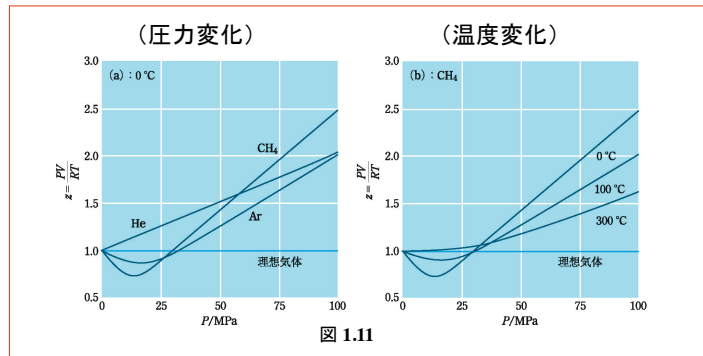


1-5 実在気体

(1) (モル)圧縮率因子 z の圧力および温度変化

$$z = \frac{V_m}{V_{m,id}} = \frac{PV_m}{RT} \quad (V_{m,id} = RT/P)$$

[$z = 1$ (理想気体), $z < 1$ (引力), $z > 1$ (反発力)]



第3-2

(2) van der Waalsの状態方程式

(理想気体の状態方程式 $P_{id} \cdot V_{id} = nRT$ に適用できるように、体積と圧力を補正)

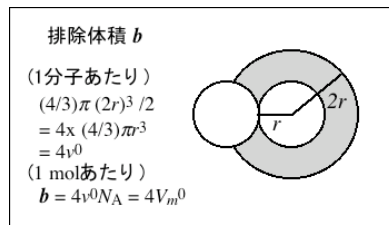
・体積補正: 自由体積 V_{id} (気体が自由に飛行できる空間-理想気体での体積)

$$V_{id} = V - nb \quad (\text{理想気体に比べて、排除体積分 } nb \text{ 減少})$$

$$b = 4 \cdot \left[\frac{4}{3} \pi r^3 \cdot N_A \right] = 4V_m^0 \quad (b: 1 \text{ molあたりの排除体積})$$

$$PV_{id} = P(V - nb) = nRT, \quad z = \frac{PV}{nRT} = 1 + \frac{bP}{RT} \quad (z \text{ は圧力増加で増加})$$

(温度増加で影響小)



$$P = \frac{nRT}{V - nb}$$

分子論的には単位時間あたりの衝突数の増加

図 1.12 排除体積

・圧力補正: 引力(分子間力)の影響

$$P = P_{\text{id}} - a(n/V)^2, \quad P_{\text{id}} = P + a(n/V)^2$$

壁付近の分子は周りの分子との相互作用により、速度が小さくなる。圧力の減少には、分子1個の運動量変化の減少と、単位時間に単位面積に衝突する分子数の影響を受けるが、これらはともに分子密度(n/V)に比例する。比例定数 a は分子間引力の強さを反映している。

$$P_{\text{id}}V = \left\{ P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \right\} V = nRT$$

$$z = \frac{PV}{nRT} = 1 - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \frac{V}{nRT} \approx 1 - \frac{aP}{(RT)^2}$$

$$(n/V = 1/V_m \approx P/RT)$$

(z は圧力増加で減少)(温度増加で影響小)

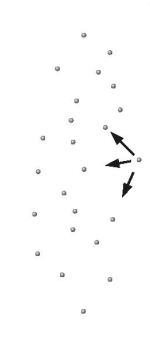


図 1.13 壁付近の分子

・排除体積と引力(分子間力)を考慮- van der Waals状態方程式

$$P_{\text{id}}V_{\text{id}} = \left\{ P + a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \right\} (V - nb) = nRT$$

$$1 \text{ molあたり} \quad \left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT, \quad PV_m = RT + bP - \frac{a}{V_m} + \frac{ab}{V_m^2}$$

$$z = \frac{PV_m}{RT} \approx 1 + \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right) P + \frac{ab}{(RT)^3} P^2 \quad \left(\frac{1}{V_m} \approx \frac{P}{RT} \right)$$

(3) ビリアル方程式と第二ビリアル係数

$$z = PV_m / RT = 1 + B_v(T)P + C_v(T)P^2 + \dots$$

・van der Waals状態方程式: $B_v(T) = \frac{1}{RT} \left(b - \frac{a}{RT} \right)$ (分子間の相互作用)

・Boyle温度: $B_v(T) = 0, T_B = a/Rb$ (a と b との相対的な大きさを示す)

・ van der Waals定数 a, b (1-6 液化現象 参照)

表 1.4 実在気体のファンデルワールス定数 a, b の値

気体	モル質量 [g mol ⁻¹]	a [Pa m ⁶ mol ⁻²]	b [10 ⁻³ m ³ mol ⁻¹]
H ₂	2	0.025	0.027
He	4	0.0035	0.024
CH ₄	16	0.228	0.043
NH ₃	17	0.422	0.037
H ₂ O	18	0.554	0.030
Ne	20	0.021	0.017
CO	28	0.149	0.039
N ₂	28	0.137	0.038
NO	30	0.142	0.028
O ₂	32	0.138	0.032
CH ₃ OH	32	0.965	0.067
HCl	36.5	0.372	0.041
Ar	40	0.136	0.032
CO ₂	44	0.366	0.043

(4) 理想気体の温度 T , 圧力 1 atm での体積と実在気体の分子量の求め方
 (いずれも実在気体を使用しているが, 理想気体の状態方程式が利用できるようにする → 限りなく, $P = 0$ に近い状態)

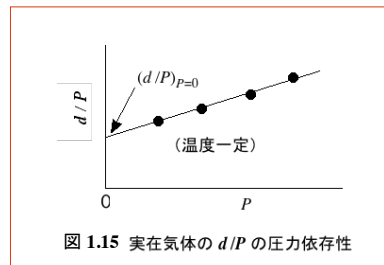
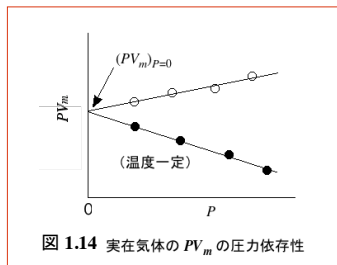
・理想気体 1 mol の体積 $V_{m,id}$

$$(PV_m)_{P=0} = C, \quad V_{m,id} = C / 1 \text{ (atm)} = C$$

・実在気体の分子量 (モル質量) M

$$\text{real gas} : M = (d/P)_{P=0} RT$$

$$\text{ideal gas} : M = (d/P) RT$$



1-6 液化現象

(実在気体には分子間力が働いているので、低温では液化現象が生じる)

(1) 状態図: CO₂の(P-T)図, および臨界点付近の(P-V_m)図

(2) 臨界点[臨界温度T_c, 臨界圧力P_c, 臨界体積V_c(1 mol)]

臨界温度T_c以上の温度では、圧力を高くしても、液化現象は生じない。

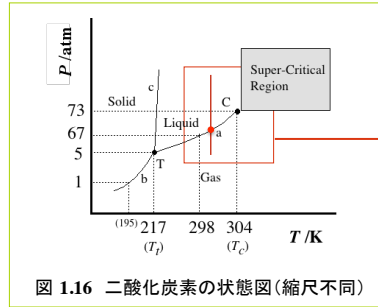


図 1.16 二酸化炭素の状態図(縮尺不同)

a: 蒸発曲線, b: 昇華曲線, c: 融解曲線
 T: 三重点, C: 臨界点 (T_c, P_c, V_c)
 (超臨界領域: 臨界温度T_c・臨界圧力P_c以上の領域)

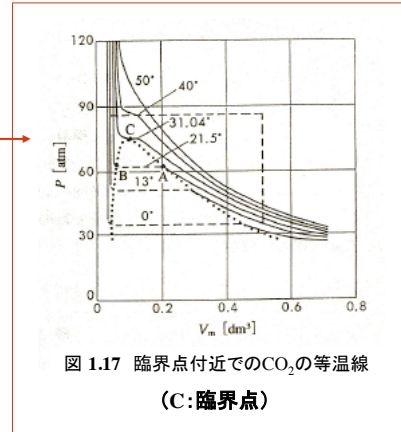


図 1.17 臨界点付近でのCO₂の等温線
 (C: 臨界点)

・ 臨界定数(臨界圧力P_c, 臨界体積V_c, 臨界温度T_c)

表 1.3 実在気体の臨界点における圧力, 体積, 温度

気体	P _c [MPa]	V _c [10 ⁻³ m ³ mol ⁻¹]	T _c [K]
H ₂	1.31	0.070	33.3
He	0.23	0.062	5.3
CH ₄	4.59	0.099	190.2
NH ₃	11.3	0.072	405.6
H ₂ O	22.1	0.056	647.2
Ne	2.66	0.044	44.8
CO	3.49	0.090	134.4
N ₂	3.40	0.090	126.0
NO	6.48	0.058	179
O ₂	5.04	0.074	154.4
CH ₃ OH	8.10	0.118	513.1
HCl	8.31	0.087	324.6
Ar	4.86	0.076	150.7
CO ₂	7.38	0.094	304.2

(3) van der Waals定数 a, b の決定 (表1.4)

(van der Waalsの状態方程式が、液相を含む臨界点近傍でも成り立つとする)

・定数 a, b の決定方法 [ここでは(b)を紹介する]

- (a) 臨界点の変曲点であることを利用する。(教科書参考)
- (b) 状態方程式において、臨界点では $V_m = V_c$ の三重根が得られる。

・温度 T_x での $P-V_m$ 曲線と、直線 $P=P_y$ との交点(連立方程式の解)はモル体積 V_m を与える。(3根)

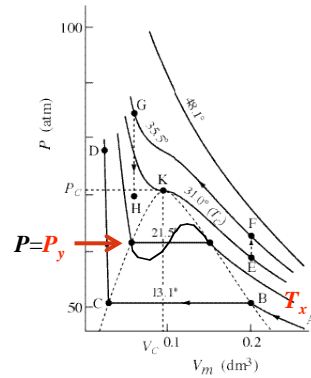
$$P = \frac{RT_x}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}, \quad P = P_y$$

・温度 T_c , 圧力 P_c では3重根(臨界点)

$$\left(P_c + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT_c$$

$$\rightarrow V_m^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) V_m^2 + \frac{a}{P_c} V_m - \frac{ab}{P_c} = 0$$

$$\rightarrow (V_m - V_c)^3 = 0$$



・恒等式の係数比較

$$V_m^3 - \left(b + \frac{RT_c}{P_c} \right) V_m^2 + \frac{a}{P_c} V_m - \frac{ab}{P_c} = 0$$

$$(V_m - V_c)^3 = V_m^3 - 3V_c V_m^2 + 3V_c^2 V_m - V_c^3 = 0$$

$$\rightarrow \begin{aligned} 3V_c &= b + RT_c / P_c \\ 3V_c^2 &= a / P_c \\ V_c^3 &= ab / P_c \end{aligned}$$

$$V_c = 3b, \quad P_c = a / 27b^2, \quad T_c = 8a / 27Rb$$

・定数 a, b の決定には、 T_c, P_c, R を用いる。

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8P_c}$$

$$a / b = (27 / 8)RT_c$$

$$T_B = a / (Rb) = (27 / 8)T_c$$

表 1.4 実在気体のファンデルワールス定数 a, b の値

気体	モル質量 [g mol ⁻¹]	a [Pa m ⁶ mol ⁻²]	b [10 ⁻³ m ³ mol ⁻¹]
H ₂	2	0.025	0.027
He	4	0.0035	0.024
CH ₄	16	0.228	0.043
NH ₃	17	0.422	0.037
H ₂ O	18	0.554	0.030
Ne	20	0.021	0.017
CO	28	0.149	0.039
N ₂	28	0.137	0.038
NO	30	0.142	0.028
O ₂	32	0.138	0.032
CH ₃ OH	32	0.965	0.067
HCl	36.5	0.372	0.041
Ar	40	0.136	0.032
CO ₂	44	0.366	0.043

(4) 相応状態の法則—換算状態方程式

- ・換算変数 (P_r, V_r, T_r) を用いて, van der Waals の状態方程式を書き換える。
- ・臨界点を基準にすれば, van der Waals の状態方程式に従うすべての気体は, それぞれの気体に特有な定数 (a, b) を含まない, **一つの状態方程式** で表すことができる。 (V_r, T_r が同じなら, どの実在気体も同じ P_r を示す)

換算変数

$$P_r = P / P_c = P / (a / 27b^2)$$

$$V_r = V_m / V_c = V_m / 3b$$

$$T_r = T / T_c = T / (8a / 27Rb)$$

換算方程式

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$

表 1.3 実在気体の臨界点における圧力, 体積, 温度

気体	P_c [MPa]	V_c [$10^{-3} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$]	T_c [K]
H ₂	1.31	0.070	33.3
He	0.23	0.062	5.3
CH ₄	4.59	0.099	190.2
NH ₃	11.3	0.072	405.6
H ₂ O	22.1	0.056	647.2
Ne	2.66	0.044	44.8
CO	3.49	0.090	134.4
N ₂	3.40	0.090	126.0
NO	6.48	0.058	179
O ₂	5.04	0.074	154.4
CH ₃ OH	8.10	0.118	513.1
HCl	8.31	0.087	324.6
Ar	4.86	0.076	150.7
CO ₂	7.38	0.094	304.2

物理化学 II 宿題問題 (1 章)

教科書: 物理化学 (第 2 版, 第 3 刷)

1 章 気体の物理化学的性質

(練習問題 1.3, 1.4(第 3 刷で問題文修正), 1.6)

(追加問題: van der Waals の状態方程式に対する換算状態方程式を導け。)

- 1.3 メタン 1.00 mol を 25°C で $2.48 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ に閉じ込めるための圧力を求めよ。
 (a) メタンが理想気体の場合
 (b) メタンがファンデルワールスの状態方程式に従う場合
 ただし, $a = 2.29 \times 10^{-7} \text{ MPa m}^6 \text{ mol}^{-2}$, $b = 4.30 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ とする。
- 1.4 ピストンの中に窒素 14.0 kg を入れた。以下の問いに答えよ。ただし, $P_c = 3.39 \text{ MPa}$, $T_c = 126.2 \text{ K}$ とし, Z (圧縮率因子) = 0.800 とする。
 (a) 圧力 1.23 MPa, 温度 600 K のときの体積を求めよ。
 (b) 圧力 1.23 MPa で温度を 104.2 K に下げると体積は 0.200 m^3 となり, 気体の一部が液体になった。液体窒素の密度を 0.65 kg dm^{-3} として, 気体窒素の物質量を求めよ。ただし, 104.2 K での液体窒素の蒸気圧は 1.23 MPa とする。
- 1.6 1.00 mol, 0.202 MPa, 318.15 K の理想気体と見なすことができる窒素について
 (a) 根平均二乗速度, (b) 平均自由行程, (c) 衝突回数(衝突頻度), (d) 全衝突回数を求めよ。ただし, 窒素の衝突半径(窒素分子を球形と近似したときの分子直径)を 374 pm とする。

(追加問題)

van der Waals の状態方程式に対する, 以下に示す換算状態方程式を導け。

$$\left(P_r + \frac{3}{V_r^2} \right) \left(V_r - \frac{1}{3} \right) = \frac{8}{3} T_r$$