相が共存するか、あるいは共存する領域の近辺で、二つの相を比べることができたときに、はじめて区別できる。

次の表に物質の主要な3つの形態である「気体」・「液体」・「固体」の3つの相性質を、一般的によく知られている表現で示す。

表 2-1-2.物質の三態の主な性質

性質など	気相（気体）	液相（液体）	固相（固体）
原子、分子の結合力、熱振動（格子振動）	結合力<<熱振動	結合力<熱振動	結合力>>熱振動
粒子のブラウン運動	あり	あり	なし
粒子の位置関係	自由	自由	固定
粒子の距離	自由、圧力による	ほぼ一定	ほぼ一定
結晶格子	なし	なし	結晶（規則的） 非晶質（不規則）
粒子の長距離秩序	なし	なし	周期的繰り返し
圧縮性（縮みやすさ）	大、圧縮性流体	非常に小さい、 非圧縮性流体	非常に小さい
剛性（変形のしにくさ）	なし	なし	大
その他の区分	連続体		
	流体		剛体、弾性体、 塑性体
	凝集系		

物質の状態について、物性物理などの最新科学では、より詳細で正確な説明がなされるが、ここでは一般的な物質三態について非常に簡単にまとめたので、厳密ではない。

固体は、分子や原子の位置を自由に変えることができないが、流体は自由に変えることができるので、固体と流体の線引きは比較的是っきりしている。

しかし、流体である気体と液体の違いを定義することは難しい。分子が高いエネルギーを持ち、分子間力が比較的小さいものを「気体」と呼び、分子は自由に動けるが、その距離をあまり変えることができないものを「液体」と呼ぶことができるが、この区分は、具体的な数値で決まるのではなく「相対的」であるため、比較する相手が存在しないと線引ができない。すなわち、気体の窒素を知っているとこれと比較して液体の窒素がどういうものであるかを判定することができるが、これは人間が判断するものであって、物質の持つ性質として、液体と気体が本質的に何かが異なるという訳ではないということである。

液体と気体では、粒子（分子・原子）の間の距離や位置の関係が大きく異なるが、それは量的な違いであって本質的なものではない。

また、圧縮性に関しても表には、液体は「非圧縮性流体」と示しているが、液体が全く圧縮されないということはない。液体は圧縮されにくいという意味で非圧縮性、気体は比較的圧縮されやすいということから圧縮性と示されているが、これは便宜的な区分であって、条件によっては気体も非圧縮性とみなされることもある。圧縮性は相対的、量的な違いに過ぎず、液体と気体には本質的な違いは

ない。

工学的、あるいは日常生活における常識の範囲では、その違いをはっきりと示すことができる気体と液体であるが、科学的には、境界がないとみるのが正しい。

ファン・デル・ワールズが述べたように気体と液体の違いは性質ではなく量的なものであるから、気体と液体の両方が共存してはじめて、2つの相の比較からいずれが気体でいずれが液体であるという議論が可能になる。

たとえば、通常の重力が存在するところに流体を静置し、この時気体と液体が共存できる条件があれば、気液に「自由界面（気液界面）」が現われ、区別ができる。下にある流体が、密度が高い流体で「液体」、上にある流体が、密度が小さい流体で「気体」であるということが出来る。

垂直の配管中を上昇する気液二相流であれば、浮力によってより高速で上昇する気泡の中が気体（気相）であり、その周辺が液体（液相）であると、すぐに決めることができる。いずれの場合も、具体的に密度を測定しなくても、軽く浮き上がっている方が気体であると言い切ることが可能である。

同じ物質の気液が共存する場合、重い方（密度が大きい方）を液体、軽い方（密度が小さい方）を気体と呼ぶことが可能である。

（2）臨界点と超臨界流体

科学的には区別がつかない気体と液体であるが、工学的にはこのように区別がはっきりとしている。しかし、非常に密度の高い「気体」と非常に密度の小さい「液体」が入った容器が単独で置かれた場合、それが気体なのか液体なのかを決めるのは簡単ではない。

たとえば、臨界点では、気体と液体の密度は全く等しく、臨界点近傍の流体の性質を利用する工業技術も存在する。この場合は、重力下でも気液の界面は現われず、気体と液体は区別ができない。臨界点付近の重い気体と軽い液体には、違いがなく、気体、液体、超臨界流体、蒸気などの用語の定義や使い方もかなり難しい。

図 2-1-16 に示す臨界点では、気体と液体の密度は全く等しい。気液の界面も現われず、気体と液体は区別ができず、流体と呼ぶことはできるが、重い気体と軽い液体には、ほとんど違いがなく、いずれの相なのかを示すことができない。

固体は、分子や原子の位置を自由に変えることができないが、流体は自由に変えることができるので、固体と流体の線引きは比較的是っきりしている。しかし、流体である気体と液体の違いを定義することは難しい。分子が高いエネルギーを持ち、分子間力が比較的小さいものを「気体」と呼び、分子は自由に動けるが、

その距離をあまり変えることができないものを「液体」と呼ぶことができるが、具体的な数値ではなく「相対的」「比較的」である。

別の見方をすると、「気体は圧縮できるが、液体は圧縮できない」、「気体は容器や重力場がなければいくらでも拡散してしまうが、液体は強い分子間力によって集まっているのでその場にとどまっている」などといった解釈もできる。しかし、これらも程度の問題であって、厳密には、どこからが気体、どこからが液体という区別がない。液体分子の距離は「ほとんど」変化しないが、全く変化しないという訳ではなく、非常に強い圧力をかけると液体も圧縮するので、完全に非圧縮性の流体はない。

物質の状態を表す「相図」では、物性値が「極端に変化する」不連続なところ、相転移点をつないで、気液平衡線や溶解曲線が描かれ、臨界点、三重点などが示される。したがって、相図上では、ここからが液体でここからが気体と線引きして領域を示すことができる。

しかし、臨界点以上の流体に関しては、やや取り扱いが難しい。

図 2-1-20 の臨界点の右上の領域は、「超臨界流体」と呼ばれているが、その下の領域は、過熱蒸気、要するに気体そのものである。臨界圧力よりも高圧の気体を超臨界流体 (supercritical fluid, SCF) と別の名前と呼ぶ。超臨界流体は臨界温度よりも高温で臨界圧力よりも高圧の気体であるが、液体と気体の区別がつかない「臨界点」を越えた領域にあるためこのように呼ばれる。

超臨界流体とは、臨界点以上の温度・圧力にある物質の状態として定義される。この領域の流体は、一般的な気体を持つ拡散性と、液体が持つ溶解性を合わせ持つことが知られており、およそ次のような特長があるといわれている。

- ① 圧力を変えると大きな密度変化があるため、大きな溶解度差が得られる。
- ② 低粘性で高拡散性であるため液体溶媒よりも物質移動が有利
- ③ 熱容量と熱伝導率が大きく、高い熱流束が得られる。
- ④ 溶媒和 (solvation、水の場合は水和) により反応速度が大きい

溶媒などのプロセス流体の物性を変えようとするとき、温度を急激に変化させることは容易ではないが、圧力を変化させることは比較的容易である。臨界点付近や超臨界流体では、小さな圧力変化によって物性を大きく変えることができるため、たとえば、圧力制御を行うことによって特定の物質を溶解させたり、析出させたりといった操作が可能となる。超臨界流体は、従来の有機溶媒に代わる環境負荷の小さな分離・反応溶媒としての利用が期待されている。表 2-1-3 に代表的な物質の臨界温度と臨界圧力を示す。臨界点付近を除けば、ガス屋が取り扱う流体の気体と液体の境界は、比較的是っきりとしている。工学的には気液の物性は

きく異なっており、特に低温気液二相流の取り扱いが工学的に重要な研究課題となっている。

表 2-1-3-超臨界流体の利用が考えられる物質の臨界温度および臨界圧力

物質	T _c [K]	P _c [MPa]	利用例
二酸化炭素	304.12	7.374	様々な物質をよく溶解すること、溶解後に二酸化炭素を気化させて回収しやすいこと、臨界温度が室温に近いため熱変性を起こしやすい物質の抽出・分離に向いていることなどが特長。油や機能性食品の有効成分の抽出や食品・医療機器の殺菌など
水	647.14	22.064	臨界温度が高く、酸化力が非常に高いため、分解しにくい物質を分解することができる。PCB やダイオキシンの分解が考えられている。
メタン	190.56	4.599	
エタン	305.32	4.872	
プロパン	369.83	4.248	
メタノール	512.64	8.097	使用済みの PET ボトルを粉碎したものと反応させ、PET の原料モノマーに加溶媒分解できる。
エタノール	513.92	6.148	

(3) 低温流体の気液二相流

深冷空気分離装置の圧力は、500kPa 程度であるため、一般的な工業装置と比較すると、あまり高圧とはいえない。しかし、温度が 80K 程度と低いため、気体と液体の密度比はあまり大きくない。気体の空気と液体の空気が共存する領域では、気液の密度比は 30~500 倍ほどになっており、水と水蒸気の密度の比が 1600 ほど (100°C のときの液体の密度 959kg/m³、気体の密度 0.6kg/m³) であることと比較すると、気液の密度比が小さい。低温気液二相流は、実際の圧力は低くても、物性や挙動は高温高圧のプロセスに似通ったものになる。また、法令上でもこのような低温の液体は「高圧ガス」である。容器の中でそのまま常温まで昇温すると、蒸発して高い圧力の気体になるため、「液化ガス」「高圧ガス」として取り扱われる。

工学的には、いくつかの相が共存する流れを「混相流 (multi-phase flow)」と呼び、気-固混相流、気液二相流 (vapour-liquid two phase flow) などが、機械工学、化学工学系の重要な研究テーマとなっている。深冷空気分離装置の中には、蒸留塔や熱交換器など、気液が共存する機器が多く、気液の体積比、質量比、密度比

などによって、それぞれ特徴的な流れを生じる。低温気液二相流特有の伝熱（沸騰・凝縮）と物質移動（蒸留）に関する詳細な研究が行われている。

たとえば、混相流の中には、異なる相が混じらずに層をなす流れがあり、気液二相流の水平配管であれば、配管の下側に液体、上側に気体が二つの層に分離した成層流れ（stratified flow）が生じることがある。もし成層流れが、高温の冷却管で生じると、伝熱性能が低下して金属が焼損するおそれがある。一方、低温の装置では伝熱性能が低下してもさすがに焼損するほどの高温にはならないため、機器の限界性能の実験的研究のために、実流体ではなく液体窒素などの低温流体が用いられることがある。

なお、成層流れは、気液二相流だけでなく、気体と気体、液体と液体が混じりあわない場合にも起こる。このような場合は、混相流（二相流）ではなく「密度成層」と呼ばれる。重力のある地球上では、密度による分離が様々なところにあり、大気や海洋の研究では、成層（stratification）の取り扱いが重要である。（「二層流」は「二相流」とは概念が異なり、二相流ほど広く認知・研究されてはいない）

補足 2-6：気体・液体・固体以外の相

一般的な物質の相図には、気相、液相、固相の3つの状態が示されるが、物質の状態を示す「相」は3種類だけではない。いくつかの特徴のある相についてまとめる。

①液晶（liquid crystal）

液体の流動性と結晶の異方性を持つ状態を「液晶、liquid crystal」と呼ぶ。特定の物質では、分子は液体のように流動するが、全ての方向が揃って自由な回転ができないという状態、液晶が存在する。発見されたのは1888年とかなり古い。

液晶には、サーモトロピック液晶（熱や圧力によって相変化するもの）とリオトロピック液晶（温度と成分の構成によって相変化するもの）がある。「液体と固体の中間の性質を持つ」状態というのは、イメージしやすいものではないが、液晶を用いた液晶ディスプレイパネルが生活の中に広く浸透しており、全く珍しいものではなくなっている。1968年に最初に液晶表示装置が開発され、その後、モノクロ表示→カラー表示、セグメント表示→ドット・マトリクス表示と進化し、1990年代以降は、大型のテレビからカメラ、携帯電話、時計まで大小様々な機器の表示装置に使用されるようになった。

②アモルファス（amorphous）

「アモルファス（非晶質）」は、結晶のような長距離秩序はないが、短距離秩序を持つ物質の状態である。液体のような乱雑な構造を持つが、分子は比較的固定されているため、固体に分類されることもある。よく知られるアモルファスには、ガラス、ゴム状態、ポリスチレン、アモルファス半導体（アモルファスシリコン）、アモルファスカーボン（無定形炭素）、ダイヤモンドライクカーボン（DLC）などがある。

多くのアモルファスは、ガラス転移温度以上になると軟化し液体状になる。アモルファスを発見したイェンス・ベルセリウス（1779～1848年、スウェーデン）は、化学の分野で極めて重要な多くの発見と功績が知られている。（原光雄著「化学を築いた人々」14名の中の6番目に記されている）。ベルセリウスは、元素記号をアルファベットの一文字（あるいは二文字）で表わすことを提唱、化学を有機化学と無機化学に分類、3つの新元素を発見している（セレン、トリウム、セリウム）。ドルトンの求めた原子量は非常に不正確なものであったが、ベルセリウスは数多くの元素の原子量を精密に測定、分子原子仮説を進展させた。また、アモルファスの他にも、ハロゲン、異性体、有機物、触媒、たんぱく質など数多くの化学の用語を考案している。



図 2-1-25-イェンス・ベルセリウス(1779～1848年)
(Wikipedia)

アモルファスである「ガラス」は液体なのか固体なのか、という問題が議論されている。固体とは、「分子が規則正しく並んだ構造をとる結晶」と定義されるが、ガラスの内部は分子がランダムにつまった構造であるから、定義としては「液体」である。この「動きが凍結した液体」のことを「ガラス状態」というが、では、これを粘性が極端に大きな液体とするのか、「ガラス相」という新しい状態とするのか、まだよく解明されていない。

ガラスは液体なのか固体なのかという問題は、液体とは何かという科学の問題でもある。

また、非常に大きなスケールでは、同じものが固体であったり液体であったりする。地球内部のマントルは、岩石であり地球化学的には「固体」であり、地震波の伝達からも固体とされている。しかし、時間軸を長くすると対流しているため、地球物理学的には「液体」とみることもできる。

③低温での特殊な状態

低温における「超伝導状態（現象）」が見出されている（1911年、ヘイケ・カメルリング・オネスが発見）。超伝導体は、完全な導電性を持ち、磁場を排除す

る。超電導機器などに利用されている。超低温において「超流動状態（現象）」が見出されて（1937年、ピョートル・カピッツァが発見）、流体は、完全流体となり完全な熱伝導性も持つ。

④高温での特殊な状態

高温の気体ではプラズマ状態が現われる。電子が原子から離れ、自由に動き回れる状態となる。宇宙では最も多い物質の状態である。

2. 1. 4 分子の発見、アインシュタイン (Albert Einstein)

2. 1. 4. 1 分子の未発見

気体の液化や実在気体の研究が始まったのは、19 世後半であるが、その 30 年ほど前にドミトリ・メンデレーエフ(1834~1907 年、ロシア)が元素の概念を、周期律 (periodic law) という法則でまとめ、周期表 (periodic table) を提案した (1869 年)。

周期律に従う「元素 (element)」という化学的性質をもつ最小単位の概念が確立し、元素を構成する「分子 (molecule)」を取り扱う研究が進み、ファラデーが示したように、液体と気体は異なる状態の同じ「分子」であるということが理解されるようになっていた。

しかし、メンデレーエフによって提案された元素の周期表には、まだ空欄 (未発見の元素) が多く、希ガスが入る族 (現在の 18 族) の元素は何も発見されていなかった。また、空気などの気体には、元素を構成する気体分子 (粒子) が含まれているということは、ほとんど間違いがないものと思われていたが、分子そのものは、まだ発見されていなかった。元素という物質の性質を研究する科学は進んでいたが、その元素を構成する原子や分子は誰も見たことがなかったのである。

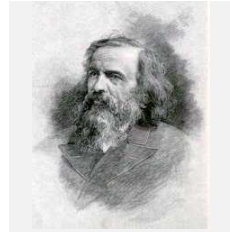


図 2-1-26-ドミトリ・メンデレーエフ (1834~1907 年)、Wikipedia

19 世紀末に、熱力学の研究が進み、気体の液化が実現され、気体と液体の状態方程式も見出されるようになり、物質を取り扱う多くの研究とそれを扱うビジネスが現われ、それらは「分子の存在」を前提としていた。分子があるらしいということは分かっているても、分子は予想通り、あまりにも小さく、顕微鏡では観察することはできなかった。ファン・デル・ワールスは、分子の大きさと分子間力を考慮して実在気体の状態方程式を導いたが、分子の形も大きさも、その存在も全て理論上のものであり、分子は「仮想の粒子」として取り扱われていたのである。

科学の手順や手法は、はじめに実物の観測や現象の発見があり、これを研究し、理解し、理論化、定式化されるというのが一般的である。しかし、理論からその存在が予言され、当初は観測されることがなく、後年、予言通りに発見されたという例も少なくはない。

たとえば、湯川秀樹が予言した中間子、パウリが予言したニュートリノ、ディラックの反粒子 (陽電子)、ヒッグスが提唱したヒッグス場のヒッグス粒子などがある。一方で、このような科学の手法を好まない学者も多く、湯川の間接子論も当

初は、理論上の素粒子（当時、中間子は素粒子とされていた）であるとして、その提案は支持されなかった。最初に発見された「ミュー中間子」と呼ばれた新粒子は、中間子の性質を持たず、レプトンであることが分かり、ミューオンと名前が変えられたが、その後、湯川が予言した中間子が数多く発見された。湯川が予言した中間子は理論上の粒子ではなく実在する粒子であることが分かった。ただし中間子は、素粒子ではなく、さらに内部構造を持つハドロンであるため、分類にもよるが30種類以上が見つかっている。

補足 2-7：仮想粒子

現在、「仮想粒子 (virtual particle)」という用語は、場の量子論（相対論的量子論）において、「実粒子」のうち、直接観測される「実粒子」と実験では観測されない「仮想粒子」を分けて考えるときの概念として用いられている。すなわち、仮想粒子とは未発見の仮想の粒子ではなく、実在するが観測されない粒子のことを指している。ここでは、100年前まで発見されなかった仮説上の分子を当時の仮想の粒子と呼んだ。

ここに例を示した中間子、ニュートリノ、陽電子、ヒッグス粒子は、いずれも予言した人と発見した人が異なっており、理論物理学と実験物理学がタッグを組んで長い時間をかけて得られた成果である。未発見粒子は、発見されていないものの、存在しないとつじつまが合わない、あるいは、存在すると多くのことが説明できるものであるが、いつも都合よく見つかるというものではない。予言後すぐに見つかる粒子もあるが、多くはその観測の困難さから長い年月を要している。ピーター・ヒッグス（1929年～、英国）が、南部陽一郎の対称性の破れを元にして、物質の質量の起源を説明するヒッグス粒子を提唱したのは1964年、ヒッグス35歳の時である。しかし、ヒッグス粒子が初めて観測されたのは2012年である。大型ハドロン衝突型加速器を用いた実験からヒッグス粒子の存在が確認され、実験を指導した CERN のフランソワ・アングレールとヒッグス粒子を予言したピーター・ヒッグスに2013年のノーベル物理学賞が授与されたが、ヒッグスは84歳になっていた。

アインシュタインが一般相対性理論（1916年）の中で予言した重力波は、100年後の2016年に米国で初めて発見が報告された。現在も、重力波の確証を得るための実験や観測が、米国や日本などで続けられており、理論が実証されるのに1世紀かかることもある。

現在の物理学における最も大きな「未発見のもの」は「ダークマター」と「ダークエネルギー」である。米国 NASA や欧州 ESA がこれまでに打ち上げた3機の宇

宙論観測機（人工衛星と人工惑星）によって、ダークマターとダークエネルギーは、宇宙（物質とエネルギー）の95%を占めていると推定されたが、未だにその正体は特定されていない。現在、莫大な量の銀河や星があることが分かっており、それらの質量やエネルギーを全て合計し、さらに観測されていない星や銀河を全てあわせても、それは宇宙のわずか5%にしかならないという。宇宙全体の95%が未知のものであるとは驚きであるが、長い間の物質や化学の研究、特に気体の研究からその存在を多くの人が信じて疑わなかった「分子」ですら、わずか100年前までは、未発見の粒子であった。

自然界には、あるはずなのに見つからないということがよくある。水や空気は分子が集まったものだと考えられ、アヴォガドロの分子説などの概念が、多くの観察や実験事実を説明していたが、分子という小さな粒のようなものは、想像上のものであって、科学的に存在が証明されたものではなかった。

実在気体の状態方程式の中でも、球状の原子やそれを組み合わせた分子のモデルが考えられ、分子が占める排除容積やそこから得られる分子の大きさ、分子間力などが研究されたが、それは、分子が存在すると都合がよいというだけであって、分子を発見したということではない。20世紀以降に生まれた人は、分子が仮想の粒子であった時代を知らないが、20世紀初頭の分子とは、存在するはずなのに発見できない現代のダークマター、ダークエネルギーのような存在であった。

産業ガスのビジネスは、簡単に言うと「空気に含まれる分子を分けて売る」商売である。19世紀末に酸素ガスの商業生産が始まった時、酸素という元素の概念はあったが、酸素分子は仮想のものであり、酸素ガスの会社は、未発見の「仮想の粒子」を瓶に詰めて売る商売を始めたということである。化学物質の全てが分子からできているので、産業用に製造され販売される材料の中で、酸素だけが特別に未発見なものという訳ではないが、液体や固体の物質、特定の比率で混合、化合されている素材や製品、あるいは、目に見えるものや手で触れることのできる製品は、人為的に機能を与えられた物質である。加工によって付加価値が与えられた商品に対して、酸素ガスは、酸素という元素の持つ性質を提供する商品であり、その実体は、酸素の原子だけからなる非常に簡単な分子である。ガスビジネスは、他の工業製品とは異なり、最も元素に近い分子を売る商売である。しかし酸素会社が酸素ガスを売り始めた時、その中身「酸素の気体分子」は未発見の仮想の粒子であった。

補足 2-8：周期表 (periodic table) と「周期律表」

日本では、かつて「周期表」を「周期律表」と呼んだ時代があったが、これは周期律を誤解したために起こった誤訳である。

メンデレーエフが提唱した「周期律 (periodic law)」という法則とその周期律に基づいて作られる元素のテーブル「周期表 (periodic table)」が混同され、周期律表という言葉が生まれた。英語には、periodic law table という用語がなく、他の言語にもない。周期律表という言葉は、日本語特有の呼び方である。現在では、法則は周期律、テーブルは周期表と呼ぶように改められ、化学の辞典や教科書では、周期律表という言葉は使われていない。

坂根弦太氏 (岡山理科大学) が、周期表という日本語に関する詳細な調査を行い、「化学用語としての周期表」(日本化学会、化学と教育 58 巻 4 号、2010 年) で報告、解説を行っている。

坂根氏は、「明治以降の書籍、辞典、教科書には、周期律表、週期律表、週期表、周期表、同期表など様々な表記」があり、『『周期表』の認知度・定着度は予想を超える低さ』であるとし、『『元素を周期律に従って並べた表が周期表』という化学の土台たる知識・理解が、現在の日本社会における科学リテラシーとして十分に浸透していないことが見える』と記している。教科書が間違っていたのだから、大勢の人が間違えるのは仕方がないが、その結果、日本のリテラシーがかなり厳しく評価されている。

2. 1. 4. 2 ブラウン運動の理論、分子の発見

20世紀初頭、ようやく、分子の実在が確められた。

話の始まりは、19世紀の初めに発見された「ブラウン運動」に遡る。ブラウン運動による分子の説明は、日本の中学校の理科の教科書に出てくる。また、各地の科学博物館には、ブラウン運動と分子を解説する展示コーナーも多い。ブラウン運動は、日本の初等教育の課程にあって、誰もが習っているはずであるが、ガス分子を売るガス屋としては、分子発見につながったブラウン運動のことを、中学校レベルよりも少し詳しく復習しておきたい。

ロバート・フックは製作した顕微鏡を使って、微小な世界を記述、ミクログラフィアを執筆した(1665年)が、その中でコルクの中に網目状の組織を記述、これをセル(cell、細胞)と名付けた。フックが発見したのは、細胞の抜け殻、細胞壁であるが、これが、生物の最小単位、細胞の概念の始まりである。およそ170年後、植物学者ロバート・ブラウン(1773~1858年、スコットランド)が、細胞の中の器官のひとつ細胞核を再発見した(1831年)。

最初の化学者ロバート・ボイルと17世紀の万能人ロバート・フックが空気の研究を行ってから2世紀、分子の発見(ただし空気の分子ではなく水の分子)のきっかけは、植物学者ロバート・ブラウンであった。

ブラウンは、植物の細胞の研究を行う中で、花粉から出てくる微粒子の運動を顕微鏡下で観察し、その結果を「植物の花粉に含まれている微粒子について」という論文で発表した(1827年)。花粉を水に浸すと花粉は水を吸って浸透圧で破裂、花粉の中からたくさんの微粒子が出てくるが、ブラウンはその様子を顕微鏡で観察し、微粒子が不規則に動く現象を発見した。このような現象は、その100年以上前から知られていたようであるが、これが偶然のものではなく、普遍的な現象として観測・報告したのは、ブラウンが初めてであったため、この現象は「ブラウン運動(Brownian motion)」と名付けられた。

ブラウンは、当初、花粉の中には生命の源が含まれており、これが微粒子を動かすものと考えた。また、生きている標本だけではなく、古代の植物標本や石炭の微粒子からもブラウン運動が観測されたため、植物の中には、「永遠に続く生命の原子」が存在するものと考えられた。しかし、その後、生物に由来しない無生物の微粉、鉱物、金属、煙、コロイドにもブラウン運動があり、生命の原子というものは存在しないことが分かった。生命科学の研究の過程で発



図 2-1-27-ロバート・ブラウン
(1773~1858年)
Wikipedia

見され、無生物にもあることが分かったブラウン運動は、生物学者や物理学者の興味を引かなかつたのか、その起源については、解明されることがなく、長く科学の謎のままとなっていた。

ブラウン運動の発見から 80 年後、アルベルト・アインシュタイン (1879~1955 年、ドイツ) が、ブラウン運動の起源を理論的に説明、分子の存在の実証につながった。

アインシュタインは、世界最古の物理学雑誌、Annalen der Physik に投稿し掲載された論文 "Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen" (1905 年) の中で、熱運動する水分子の衝突がブラウン運動の起源であることを説明した。この論文の長い表題は、邦訳すると「静止液体中に懸濁した微粒子の熱の分子運動論から要求される運動について」となり、どこにもブラウン運動という言葉はないが、その内容から一般的に「アインシュタインのブラウン運動の論文」と呼ばれる。

アインシュタインは同じ年に「光量子仮説」と「特殊相対性理論」の二つの重要論文を発表したが、これらの理論は、当時の大学では理解ができず、博士論文としては受理されなかった。そこで、アインシュタインは、より分かりやすいであろうと考えて、この「ブラウン運動の論文」を博士論文として提出することにした。本文は短く、12 ページしかないが、分子の存在を決定付ける重要な論文となった。

アインシュタインは、ブラウン運動の論文の中で、熱平衡状態における微視的な分子運動と、巨視的に観測できる応答との関係を示す統計力学の法則、揺動散逸定理 (fluctuation-dissipation theorem) を用いて、ブラウン運動の不規則な運動が、流れの中で粒子を引き留める力を生み出すことを明らかにした。アインシュタインの関係式は、次式で示される。

$$D = \left(\frac{R}{N_A} T \right) \mu = \mu (k_B T)$$

ここで、 D は平衡状態におけるゆらぎを特徴づける拡散係数、 μ は、非平衡での外力への応答を表す易動度 (移動度)、 $R=8.314\text{J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ は、気体定数、 N_A は、アヴォガドロ定数 (当時はアヴォガドロ数)、 $k_B=1.386 \times 10^{-23}\text{J}/\text{K}$ は、ボルツマン定数、 T は、熱力学温度 (当時は絶対温度) である。一番右の右辺のかっこの中は、拡散係数と易動度の比例関係を示し、温度 T の環境におけるエネルギー、平衡統計力学の本質を表わす項とされる。

驚くべきことに、アインシュタインの関係式と同じ結論が、ほぼ同時に 3 人の研究者から発表されていた。1904 年にウィリアム・サザーランド (1859~1911 年、

スコットランド)、1905年にアインシュタイン、1906年にマリアン・フォン・スマルコフスキー(1872~1912年、オーストリア=ハンガリー帝国・ポーランド)が独立して導いているのである。

サザーランドはスコットランド生まれ、メルボルンで新聞記者をしながら時々大学の講師の職につくという研究生生活、アインシュタインはスイス特許庁の特許審査官、スマルコフスキーはポーランド・ルワフ大学の物理学者でコペルニクス協会の会長である。現在のように情報が瞬時に伝わる時代ではない。オーストラリア、ドイツ、ポーランドの3人は、それぞれが全く異なる環境で独立して同じ結論を導いた。先取権争いのようなものは記録されておらず、この式は、サザー

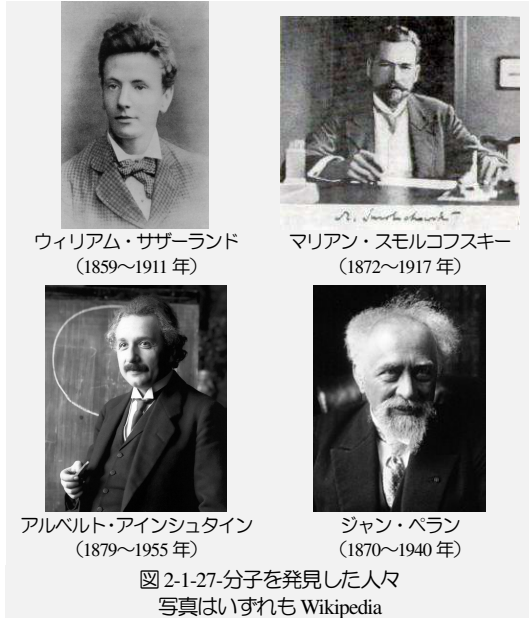
ランドーアインシュタインの式、あるいは、アインシュタインースマルコフスキーの式とも呼ばれる。いずれにしてもアインシュタインの名前は入っている。

ここで、粒子が3次元の「球形」であり、低レイノルズ数の液体中を拡散するとした時、ゆっくりと移動する球体に働く抵抗力に関する流体力学のストークスの式 $f = 6\pi\eta av$ を用いると、次のストークスーアインシュタインの式が得られる。

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta a} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

ここで、 η は流体の粘性係数(viscosity coefficient)、 a は球形粒子の径(ストークス半径)である。粘性係数は、ニュートン流体における速度勾配とせん断力の比例関係を表わす係数であり、物性として取り扱う場合は、「粘度(viscosity)」とも呼ぶ。

揺動散逸定理は、「熱平衡にある系が摂動を受けた時に示す応答は、系の自発的なゆらぎに等しい」という仮定から導かれる「ゆらぎと抵抗の関係を表わす」統



計力学の定理であり、見えないほど小さな分子の運動と巨視的に観測できる現象を関係づけている。

ストークス-アインシュタインの式と詳細な実験から分子の存在を確認することができる。よく知られているように、この時、アインシュタインはスイス特許庁の職員であって研究機関に勤める研究職ではない。研究室や実験室がなく共同研究者もいないアインシュタインは、論文の中で次のように述べている。「温度 17 度の水の中に直径 1 ミクロンの粒子があるとすれば、気体分子運動論から期待されるアヴォガドロ数の値と実験から得られる粘性係数、拡散係数から、平均自乗変位が得られ、毎分 6 ミクロンほど粒子が動くはずである。このことは、熱理論にとって重要であるから誰かに実験してもらいたい」。温度 17 度は 17°C、ミクロンは現在の 1 μm 、アヴォガドロ数は現在のアヴォガドロ定数と読み替えることができる。

パリ大学の講師であったジャン・バティスト・ペラン (1870~1942 年、フランス) は、アインシュタインの論文に基づいて、ブラウン運動の精密な測定を始めた。ペランは、原子核のまわりを電子が回っているという、原子模型を最初に発表した (1901 年) 物理学者であり、その後、長岡半太郎が、より詳細な原子模型 (1904 年、長岡の土星モデル) に発展させている。大学の研究者が、無名のアインシュタインの論文に注目したのである。アインシュタインは、論文の中で簡単に実験の手順を示したが、実際の実験は容易ではなかった。

ペランは、粒子径がほとんどそろったコロイド溶液を用意し、0.1mm の深さの水中で顕微鏡を使ってブラウン運動を観察、拡散係数を測定した。粒子径を揃えて実験の準備をすることも容易なことではないが、光学顕微鏡の下でブラウン運動をただ眺めるのではなく、微粒子の動きを観察して測定するという実験は非常に難しいと想像できる。ストークス-アインシュタインの式のうち、粘性係数、気体定数、熱力学温度はマクロな実験から決めることができるので、微粒子の動きから残りのアヴォガドロ定数が求められる。ペランが得たアヴォガドロ定数は、他の独立した方法で得られたアヴォガドロ定数の測定値とよく一致し、アインシュタインの理論の正しさが証明された。

統計力学は、マクロスコピックの現象とミクロスコピックの振る舞いを結びつける重要な学問であり、それまで観察することができなかった分子の存在を示す方法がアインシュタインの理論によって明らかにされた。この理論に基づいたペランの実験によって分子の存在が証明され、ペランはノーベル物理学賞を受賞した (1926 年)。

表 2-1-1 に、気体の液化、冷却から分子の発見までの簡単な年表をまとめる。

表 2-1-2-気体の液化から分子の発見

年	法則・発見	人物	理論・結果など
1807年	エネルギーの概念	トマス・ヤング	
1832年	塩素の液化	マイケル・ファラデー	様々な気体を液化
1861年	ジュール=トムソン効果	ジェームズ・ジュール ウィリアム・トムソン	
1869年	元素の周期表	ドミトリ・メンデレーエフ	周期律の理論
1869年	臨界点の発見	トマス・アンドリュース	
1873年	実在気体の状態方程式	ヨハネス・ファン・デル・ワールス	
1877年	アセチレンの液化 二酸化窒素の液化	ルイ・ポール・カイユテ	JT 膨張を利用
1883年	酸素の液化 窒素の液化	ジグムント・ウルブレフスキ カオル・オルショウスキー	
1894年	アルゴンの発見	レイリー ウィリアム・ラムゼー	
1896年	水素の液化	ジェームズ・デュワー	JT 膨張を利用
1905年	ブラウン運動の理論	ウィリアム・サザーランド	分子の存在を実証
1905年		アルベルト・アインシュタイン	
1906年		マリアン・フォン・スモルコフスキー	
1908年	ヘリウムの液化	ヘイケ・カメルリング・オネス	永久ガスの消滅
1909年	ブラウン運動による分子の発見	ジャン・バティスト・ペラン	
1911年	金属の超電導の発見	ヘイケ・カメルリング・オネス	
1925年	ボーズ・アインシュタイン凝縮	サティエンドラ・ボーズ アルベルト・アインシュタイン	レーザーのドップラー効果で原子の動きを封じ込める超低温冷却法
1926年	ヘリウムの固化 ヘリウム3の液化	ウィレム・ヘンドリック・ケーンソ	高圧化でヘリウム3の固化に成功
1937年	ヘリウムの超流動の発見	ピョートル・カピッツァ、 ジョン・F・アレン、 ドン・マイスナー	
1950年	ポメラランチュク効果、ポメラランチュク冷却	アイザック・ポメラランチュク	液体の方が固体よりもエントロピーが小さい状態をヘリウム3で発見
1951年	希釈冷凍の発明	ハインツ・ロンドン	ヘリウム同位体の希釈溶解を利用した極低温発生

なお、はじめて酸素を液化したのはルイ・ポール・カイユテ（1877年）であるとする資料や記述が多く見られるが、低温工学・超電導学会の資料では、最初に

酸素と窒素を液化したのは、シグムント・ヴルブレフスキとカロール・オルシエフスキーである（1883年）としている。カイユテは、実験室のガラス管内で減圧時に酸素の液化（霧）を確認しただけであるが、ヴルブレフスキらは、酸素と窒素を実際に液化することに成功したということである。

補足2-9：誤ったブラウン運動の説明

日本の中学校の理科では、「原子や分子の存在を実感させるための実験」としてブラウン運動の観察を取り入れている。ブラウン運動は、身のまわりの物質を利用して原子や分子の存在を明らかにできる唯一の教材とされている。しかし、かつて「ブラウン運動は花粉が動く現象」と、教科書までもが間違った説明を行っていたことがある。

ブラウン運動が顕微鏡下で観測されるのは、花粉からでる微粒子（デンプン粒子）である。ブラウン運動で花粉は動かない。

水分子の大きさは、およそ $3 \times 10^{-10} \text{m}$ (3 \AA) であるのに対し、一般的な植物の花粉は $5 \times 10^{-5} \text{m}$ ($50 \mu\text{m}$) ほどである。水分子を直径 10cm のボールにたとえると、5桁も大きい花粉の直径は 2000m くらいになる。水分子がいくら激しく運動しても、それによって花粉が動くことを観測することは不可能である。厳密な計算をしなくても、これだけ大きさが異なると花粉が動かないことが直感的に想像できる。

アインシュタインは、ブラウン運動の測定が可能な微粒子の大きさをおよそ $1 \mu\text{m}$ (10^{-6}m) と推定したが、かなり小さな花粉でもこれの50倍から100倍は大きい。膨大な数の水分子が激しくぶつかれば、花粉が全く動かないということはないだろうが、少なくとも光学顕微鏡でブラウン運動を観察できるはずはないのである。

実際に顕微鏡を用いて観察すれば、花粉がブラウン運動をしないことは明白であり、国立教育研究所・物理学研究室の板倉聖宣氏は、教育用の映画の撮影時に花粉が全く動かないことに初めて気づき、自分自身の勘違いに気付いたという。板倉氏は、その後、ブラウン運動にまつわる誤解を調査し「思い違いの科学史」（朝日新聞社、1970年）の中で解説している（6名の共著の24篇の事例のうちのひとつ）。

板倉氏が調べたところ、驚くことに長岡半太郎をはじめ日本を代表する数多くの優秀な研究者、湯川秀樹や坂田昌一までもが著書の中で誤った記述をしているという。そのためか、当時の理科の教科書の大半が間違っていたという。

当時出版された科学の本には、顕微鏡を使って水分子によって動く花粉を見た

という学者の対談記事まで存在し、倍率の劣る顕微鏡でも大きな花粉なら見えるのでブラウン運動を観察できるとさえ書かれているという。もともと動かない花粉がさらに大きくなれば、益々動かないはずであり、対談した学者が実際に実験を行っていないことは明白である。これは思い違いというよりもあきらかな作り話、嘘、ということになる。分子を議論する物理学者や化学者は、実際には花粉を顕微鏡で見たことがなく、興味もなかったのに、まるで自分で見たことのように花粉のブラウン運動を伝えたのだという。これが活字になって出版されていたということが大問題である。

板倉氏以外にも、実際に実験を試みて花粉がブラウン運動しないことに気付き、ブラウン運動を記述した一連の著作の誤りを指摘した科学者もいたが、多くの教科書や書籍が訂正されることがなかったという。板倉氏は、欧州でも、同様の間違いが見られたが、原文に触れやすく、科学教育の内容の見直しや確認が行われる機会が多いという環境もあって、ほとんどの書籍が訂正されたが、日本ではあまり原論文のチェックをしないため、一度、間違いが広まると、長く訂正が行われず、嘘が広まるらしいと述べている。

ブラウン運動で花粉が動くという「事件」は、高名な学者でさえ誤解した情報を流布することがあるという事例として知られている。いかにすばらしい先生が書いた本であっても、自分で考えなければならぬという教訓となっている。われわれが、ブラウン運動の原書に触れることはほとんどない。しかし、どこかおかしい、水分子に比べてはるかに巨大な花粉が本当に動くのか、といった疑問を持つことが必要である。

花粉と花粉の中の微粒子の取り違いは、大した違いではないという人もいるようであるが、一般的に、3桁も異なるものを、ほとんど同じものだという事はない。「思い違いの科学史」の中には「黄熱病の菌をみた(中山茂)」という章もある。黄熱病はウィルス性疾患なので顕微鏡では見えない。細菌は μm 、ウィルスは 50nm 程であり、2桁くらい大きさが異なる。ただ単に非常に小さいとはいっても、その中には異なる階層があり、ひとまとめにすることはできないことがある。原子と原子核も大きさが3桁くらい違う。したがって、同位体を議論する時は、同位体の違いと分子の違いを混ぜこぜにしてはならない。重さの違いはあるが原子の大きさの違いはほとんどない。

花粉と花粉の中の微粒子を間違えたこのブラウン運動の誤報事例から、桁を勘違いすると大間違いすること、権威と言われる人でも大変な間違いをすることができることを学ぶことができる。何かおかしいと思ったら自分で計算してみることも重要だと思う。

補足 2-10：元素と原子と同位体

元素 (element) と原子 (atom) と同位体 (isotope) の概念の混同が多いので、整理をしておく。

元素とは、ある性質を持つ物質の根源となる概念であり、たとえば、酸素元素、窒素元素、炭素元素などは、それぞれ特有の性質を持ち、より具体的には、同じ原子番号 (atomic number) を持つ原子をまとめて元素と呼ぶ。したがって原子の個数は数えることができるが、元素は数えることができない。元素の周期表において、〇〇番元素として順番が数えられる。

これに対して、原子とは、元素を構成する「粒子」であって、酸素元素の中に含まれる原子は必ずしも同じ原子ではない。同じ元素に含まれる異なる種類の原子を同位体と呼ぶ。

同位体は、やや定義が曖昧ながら、「定同位体」、「放射性同位体」、「核異性体」という3種類に分類される。原子を同位体に分類する時、異なるのは原子ではなく原子核であり、また核異性体を同位体という名称で呼んでいないため、3つの同位体を異なる原子核の「核種」と呼ぶ方法もある。

同位体の定義が曖昧というのは、全ての原子が崩壊する可能性を持っているため、原則的には、全ての原子が放射性同位体ということになってしまうが、常識的な範囲で安定な原子が存在するため、これを安定同位体と呼び、放射性同位体や核異性体と区別しているということである。

比較的半減期が長いもの、あるいは崩壊が数値として確認されていないものが安定同位体と呼ばれ、半減期が短い、あるいは半減期が長くても放射線が比較的強いものが放射性同位体と呼ばれている。どこからが安定、どこからが放射性和みなすのかが、厳密に数値が定義されているのではなく、取り扱う時の都合で決められている。また、放射性同位体全てが、放射性物質 (放射能を持つ物質) として法的な規制を受けている訳ではないため、放射性物質ではない物質からも放射線は出ている。

元素、原子、同位体 (3種の同位体、同じ元素の異なる核種) は、このように用語が定義されているが、時々、これとは異なる用法をみかけることがある。たとえば「同位元素」「放射性同位元素」、「放射性元素」「 ^4He 元素」などという言葉である。

放射性同位体 (radioisotope, RI) あるいは放射性核種 (radionuclide)、とは、放射線を放出して放射性崩壊を起こす能力 (放射能) を持つ同位体である。「安定」、「放射性」というのは核種の区分であって元素の性質ではないので、放射性元素

という呼び方はおかしい。しかし、歴史的には、ウランやラジウムなどの強い放射線を出す物質が最初に発見された時、これらの元素は全ての同位体が放射性であったため、放射線を出すと言う能力（放射能）が元素の性質と思われた時期があった。しかし、その後、JJトムソンによってネオンの中から安定同位体が発見され、元素には、安定な原子と強い放射線を発する放射性的原子と核異性体の原子という3種類があることが分かり、放射性とは、元素の性質ではなく核種の性質であることが明らかとなった。

放射性同位元素という言葉は、ウランのように安定な核種がひとつも存在しない元素に対して、放射性という性質が元素の持つひとつの性質であると考えられたときに作られた言葉である。現在では、全ての元素が多数の同位体を持ち、同位体の性質は、元素の性質とは別のものであるから「同位元素」という言葉は正確ではない。私の手元に残っている学生時代の放射性物質の取り扱い者を登録する手帳の表紙には「放射性同位元素」の取り扱いと書かれている。1970年代は、同位体という言葉と同位元素という言葉がほぼ同義的に用いられていたようである。英語には同位元素という言葉がなく、もし訳語をあてるとすると isotope (同位体) となる。

酸素、窒素、ウランなどは、それぞれの持つ原子番号によって特徴付けられる同じ化学的性質を持つ元素という集合であるが、放射性という特性は元素の種類とは関係なく、全ての元素が持つ放射性同位体の特性である。

この他にも、同位体が偏っている元素を特別に呼ぶ例がある。天然に存在する核種がひとつしかない、あるいはひとつの核種の天然存在比が極端に大きい元素を「単核種元素 (mononuclidic element)」という。ベリリウム、フッ素、ナトリウム、金、トリウムなど非常に種類が多い。

天然に存在する安定同位体がひとつしかない元素を「モノアイソトピック元素」と呼ぶ。たとえば、バナジウム、ルビジウム、インジウムなどには、天然の安定同位体がひとつしかない。

単核種元素やモノアイソトピック元素も、元素の性質ではないが、たまたまそういう同位体の組み合わせが存在する元素という意味であって、元素の性質ではない。

次の表に元素、同位体に関する用語をまとめる。

表 2-1-3-元素に関連する用語のまとめ

元素 element	同じ原子番号を持つ原子から構成される同じ化学特性を持つ最小単位
安定同位体 (SI) stable isotope	崩壊しにくく長期間安定している核種。極めて半減期が長く放射線が出ない核種。
放射性同位体 (RI) radioisotope	崩壊しやすい核種。半減期が短い、あるいは半減期が長くても強い放射線を出す核種。
核異性体 nuclear isomer	原子核がある程度の時間、励起した状態を保っている核種。半減期が安定同位体よりはるかに長い核種もある。
放射性 (同位) 元素※ 放射性同位体 核異性体	安定同位体が存在しない元素をこのように呼ぶことがあるが、放射性は元素の性質ではない。かなり広く用いられている。
単核種元素 mononuclidic element	天然に存在する核種がひとつだけの元素
安定同位体 放射性同位体	ベリリウム、フッ素、ナトリウム、アルミニウム ビスマス、トリウム、プロトアクチニウム
モノアイソトピック元素 monoisotopic element	天然に存在する安定同位体がひとつだけの元素
安定同位体 放射性同位体	バナジウム、インジウム、ランタン、セニウムなどは安定同位体がひとつで、他に天然の放射性同位体がある
放射性物質 radioactive substance	放射性同位体が含まれ、取り扱いに注意が必要な物質。単一物質と混合物がある。放射性同位体が含まれていても、管理上、放射性物質としない化学物質も多い (カリウムなど)。
放射能 radioactivity	放射性崩壊を起こして別の元素に変化する性質、能力。核異性体の場合、核種は変わるが別の元素には変化しない。
原子 atom	元素を構成する「粒子」。数を数えることができる
分子 molecule	原子からなる「複合粒子」。数を数えることができる

※「放射性同位元素」あるいは「放射性元素」は、正式な用語ではないため、これに直接対応する英語はない。radioisotope (放射性同位体) を用いる。

2. 1. 4. 3 アヴォガドロ定数 (Avogadro constant)

ペランがブラウン運動の実験から最初に得たアヴォガドロ定数は、 $N_A=5.5\sim 8\times 10^{23}$ 、現在のSIのアヴォガドロ定数は、 $N_A=6.022140857(74)\times 10^{23}\text{mol}^{-1}$ である。

アヴォガドロ定数は、SIで定義される物理定数のひとつであるが、かつては、アヴォガドロ数 (Avogadro's number) と呼ばれたことがある。具体的な違いとして、アヴォガドロ数は、分子などの数を表わす無次元数であるが、アヴォガドロ定数は、物理の比例定数であり、SIでは、 mol^{-1} の次元を持つ。アヴォガドロ定数は、「物質1molに含まれる要素の数」であり「 0.012kg の ^{12}C の原子の数」と定義されている。アヴォガドロ数とアヴォガドロ定数は、言葉は似ているが、定義と次元が異なっている。

アヴォガドロ数からアヴォガドロ定数への名称変更と定義の変更が行われたのは、1969年の国際純正・応用化学連合 (IUPAC) 総会である。およそ半世紀がたったが、古い教科書や辞典には、今でもアヴォガドロ数の表記があり、古い教育を受けた人の中には、今でもアヴォガドロ数を使用する人が少なくない。インターネットの主な検索エンジンでは、アヴォガドロ数を検索するとアヴォガドロ定数へ誘導される。

自然科学における計量の標準には、国際的な合意が必要である。条約に基づいて、定期的に国際度量衡総会 (CGPM、Conférence générale des poids et mesures) が開かれており、その下部機関として国際度量衡委員会 (CIPM、Comité International des Poids et Mesures) と国際度量衡局 (BIPM、Bureau International des Poids et Mesures) がある。BIPMは、最新のデータを収集・吟味・評価、改定を行い、推奨値を公表しているが、同様の活動を行う他の機関として、IUPAP (国際純粋・応用物理連合、International Unions of Pure and Applied Physics) と IUPAC (国際純正・応用化学連合、International Union of Pure and Applied Chemistry) がある。

アヴォガドロ定数は、基礎物理定数であり、その改訂は、ICSU (国際学術連合会議、International Council of Scientific Unions) の CODATA (科学技術データ委員会、Committee on Data for Science and Technology) に設置された基礎物理定数作業部会 (Task Group on Fundamental Physical Constants) が行っている。

計量の標準を決める仕組みは、なにやら非常に複雑であるが、アヴォガドロ定数という非常に重要な定数の推奨値は、CODATA が公表することになっており、過去3回、1986年、1998年、2003年に公表されている。

アヴォガドロ定数のCODATAの推奨値は、

$(6.02214199 \pm 0.00000048) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (1998 年)

$(6.02214150 \pm 0.00000010) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ (2003 年)

直近の改定で、百万分の 0.08 小さくなり、1 モル当たりの粒子数は 4.9×10^{16} 個少なくなっている。

現在、国際度量衡総会では、質量原器（国際キログラム原器）の劣化による質量基準の変化が懸念されている。国際度量衡局に保管されている質量原器は、1889 年に承認された白金イリジウム合金製の分銅であるが、表面に付着するガス分子によって徐々に重くなっている。1988 年に 42 年ぶりのメンテナンスが実施されたが、洗浄後の分銅の質量は $6 \mu\text{g}$ 減少した。物理学や化学の基準となる質量原器が経年変化すると他の物理量に与える影響が非常に大きい。そこで、質量を別の普遍定数から逆に質量を定義しようという動きがある。2018 年に制定が予定されている新 SI では、アヴォガドロ定数が定義値として固定され、質量は、質量原器で決められるのではなく、アヴォガドロ定数から逆に導出されるように変更される見込みである。

表 2-1-4 自然科学における計量の標準や規格の制定機関

組織名	位置付け、主な役割
国際度量衡総会 (CGPM)	メートル条約に基づき、世界で通用する単位系（国際単位系、SI）を維持する機関
国際度量衡委員会 (CIPM)	CGPM の理事機関
SI (国際単位系)	SI の詳細は CIPM で決定。国際温度目盛なども
国際度量衡局 (BIPM)	政府間機関。原器庫を持つ。協定世界時を生成。本部はフランスにあるがフランスからは独立。
国際科学会議 (ICSU) (約 20 機関)	国連と契約、助成を受けている NGO。
国際数学連合 (IMU)	数学分野での国際的な協力をを行う NGO
国際純粋・応用物理連合 (IUPAP)	各国の物理学学会や学術アカデミーによる連合組織
国際純正・応用化学連合 (IUPAC)	有機化合物、無機化合物、元素の公式な命名
国際天文学連合 (IAU)	天体に対する命名権など
科学技術データ委員会 (CODATA)	学際的な科学委員会
基礎物理定数作業部会 (基礎定数タスクグループ)	プランク定数、電気素量、ボルツマン定数、アヴォガドロ定数などを CGPM に提案
国際標準化機構 (ISO)	国際規格を策定するための NGO（電気を除く）
国際電気標準会議 (IEC)	電気工学、電子工学関連技術の国際標準化団体

アヴォガドロ定数の求め方は、ペランが求めた方法の他にいくつかの方法が知られている。

①ロシュミットによる計算 (1865 年)。

粘性係数と気体分子の平均自由行程を求めることによって分子の数を数える。

平均自由行程の概念はクラウジウスが導入 (1858 年) し、これをマクスウェル

が粘性係数と結びつけた (1860 年)。ヨハン・ロシュミット (1821~1895 年、オーストリア) は、液体と気体の密度を比較、平均自由行程、粘性係数から気体の全体積中に占める分子自身の体積の割合を求め、分子数を求めた。アヴォガドロ定数は 1 モルあたりの粒子数であるが、ロシュミット数は、単位体積中の分子数として定義されている。

$$N_L = 2.6867811 \times 10^{25} \text{m}^{-3} \text{ (0}^\circ\text{C, 1atm)}.$$

②プランクの法則 (輻射公式) による方法 (1900 年)。黒体輻射の理論とスペクトルの実測値から、プランク定数、ボルツマン定数が得られ、そこから電気素量とアヴォガドロ定数を計算することができる。

$$N_A = 6.18 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$$

③電気素量の測定とファラデー定数の測定から求める方法 (ミリカン、1906 年)。ファラデーの電気分解の法則 (1833 年) とミリカンの油滴実験から求められる。帯電微小油滴の落下の様子を顕微鏡で測定しなければならない。

④放射性物質が α 崩壊する時のカウント数からアヴォガドロ定数を求める方法がラザフォードとハンス・ガイガーによって提案され (1908 年)、ガイガー=ミュラー計数管 (GM 管、1928 年) によって、非常に正確に求められた。 $N_A = 6.09 \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$ 。(なお、カウンターを発明したのは、ガイガーの教え子ワルター・ミュラーなので、正しくはガイガー・カウンターではなく、GM カウンターと呼ぶべき)

⑤X 線の波長と結晶密度から求める (コンプトン、1923 年)。X 線の波長が正確に分かっていなければならない。X 線の波長を測定できるような回折格子が必要。

⑥シリコン格子定数の絶対測定 (米国 NBS、1965 年) X 線回折像から原子間隔を測定。現在 Si 同位体の組成をもとに精密な測定が行われている。

アヴォガドロ定数は極めて大きな数字であり、分子の数は非常に多く、分子の大きさは非常に小さい。どの方法も極めて難しい実験であることに変わりはない。

2. 1. 5 現代物理学と産業ガス

ここまで、ガス（気体）とは何か、その性質が確かめられ、物質とは何かという歴史を復習した。理想気体から始まったガスの研究が、ガスの液化という、われわれにとって最も重要な技術に発展していった経緯を学んだ。20世紀になって、アインシュタインの論文から、分子は、仮想のものではなく、実存することが証明された、科学や技術は新たな段階に進んでいった。

この時、26歳の若き天才アインシュタインは、希望した大学や研究機関の研究者の職を得ることができず、スイス特許庁の職員であったが、同じ年に、この「ブラウン運動の理論」のほかに、光は粒子性と波の性質を併せ持つ量子であるとする「光量子仮説」とマクスウェルの電磁気学を新たに記述する「電気力学に関する論文」という論文を提出した。これら3つの重要論文が提出された1905年は、後年、「奇跡の年」といわれ、世界の歴史が大きく変わった年と記録されるようになった。

マクスウェルの電磁波の方程式（1864年）は、それまでの電気や磁気に関する重要な法則を統一的にまとめ、新たな電磁気学を確立する画期的なものであったが、その結果、それまで信じられてきたニュートン力学には、決定的なほころびがあることが見出されていた。アインシュタインは、この大きな問題を解決する電気力学の論文を学位取得のために提出したが、学位を審査する大学には受け入れられず、この論文は量子の生みの親であるマックス・プランクによって評価され、後に「アインシュタインの特殊相対性理論」と呼ばれるようになった。アインシュタインがこの年に提出したもうひとつの重要論文、光量子仮説は、光の波動説と光の粒子説という200年に及ぶ物理学の大論争を解決に導く極めて重要な論文となった。受け入れられるのには長い時間を要したが、16年後の1921年になって、アインシュタインにノーベル物理学賞が授与された。

奇跡の年の3つの論文は、分子を発見した「ブラウン運動の論文」は博士号、「光量子仮説」はノーベル物理学賞となり、「特殊相対性理論」は世界を変え、10年後に発表したあらたな重力理論「一般相対性理論」は宇宙を変えた。

20世紀は、「量子論」と「相対論」という二つの新しい科学によって始まり、科学の世紀となり、それまでとは大きく異なる文明を築くことになった。

量子論は、19世紀最後の月に発表された1900年のマックス・プランクの論文から始まり、相対論は1905年のアインシュタインの論文から始まった。この二大理論以降の物理学を「現代物理学」と呼ぶ。

現代物理学とは、20世紀に確立された大きな科学の枠組みであり、これ以降のほとんどの技術、産業、文明が、現代物理学の基礎の上に成り立っている。

特に、産業ガスのビジネスは、現代物理学と密接な関係にある。110年前に分子が発見され、気体の液化が行われ、空気の深冷分離技術が発明された。その基本は、その少し前に始まる熱力学、分子論であり、それに続く現代物理学である。産業ガスのビジネスは、現代物理学が新しく産み出した最も古い産業のひとつであり、現代物理学の理解なしには、産業ガスの成り立ちや技術を理解することはできない。

また、逆に、産業ガスの技術が提供する低温技術やガスの高純度化技術は、低温科学、理論物理（素粒子、宇宙）、物性物理（半導体、電子工学）、など様々な研究や技術開発に必須の技術であり、産業ガスのビジネスがなければ、これらの科学・技術も今ほどには進まなかったはずである。また、20世紀初頭に始まる酸素の大量生産は、酸素溶断や酸素製鋼法による鉄の大量利用につながり鉄を使う大きな文明を支えた。窒素の大量生産は、化学産業や半導体産業を支えてきた。

最初の酸素の工業生産から100年以上が過ぎ、現在では、ガスの液化・分離・ガス利用などのガス取扱い技術は、ほぼ確立している。ガスの大量生産、安定供給、安全の確保は、多くの経験によって支えられているため、空気やその他のガスがどのようにして液化され、分離・精製されるのかといった仕組みを特に知らなくても困ることはない。今では分離や精製の技術は確立されて教科書に載り、「ガスの化学」が日常的に当たり前のこととして利用されている。

しかし、新たなガスビジネスの提案や高度な利用技術を考える時、その仕組みや基本的な理論を知っておくことは非常に重要であり、上手に取り扱う「ノウハウ」だけでなく、基礎科学である「ガスの物理」の「ノウハウ」も必要だと思う。

現在、考えられている物理学の3大理論は、「量子論」「相対論」「超ひも理論」である。ここでは、そのうち、ガスの物理に最も関係の深い「量子論」「相対論」について少し勉強しなさいと思う。

表 2-1-5-産業ガスの主な年表

年	人物など	できごと
1868年	日本	明治元年
1873年	カール・フォン・リンデ	アンモニア冷凍機を開発
1874年	デュワー	真空断熱
1877年	カイユテ	酸素の液化
1894年	レイリーとラムゼー	アルゴンの発見
1895年	リンデ及びハンブソン	JT弁による空気液化
1898年	デュワー	水素の液化
1900年	ブランク	エネルギー量子仮説
1902年	リンデ社	深冷分離による酸素の分離
	クロード	膨張機の開発
1906年	日本	溶接用の酸素ガス輸入
1905年	アインシュタイン	奇跡の年の3つの論文。分子の発見、特殊相対性理論、光量子仮説
1907年	フランス→日本	クロード（エア・リキード）が日本に帝国酸素を設立、酸素発生装置を輸入
	ドイツ→米国	リンデ・エアプロダクション社設立、酸素プラント設置
1908年	オネス	ヘリウムの液化
1910年	リンデ親子	ダブルカラム式空気分離装置を開発
	日本の産業ガス業界	日本酸素合資会社設立
1911年	日本酸素	ヒルデブランド社の空気分離装置を輸入
1912年		大正元年
1913年	日本窒素肥料	クロード社の窒素製造装置を輸入
1918年	日本の産業ガス業界	東洋酸素(株)設立
1922年	日本	圧縮瓦斯取締法
	フレンケル社	原料空気の前処理に蓄冷器を採用
1923年	日本	関東大震災
1926年	リンデ社	液体酸素の製造開始
	日本	昭和元年
1929年	世界	世界恐慌
	日本の産業ガス業界	北海酸素(株)設立
1930年	日本酸素	液体酸素製造装置を輸入
	日本の産業ガス業界	帝国酸素(株)設立
1933年	日本の産業ガス業界	大同酸素(株)設立
1934年	日本酸素	酸素製造装置を製作
	神戸製鋼所	液体酸素製造装置を製作
	帝国酸素	アルゴン製造装置を輸入
1935年	日本酸素	国産のダブルカラム空気分離装置を製作
	リンデ社	リンデ・フレンケル式大型酸素製造装置を開発
1937年		日中戦争勃発
1939年	カピッツァ	膨張タービンを用いた空気分離装置を開発
1941年		太平洋戦争勃発

1945年	世界	第二次世界大戦終結
1946年	日本の産業ガス業界	大陽酸素(株)設立
1949年	UCC リンデ	合成ゼオライトを開発、モレキュラーシーブ
	理研・日本酸素	膨張ターピンを用いた低圧空気分離装置の試作
1950年	日本	酸素製鋼が始まる
1951年	日本	高圧ガス取締法制定
	日本酸素	低圧空気分離装置を製作
	神戸製鋼所	低圧空気分離装置を製作
1954年	日本酸素	日本でアルゴンを製造
	国際度量衡総会 CGPM	第10回CGPMでSIが承認された
1957年	日本各社	液体窒素の製造開始
	鉄鋼各社	純酸素吹上転炉採用
1960年	神戸製鋼所	アルミ製プレートフィン熱交換器を製作
1962年	日本の産業ガス業界	共同酸素(株)設立
1964年	日本酸素・周南工場	日本における産業ガスのオンサイト供給開始
	各社	深冷空気分離装置が鋼製からアルミ製に
1967年	リンデ社	合成ゼオライトの工業生産開始。分子ふるい(ゼオライト)MSの商標が知られる。深冷空気分離装置の原料空気の前処理が吸着方式に変わっていくきっかけとなる。
1980年	鉄鋼各社	複合吹錬法にアルゴン採用
1993年		ほくさんと大同酸素が合併、大同ほくさん(株)設立
1995年	日本の産業ガス業界	大陽酸素と東洋酸素が合併、大陽東洋酸素(株)設立
1997年	日本	高圧ガス取締法が高圧ガス保安法に移行
1999年	日本	圧力が全ての分野でパスカルに移行
2000年	日本の産業ガス業界	大同ほくさんと共同酸素が合併、エアウォーター(株)設立
2003年	日本の産業ガス業界	ジャパン・エア・ガシズ(株)設立(エア・リキード、BOCグループ)→日本エア・リキード(株)(2007年)
2004年	日本の産業ガス業界	日本酸素と大陽東洋酸素が合併、大陽日酸(株)設立
2006年	欧州の産業ガス業界	英国のBOCがリンデ社の傘下に

参考資料：ガスレビュー増刊「空気分離のすべて」(1992年9月)より「混沌の探求から生まれた 空気分離の技術変遷史」、など