
CAP.C432 相平衡解析

第2回 「状態方程式」

物質理工学院 応用化学系 下山 裕介

2018.10.10

10/3 第1回 「グループ寄与法による純物質の物性推算」

10/10 第2回 「状態方程式」

10/17 第3回 「状態方程式・活量係数」

10/24 第4回 「活量係数式」

10/31 第5回 「活量係数式・気液の計算」

11/7 第6回 「固液平衡の計算」

11/14 第7回 「高分子系の相平衡計算」

11/21 第8回 確認試験

講義資料は、OCWより各自入手すること。

物質の量 (n) と圧力 (p)・体積 (V)・温度 (T)の関係式

$$p = p(T, V, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots)$$

- ✓ 広い温度・圧力範囲における物性値の推算
- ✓ 熱力学関係式へ, pVT 関係(状態方程式)を導入
- ✓ 熱力学状態量 (エンタルピー, エントロピー, 自由エネルギー, 化学ポテンシャル, フガシティー)を表現できる.



相平衡・輸送物性(粘度・拡散係数)
の予測・解析

状態方程式

4

熱力学状態量と pVT 関係

エンタルピー

$$H = \int_V^\infty \left[p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V, n_i} \right] dV + pV + \sum_i n_i U_i^\circ$$

Gibbs 自由エネルギー

$$G = \int_V^\infty \left[p - \frac{nRT}{V} \right] dV - RT \sum_i n_i \ln \frac{V}{n_i RT} + pV + \sum_i n_i (U_i^\circ - TS_i^\circ)$$

フガシティー

$$RT \ln \frac{f_i}{x_i p} = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial p}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_{j \neq i}} - \frac{RT}{V} \right] dV - RT \ln Z$$
$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

理想気体 (ideal gas) の状態方程式

- ✓ 分子間相互作用を無視
- ✓ 分子サイズ(大きさ)を無視

1662年 Boyle(-Marriott)の法則

$$pV = \text{const.}$$

1787年 Charles(-Gay-Lussac)の法則

$$\frac{V}{T} = \text{const.}$$

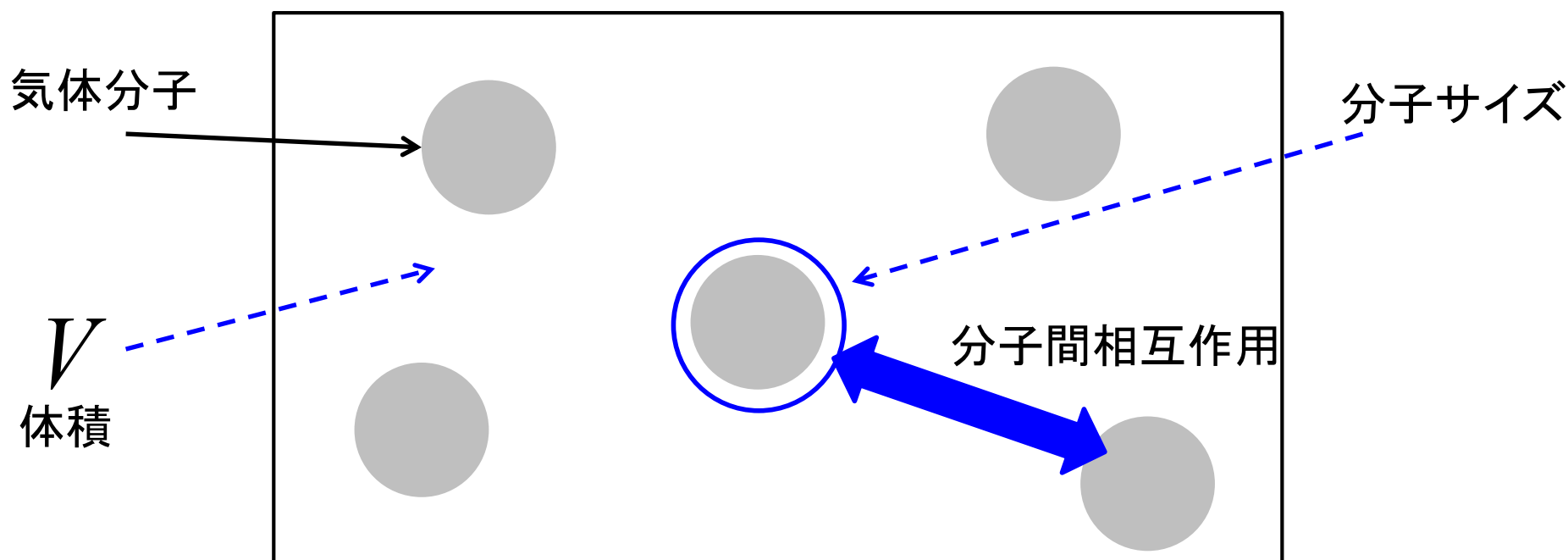
理想気体 (ideal gas) の状態方程式

$$pV = nRT \quad R: \text{気体定数}, R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

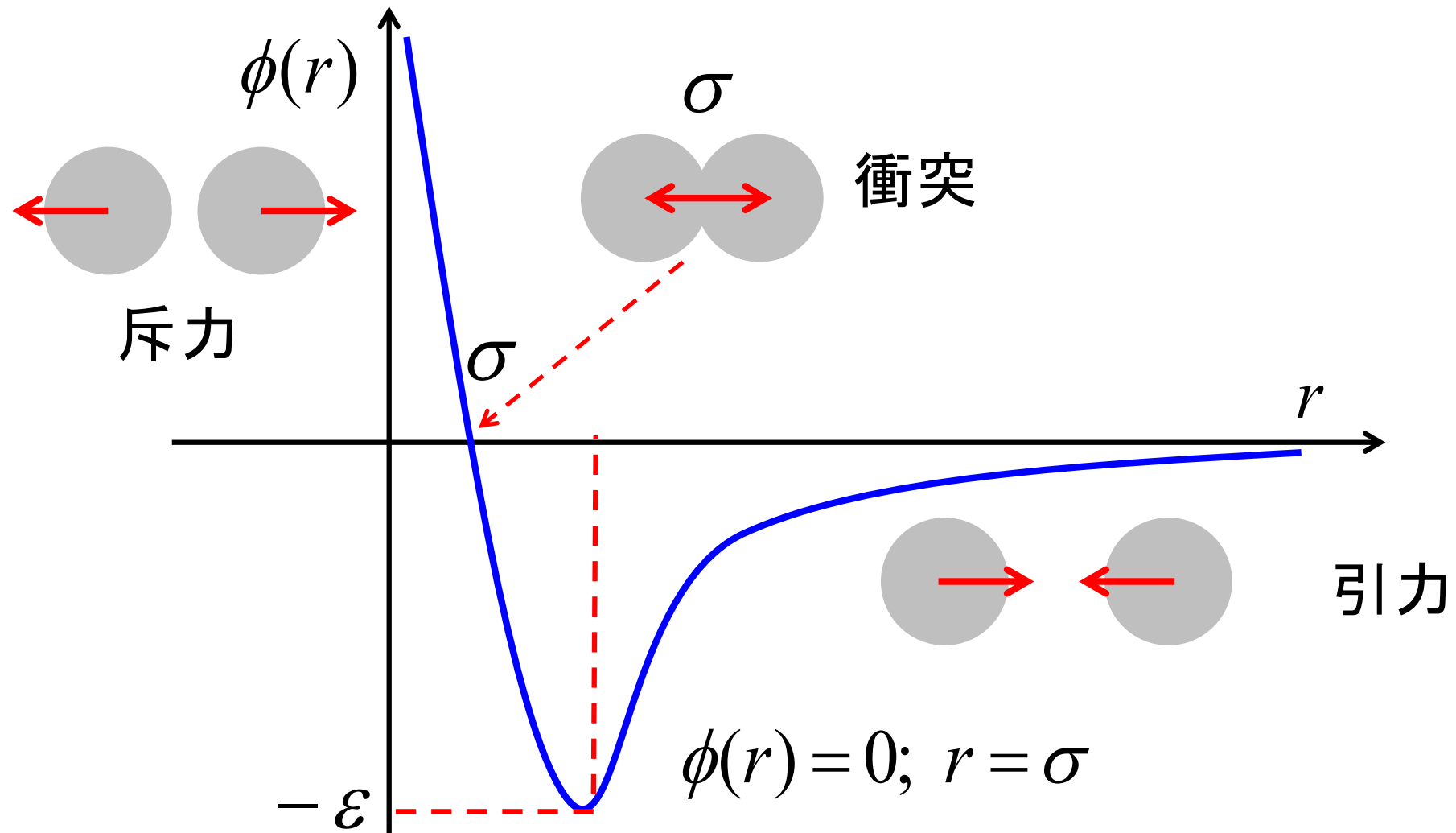
- ✓ 常温・常圧付近では、理想気体と近似できる.
- ✓ 高温・低密度(低圧)でも、理想気体と近似できる.
 - 分子間距離が非常に長くなるため.
 - 分子間力が非常に小さくなるため.

実在気体(real gas) の状態方程式

- ✓ 分子サイズ(大きさ)が無視できない.
- ✓ 分子間相互作用(分子間力)が存在する.



分子間(相互作用)ポテンシャル



状態方程式

9

van der Waals式 (1910年, オランダ)

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

v ; molar volume

分子サイズの補正

分子間相互作用の補正

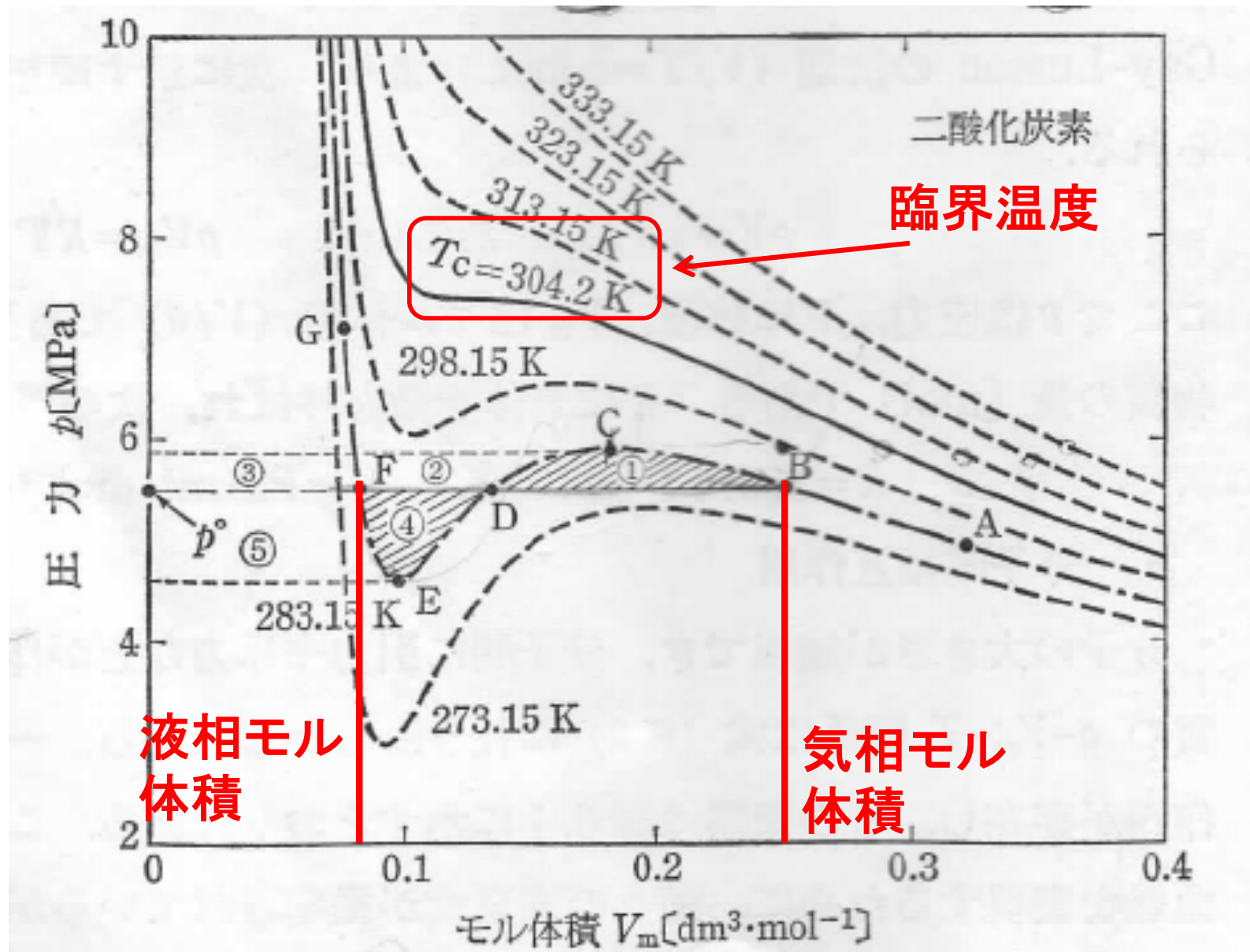
a ; energy parameter

b ; size parameter

臨界温度・臨界圧力
から求められる。

CO₂の pVT 関係

10



臨界点では,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_{T_c} = 0$$

臨界点の条件を適用し, van der Waals式のエネルギー・サイズパラメータが求められる.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

演習 2.1

Van der Waals式のエネルギ-サイズパラメータ a, b と,
臨界温度・臨界圧力の関係式を導け.

$$a = \frac{27R^2T_c^2}{64p_c}, \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

$$a = \frac{9}{8}RT_cv_c, \quad b = \frac{v_c}{3}$$

演習 2.1 (解答)

演習 2.1 (解答)

演習 2.1 (解答)

van der Waals状態方程式

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

a, b ; 物質固有の臨界定数(温度・圧力・体積)より求める.

モル体積(密度)の算出方法

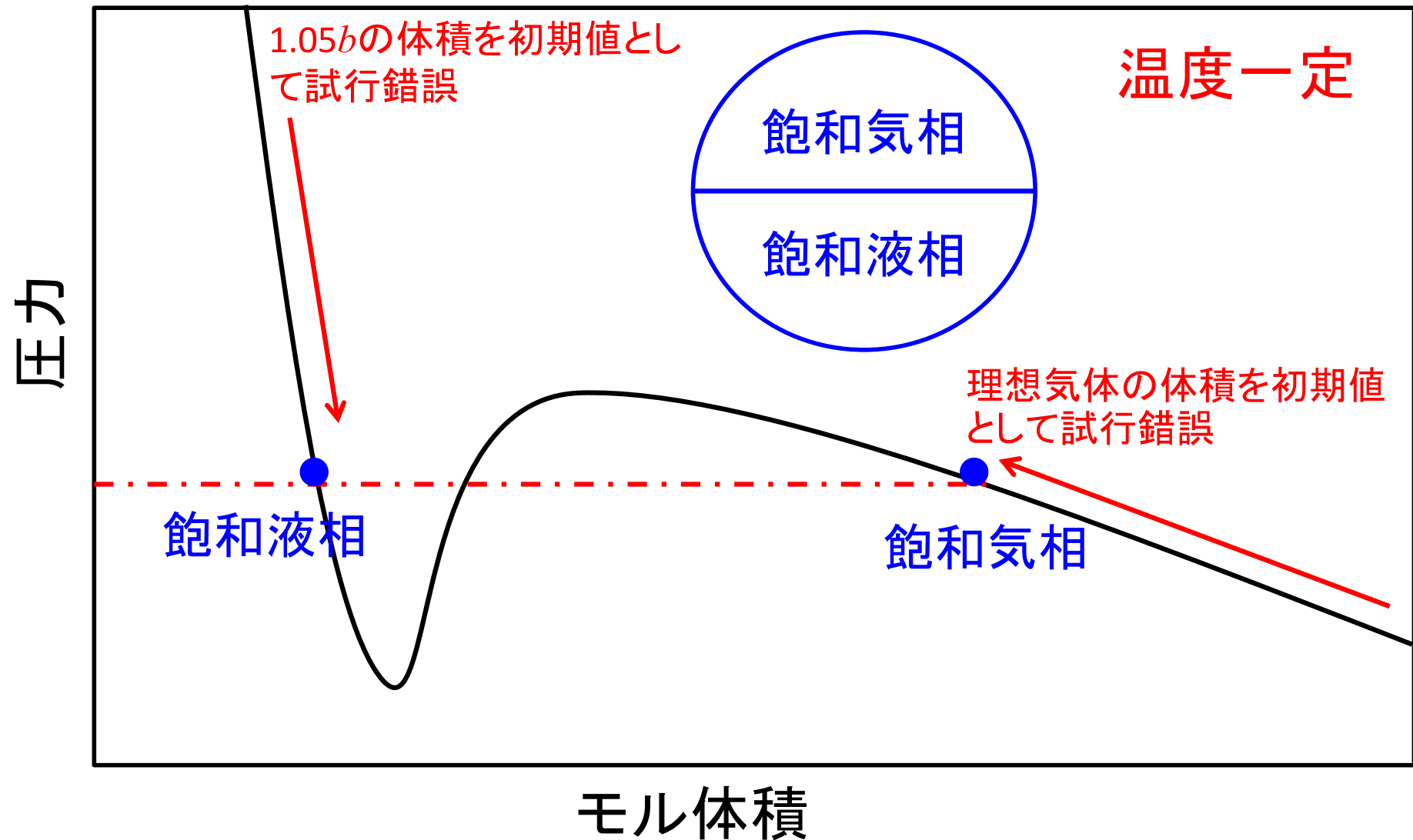
- ✓ 実際のプロセス運転では, 温度・圧力を操作する場合が多い.
- ✓ 温度・圧力 → 密度の解析が有用となる.

モル体積(密度)の算出方法

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

- ✓ v の3次方程式である.
- ✓ 解析的に v を求めるのは困難.
- ✓ 目的とする温度・圧力を満たすモル体積を試行錯誤法により求める.

モル体積(密度)の算出における試行錯誤法



van der Waals型式状態方程式 19

(a) Redlich-Kwong (RK) 式

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{T^{1/2}v(v+b)}$$

分子間相互作用の補正

分子サイズの補正

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c}, \quad b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

エネルギー(引力)パラメータ

サイズ(引力)パラメータ

p ; pressure, T ; temperature

R ; gas constant, v ; molar volume

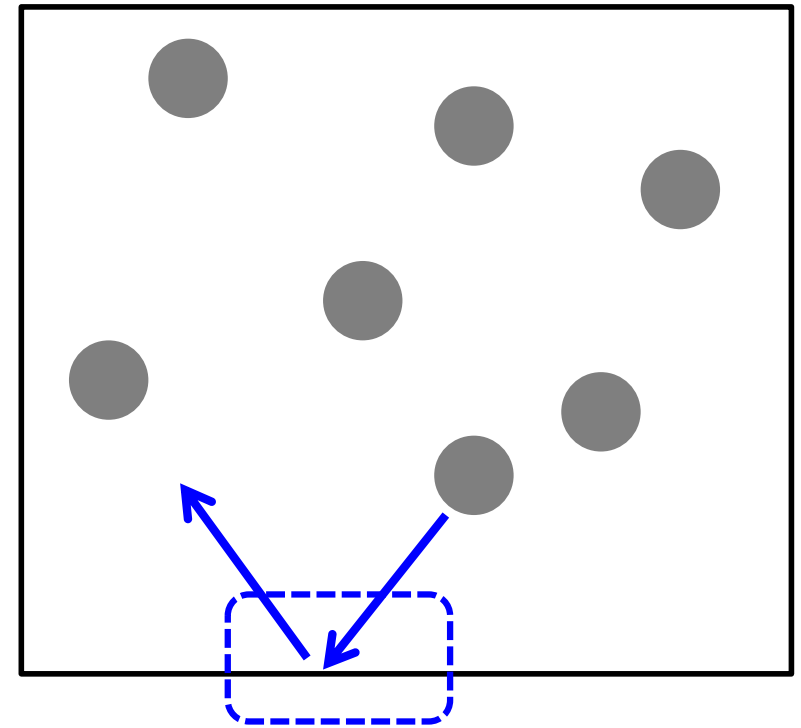
van der Waals型式状態方程式 20

引力項(パラメータ)補正の比較

✓ van der Waals式

$$\left(\frac{1}{v}\right) \times \left(\frac{1}{v}\right) \times a \longrightarrow -\frac{a}{v^2}$$

壁近くの容器内部の
数密度 数密度



圧力は、容器の壁にぶつかる分子の衝撃力であり、分子間に引力があれば、その力は減少する。

van der Waals型式状態方程式

21

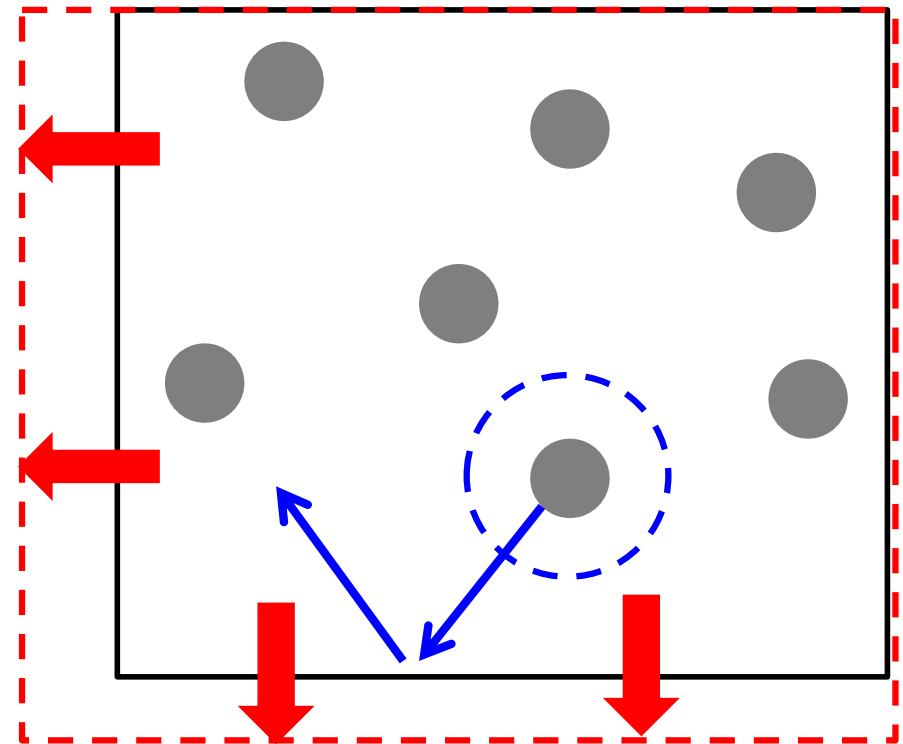
引力項(パラメータ)補正の比較

✓ van der Waals式

$$\left(\frac{1}{v}\right) \times \left(\frac{1}{v}\right) \times a \longrightarrow -\frac{a}{v^2}$$

✓ RK式

$$-\frac{a}{T^{1/2}v(v+b)}$$



温度上昇による体積の膨張

数密度における分子サイズ(中心分子)の影響

van der Waals型式状態方程式

22

(b) Soave-Redlich-Kwong (SRK) 式

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b)}$$

エネルギーパラメータの
温度依存性を修正

$$a = 0.42747 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha, \quad \alpha = \left[1 + m \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right\} \right]^2$$

$$m = 0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_c}{p_c}$$

偏心因子による物質定数
→ 純物質の飽和蒸気圧の
計算精度を向上させた。

van der Waals型式状態方程式 23

(c) Peng – Robinson (PR) 式

$$p = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v(v+b) + b(v-b)}$$

引力項の数密度を補正

$$a = 0.45724 \frac{R^2 T_c^2}{p_c} \alpha, \quad \alpha = \left[1 + m \left\{ 1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^{0.5} \right\} \right]^2$$

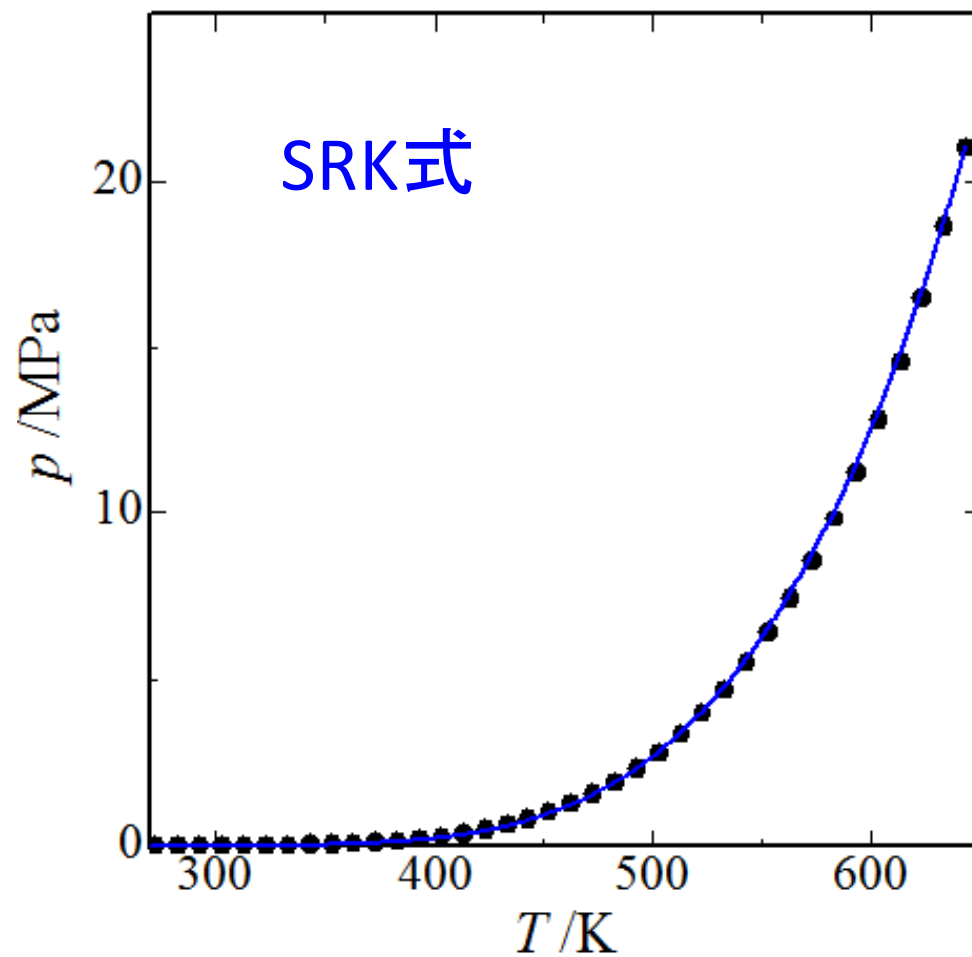
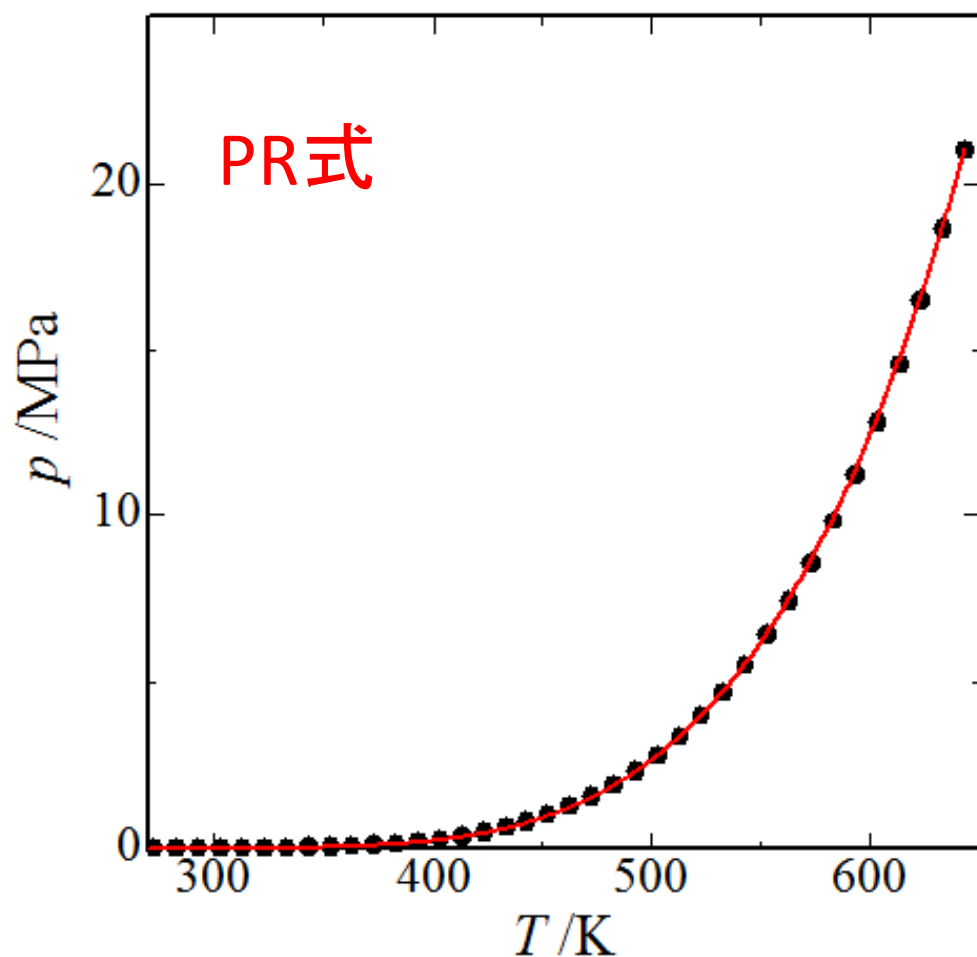
$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2$$

$$b = 0.07780 \frac{RT_c}{p_c}$$

偏心因子による物質定数
→ 純物質の飽和蒸気圧の
計算精度を向上させた。

van der Waals型式状態方程式 24

飽和蒸気圧の計算結果－水



演習 2.2

0°C, 72.0 g L⁻¹の二酸化炭素の圧力 (atm)をSRK状態方程式とPR状態方程式により求め, その差を比較せよ. 気体定数 $R = 0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

二酸化炭素のモル質量: 44.01 g mol⁻¹

van der Waals型式状態方程式 26

演習 2.2 (解答)

van der Waals型式状態方程式 27

演習 2.2 (解答)

p v T (圧力－体積－温度)関係は, 高圧・高密度になるにつれて理想気体の法則から偏倚する.

圧縮因子

$$Z = \frac{pv}{RT}$$

1) 理想気体

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 \quad (pv = RT)$$

ビリアル(virial)型状態方程式

29

p v T (圧力－体積－温度)関係は, 高圧・高密度になるにつれて理想気体の法則から偏倚する.

II) 実在気体

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \boxed{\frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots} \quad (\text{Leiden型})$$

$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \boxed{B'p + C'p^2 + \dots} \quad (\text{Berlin型})$$

B, B' : 第2ビリアル定数 C, C' : 第3ビリアル定数



理想気体からの偏倚を表わす.

Leiden型ビリアル状態方程式

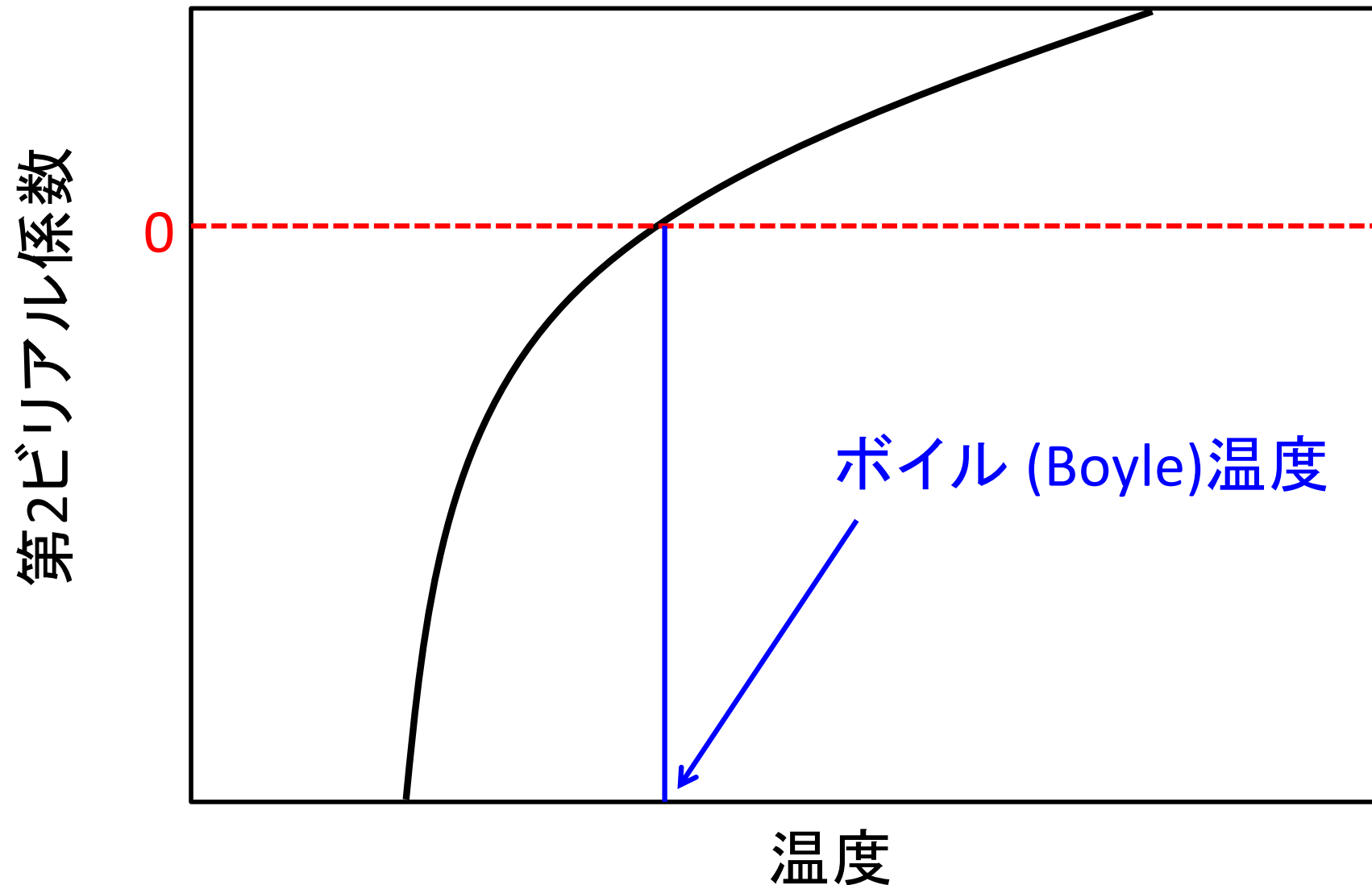
$$Z = \frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \dots \quad (\text{Leiden型})$$

- ✓ 第2, 3ビリアル係数は, 温度の関数である.

$$B(T), C(T)$$

- ✓ 純物質の pvT データにより決定される.

第2ビリアル係数の温度依存性



第2ビリアル係数と分子間ポテンシャル関数

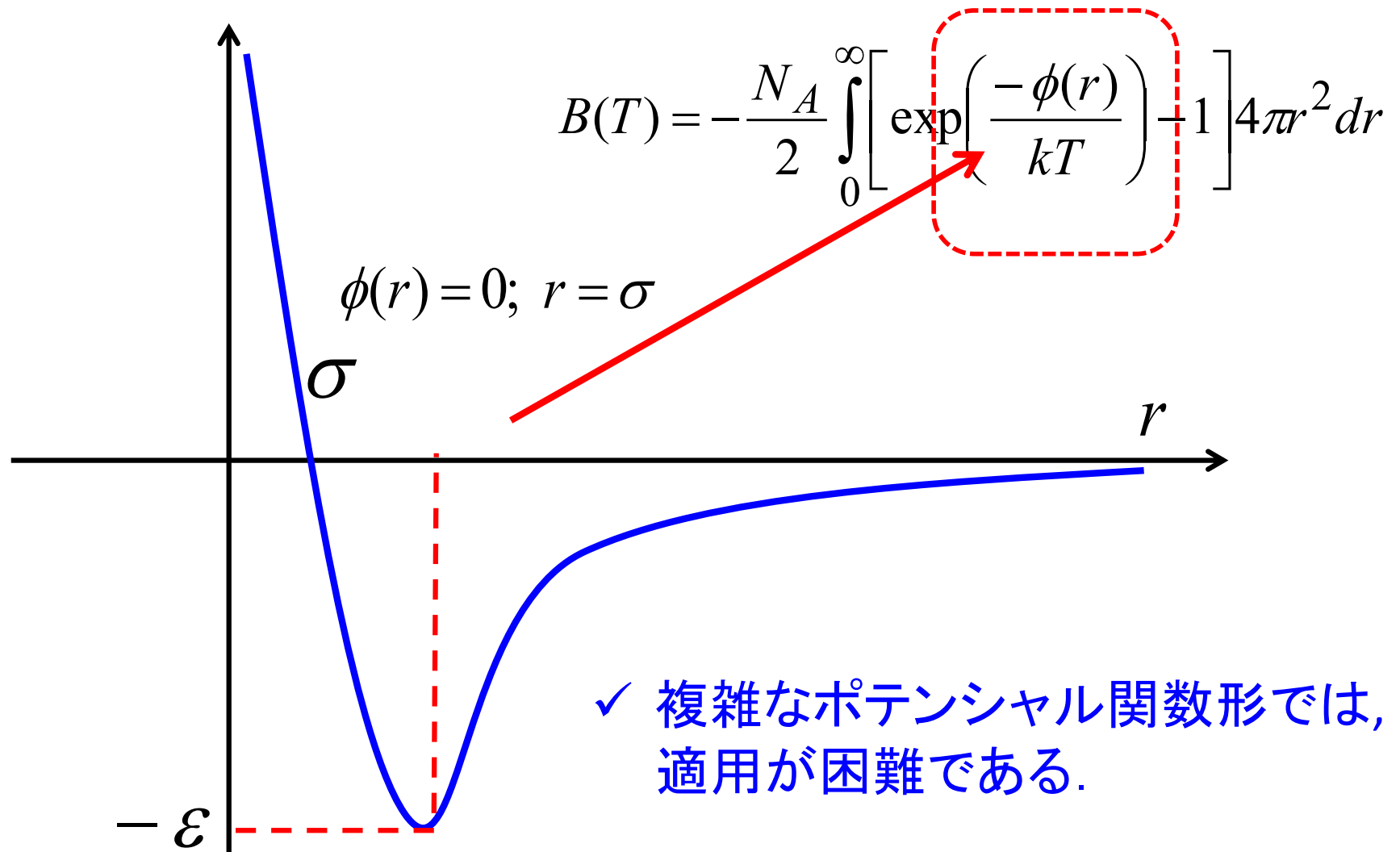
$$B(T) = -\frac{N_A}{2} \int_0^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-\phi(r)}{kT}\right) - 1 \right] 4\pi r^2 dr$$

N_A ; Avogadro数, k ; Boltzmann定数

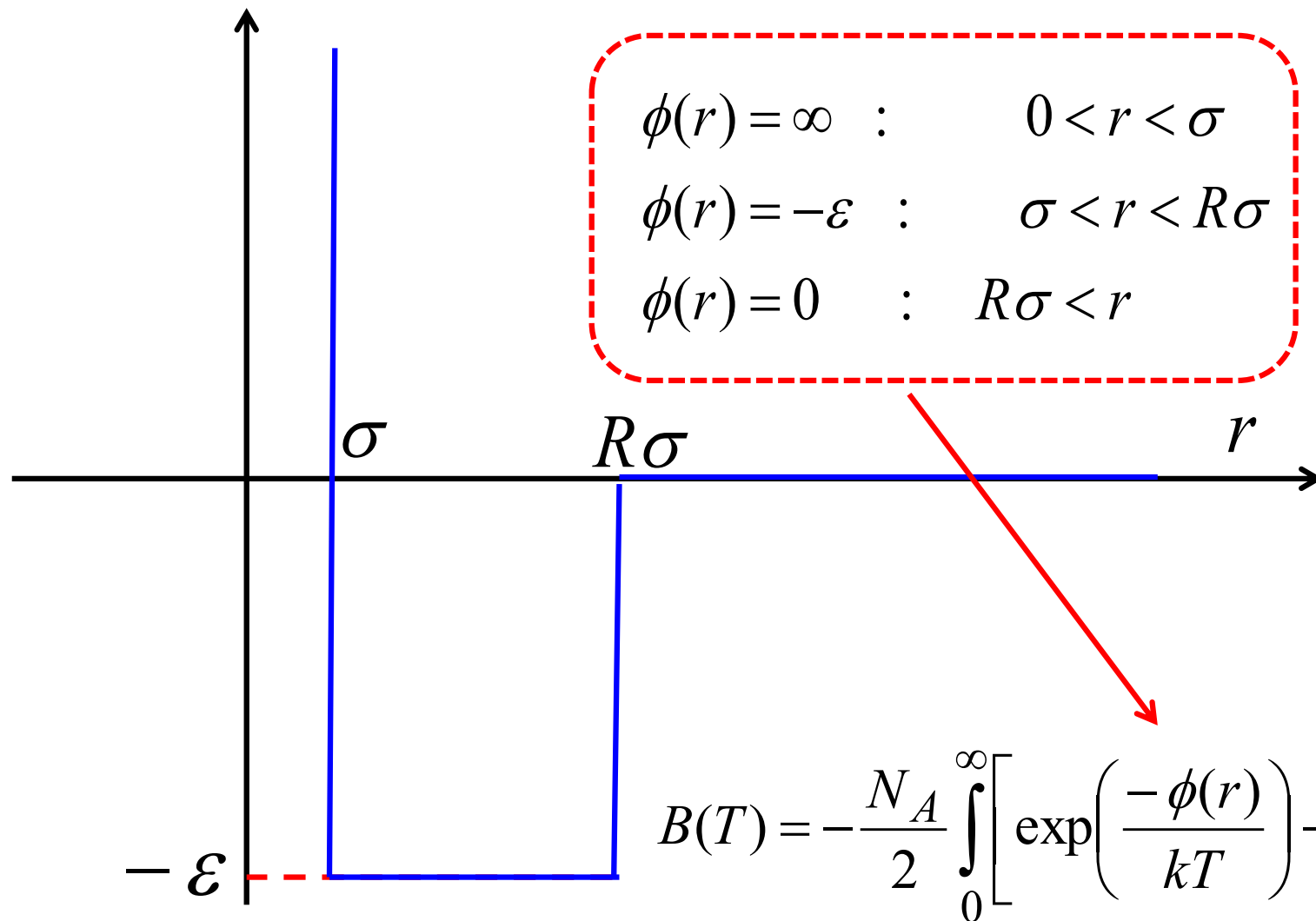
$\phi(r)$; 分子間ポテンシャル

- ✓ 第2ビリアル係数は理想気体からの偏倚を表わすパラメータ.
- ✓ 分子間相互作用(ポテンシャル関数)と関係がある.

第2ビリアル係数と分子間ポテンシャル関数



第2ビリアル係数と井戸型ポテンシャル



演習 2.3

井戸型ポテンシャル関数を用いて, Lieden型状態方程式の第2ビリアル係数を求めよ.

$$\phi(r) = \infty \quad : \quad 0 < r < \sigma$$

$$\phi(r) = -\varepsilon \quad : \quad \sigma < r < R\sigma$$

$$\phi(r) = 0 \quad : \quad R\sigma < r$$

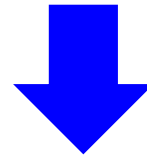
$$B(T) = -\frac{N_A}{2} \int_0^{\infty} \left[\exp\left(\frac{-\phi(r)}{kT}\right) - 1 \right] 4\pi r^2 dr$$

演習 2.3 (解答)

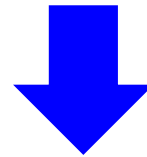
- ✓ 分子間ポテンシャル関数と pvT 関係

分子に関する情報

分子間エネルギーパラメータ ε 分子サイズ σ



第2ビリアル係数 $B(T) = \frac{2}{3} \pi N_A \sigma^3 \left[R^3 + e^{\varepsilon/kT} (1 - R^3) \right]$



ビリアル状態方程式による pvT 関係の算出

Lieden型ビリアル状態方程式 38

第2項まで近似したLieden型ビリアル状態方程式

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v}$$

$B(T)$; 分子間エネルギー ε , 分子サイズ σ より求める.

モル体積(密度)の算出方法

- ✓ 実際のプロセス運転では, 温度・圧力を操作する場合が多い.
- ✓ 温度・圧力 → 密度の解析が有用となる.

演習 2.4

0°C, 25.5 atmにおける二酸化炭素の密度 (g L^{-1})を以下の状態方程式により求めよ. 二酸化炭素の分子パラメータは, $\varepsilon / k = 119 \text{ K}$, $R = 1.83$, $\sigma = 3.917 \text{ Å}$ である.

気体定数 $R = 0.08206 \text{ atm L mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

二酸化炭素のモル質量: 44.01 g mol^{-1}

(2次方程式を解く際には, 大きい方の値を解とする)

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{v}$$

演習 2.4 (解答)