第3講

2024年4月29日 10:31

実在気体の状態方程式

→ 現実的な系を記述できるか？

復習) 理想気体の状態方程式

$PV = nRT$

・気体粒子間の相互作用を無視
・粒子の体積を無視

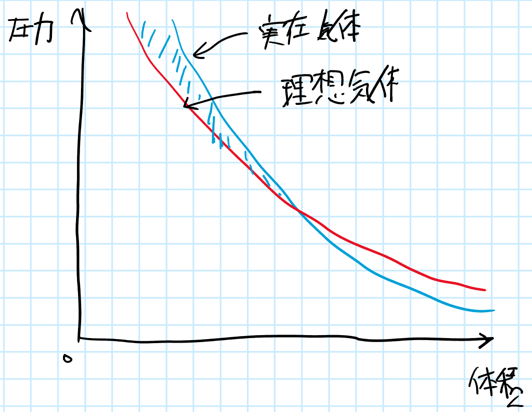
問題点 ・高圧で成立しない (粒子間距離、詰まると×)
・相転移 記述不可

・実在気体 (本日のテーマ)
・相互作用を考慮する
・粒子の体積を考慮する

↓ 様々な補正式を導入する (最適解はない)

・ビリアル状態方程式
・ファンデルワールス状態方程式

理想 VS 現実



・ideal : $PV = RT$
・real : $PV = ZRT$

↓ 圧縮因子 : Pの関数

1) ビリアル状態方程式

$PV = RT$ … 理想気体 (簡単のため 1mol で考える)

↓ Pの関数としてテイラー展開

$PV = RT$ 理想気体 (1mol)

↓ P の関数としてテイラー展開

$$PV = RT\left(1 + B'P + C'P^2 + \cdots\cdots\right)$$

or　V の関数としてテイラー展開

$$PV = RT\left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \cdots\cdots\right)$$

ビリアル係数 (B, B', C, C') ： 実測値から決定 ($B \gg C \gg D \gg \cdots$)

ただし温度に依存する ⇒ 不便 …

具体的な数値を測定しなければならない

↳ 気体現象を本質的に記述したい

2) ファンデルワールスの状態方程式

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

a : 圧力の項

b : 分子間相互作用の項

変形して

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$

n mol の時は

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$ ファンデルワールスの状態方程式

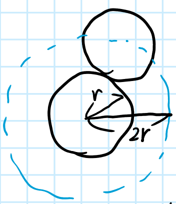
a, b : ファンデルワールス係数

- 気体ごとの固有の値
- 温度依存しない

b はどんな項？ ⟶ 反発力

反発力 ： 侵入できない体積

排除された体積を計算してみる



半径 $2r$ 以内に 2個目の分子は 侵入できない

気体分子の半径 r

分子1個の体積 : $V_{molecule} = \frac{4}{3}\pi r^3$

排除される体積 (半径 $2r$ の球)

$$\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8V_{molecule}$$

排除体積 8V … は2個の分子で

気体分子の半径 r

$\frac{4}{3}\pi(2r)^3 \cdot 8V_{molecule}$

排除体積 $8V_{molecule}$ は2個の分子で形成されるので、1個当たりは $4V_{molecule}$

よって

$b \sim N_A \cdot 4V_{molecule}$

$V_{molecule}$ は気体分子固有の値で温度に依存しない!

a はどんな項? → 分子間引力

分子間引力

① 引力は分子の数に比例 $\propto \left(\frac{n}{V}\right)$

② 圧力は分子の数に比例して下がる $\propto -\left(\frac{n}{V}\right)$

の両方が寄与

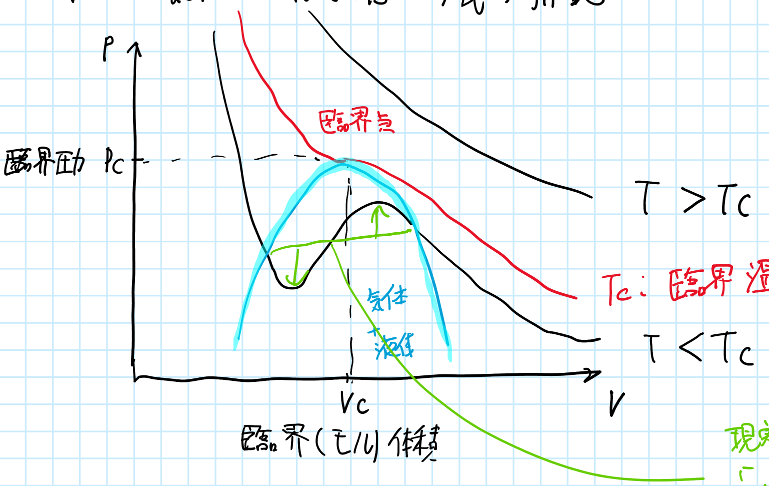
したがって

$\Delta P \simeq -\left(\frac{n}{V}\right)^2$ 分子の密度の二乗

a, b はざっくりとしたイメージでOK

↪ あえてはっきり定義していない

van der Waals の式の解説



Tc, Vc, Pc をまとめて臨界定数とよぶ

現実には起こらない。
「van der Waals のループ」
(a, b のつり合いが取れている)

液相は臨界温度より上では生成されない

Van der Waals の式の特徴

Van der Waals の式の特徴

1) モル体積が大きいと高温は理想気体の等温線を示す.

2) 分子が引き合う効果 (a) と分散させる効果 (b) が釣り合うとき液体と気体は共存.

3) 臨界定数はファンデルワールス係数 (a, b) と関係がある.

また $T = T_c$ の時、$P = P_c$, $V = V_c$

Van der Waals の式の特徴

状態方程式を V で微分すると.

$$\frac{dP}{dV} = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} = 0$$

$$\frac{d^2P}{dV^2} = +\frac{RT}{(V-b)^3} - \frac{6a}{V^4} = 0$$

これより、

$$\begin{cases} V_c = 3b \\ P_c = \dfrac{a}{27b^2} \\ T_c = \dfrac{8a}{27Rb} \end{cases}$$

臨界定数より a, b が求まる.
測定可　　原子分子の世界

Z_c : 臨界圧縮因子

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \text{（不変的な値）}$$

もう少し変形してみる

$P_r = \dfrac{P}{P_c}$, $V_r = \dfrac{V}{V_c}$, $T_r = \dfrac{T}{T_c}$: 換算変数

ファンデルワールスの状態方程式に代入.

$$P_r P_c = \frac{RT_r T_c}{V_r V_c - b} - \frac{a}{V_r^2 V_c^2}$$

$$P_r = \frac{8T_r}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$

a, b を使わずに記述できた!

気体の種類に依らないファンデルワールスの状態方程式.

普遍的な方程式)

本日の課題

日常の中の理想と現実を述べて下さい、

Word形式でPDF