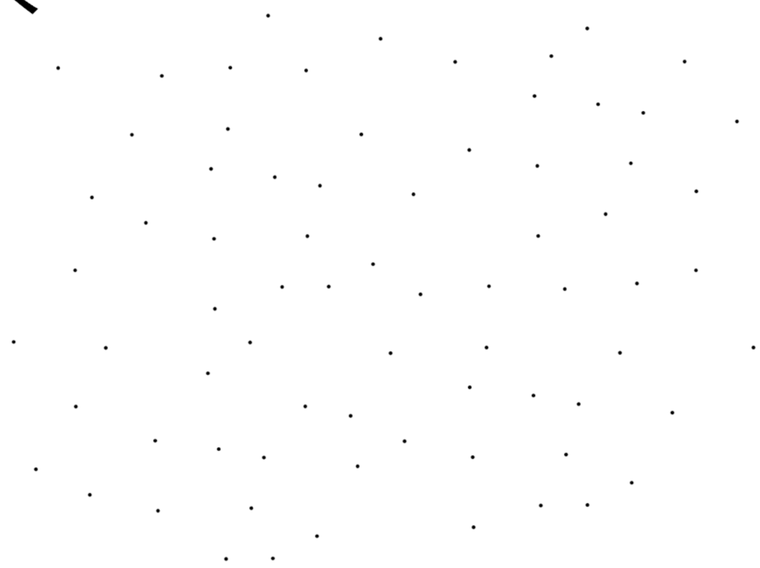
第7回　気体の性質

完全気体から実在気体の理解へ

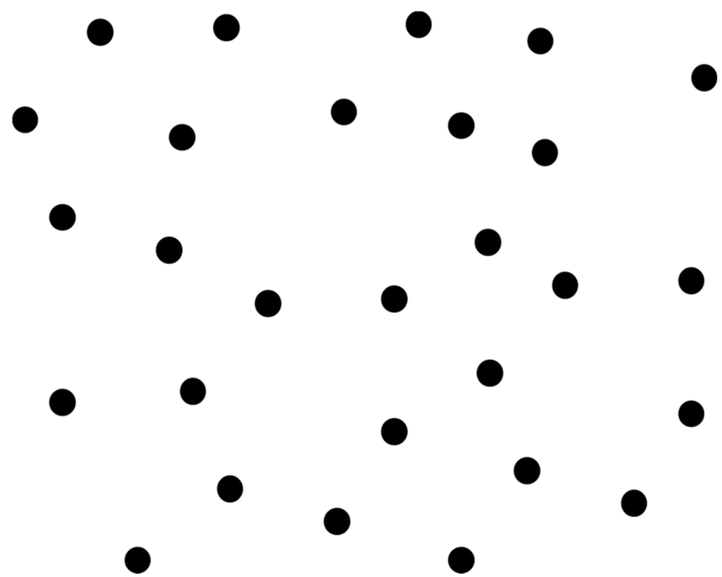
7.1　完全気体

- 完全気体とは？
- 状態方程式



7.2　実在気体

- 分子間相互作用
- 圧縮因子
- ビリアル方程式
- ファンデルワールスの式
- 対応状態の原理



7.1 完全気体

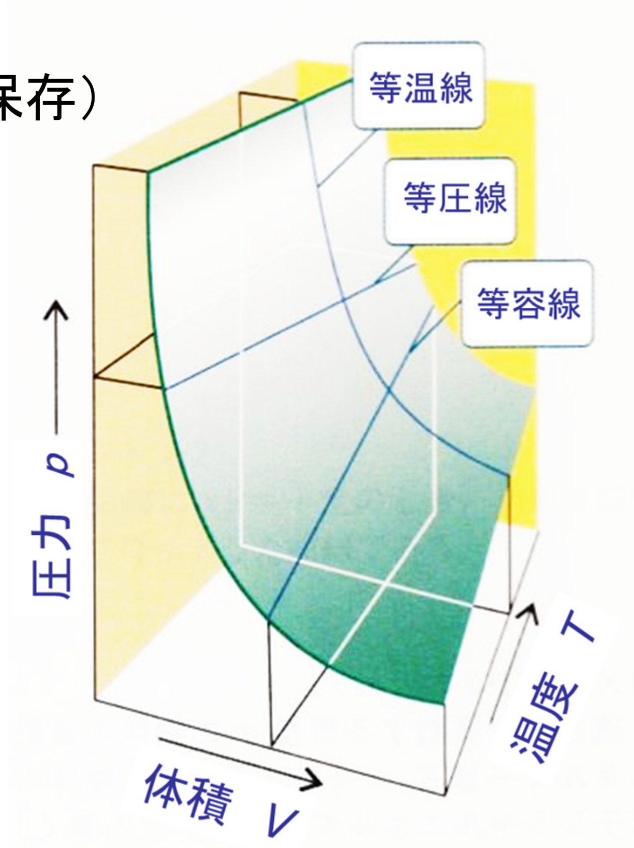
●完全気体 (perfect gas)　（理想気体）

仮定(1)　分子の大きさは無視

仮定(2)　完全な弾性衝突　（並進運動エネルギー保存）

仮定(3)　衝突以外の相互作用なし

アトキンス　物理化学



●完全気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

$$pV_{\mathrm{m}} = RT$$

R : 気体定数 8.314 JK^{-1}mol^{-1}　V_{m}: モル体積

・標準環境温度と圧力（SATP）　298.15 K　1 bar (10^5 Pa)　V_{m}= 24.8 dm^3 mol^{-1}
standard ambient temperature and pressure

・標準温度と圧力（STP）　0 °C　1 bar (10^5 Pa)　V_{m}= 22.7 dm^3 mol^{-1}
standard temperature and pressure

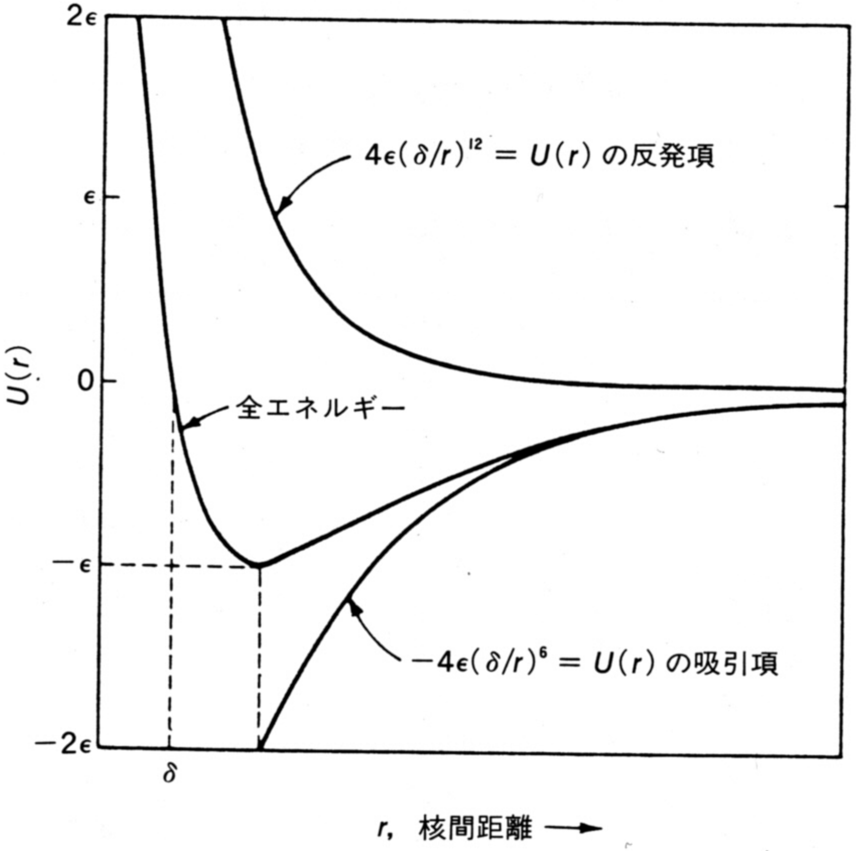
7.2　実在気体

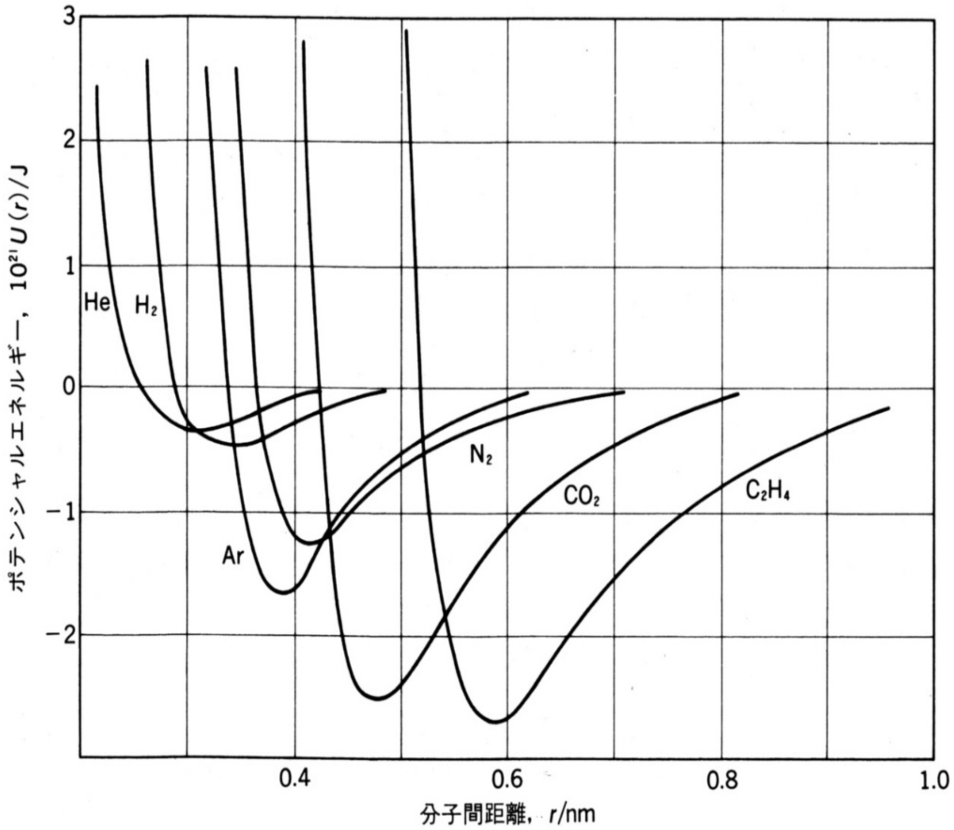
●分子間相互作用　反発力と引力

・レナード–ジョーンズ (Lennard–Jones) 型6–12ポテンシャル

$$U(r) = 4\varepsilon\left\{\left(\frac{\delta}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r}\right)^{6}\right\}$$

δ: 分子直径　ε: 極小値のエネルギー





ムーア　基礎物理化学

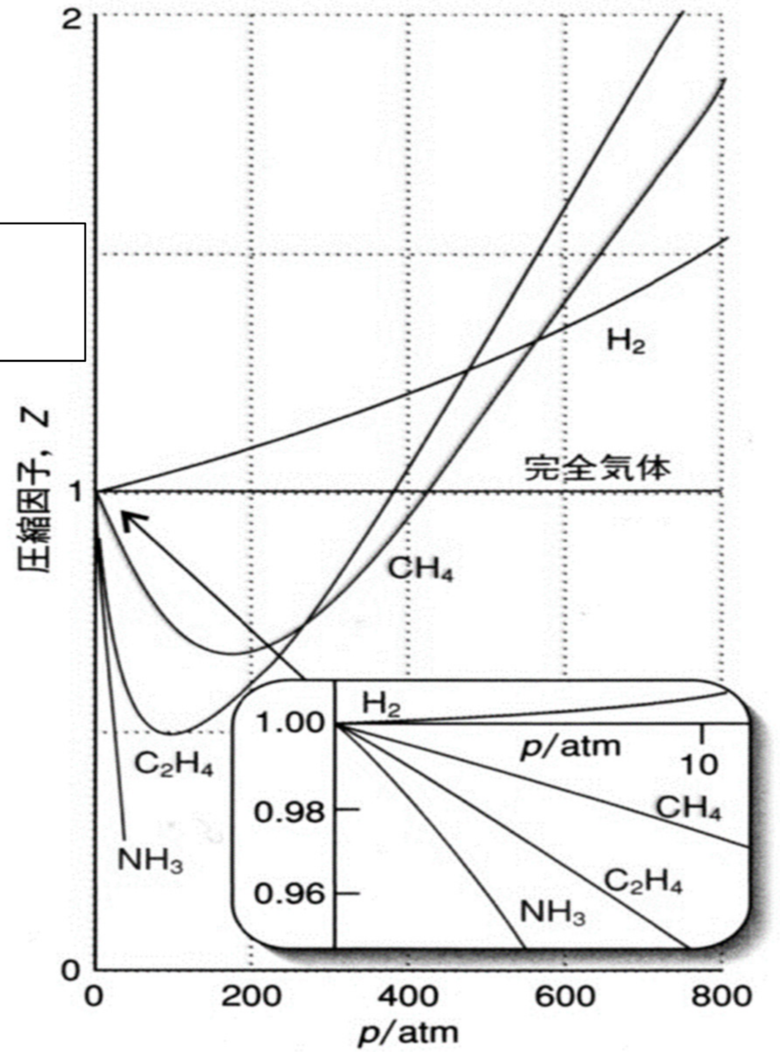
● 圧縮因子(compressibility factors) Z

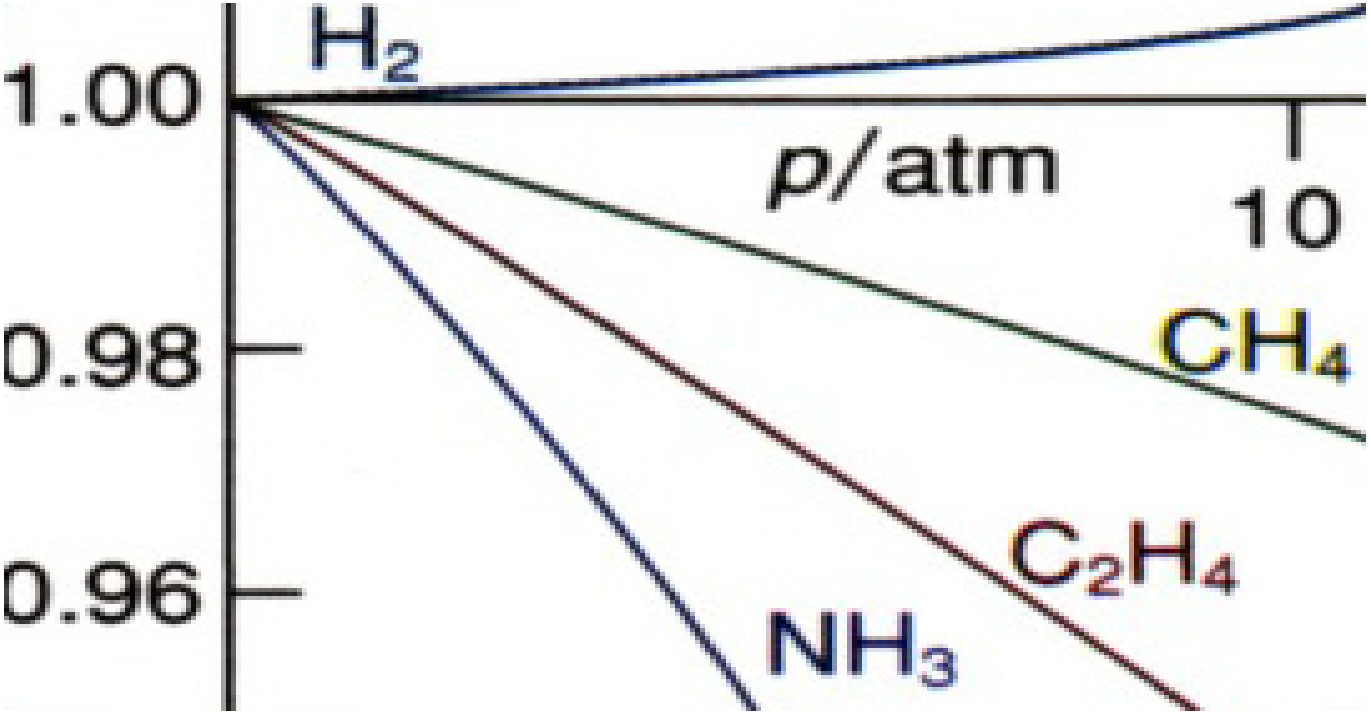
$$Z = \frac{V_{\mathrm{m}}}{V_{\mathrm{m}}^{0}}$$

$$Z = \frac{pV_{\mathrm{m}}}{RT}$$

$$pV_{\mathrm{m}} = RTZ$$

V_{m}^{0} : 完全気体のモル体積
完全気体　$Z = 1$





$Z < 1$: 完全気体より圧縮容易→ $\boxed{}$

$Z > 1$: 完全気体より圧縮困難→ $\boxed{}$

●ビリアル方程式 (virial equation)

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \ldots\right)$$

$$pV_m = RT\left(1 + B'p + C'p^2 + \ldots\right)$$

B, B’ : 第2ビリアル係数 (温度の関数)
C, C’ : 第3ビリアル係数 (温度の関数)

$B/(\mathrm{cm^3\ mol^{-1}})$

	温度	
	273 K	600 K
Ar	−21.7	11.9
CO_2	−149.7	−12.4
N_2	−10.5	21.7
Xe	−153.7	−19.6

●ファンデルワールスの式

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2$$

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

a,b : ファンデルワールス定数

	$a/(\mathrm{atm\ dm^6\ mol^{-2}})$	$b/(10^{-2}\ \mathrm{dm^3\ mol^{-1}})$
Ar	1.337	3.20
CO_2	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

(1) パラメータ b / $\mathrm{dm^3 \cdot mol^{-1}}$
分子による排除体積 $\propto n$

(2) パラメータ a / $\mathrm{atm \cdot dm^6 \cdot mol^{-2}}$
分子間引力による壁面への圧力低下
衝突頻度 $\propto$ [密度]^2 = $[n/V]^2 = V_m^{-2}$

・臨界定数 と a, b

$$V_{m_c} = 3b \qquad p_c = \frac{a}{27b^2} \qquad T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

演習1. 1.0 molのArが完全気体(a)およびファンデルワールス気体(b)としてふるまうと考える。0°Cで22.4 dm^3の容器に入っている場合(a)、あるいは、1000Kで100 cm^3の容器に入っている(b)の場合、それぞれの圧力を求めよ。

演習2. ある気体の圧縮因子が、300K、20 barで0.86であった。
(a) この時の気体のモル体積を示せ。
(b) 300Kにおける第2ビリアル係数の概略値を求めよ。

●圧力と温度の影響

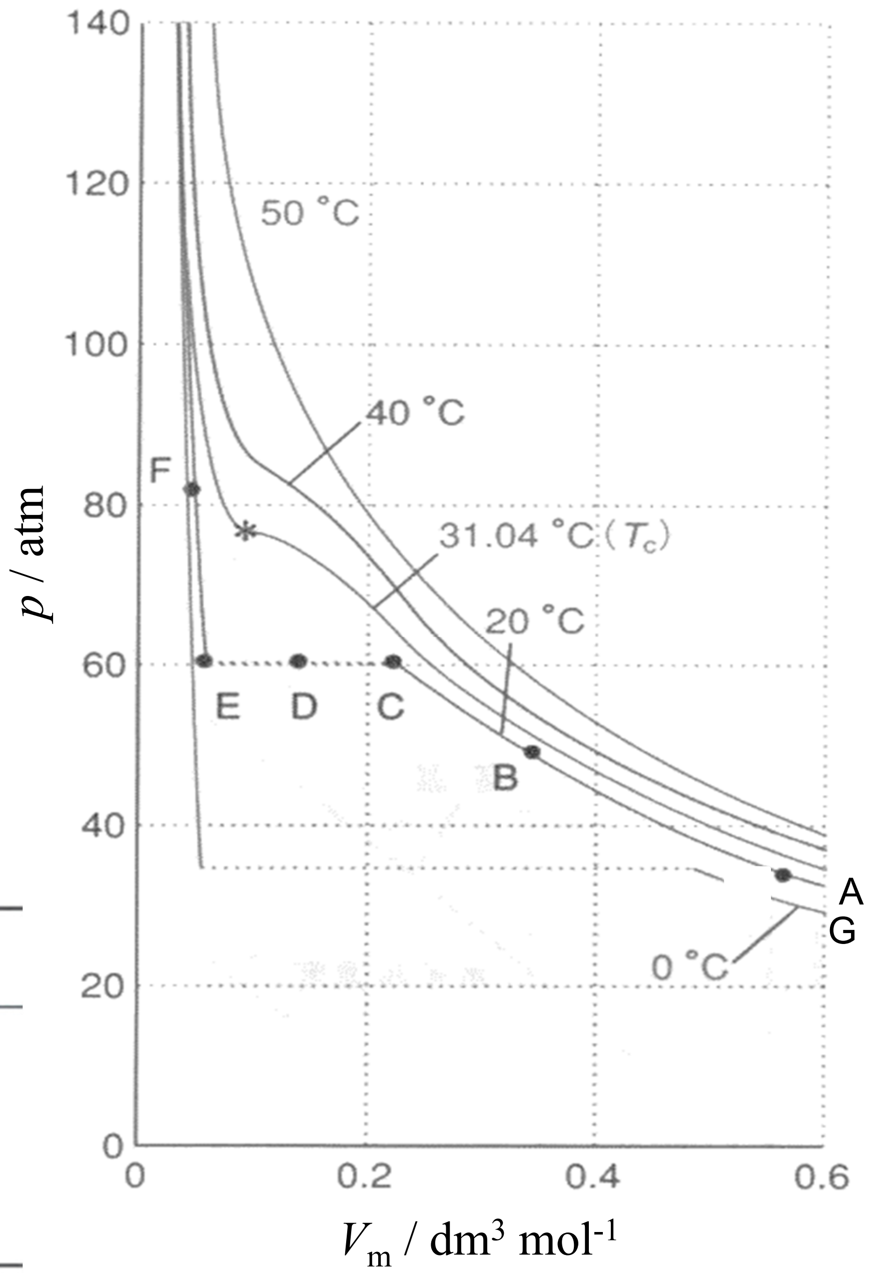
・凝縮
気体Aを圧縮
CDEで大きな変化

・臨界点
この点を境に

臨界定数
T_c：臨界温度
p_c：臨界圧力
V_c：臨界モル体積

	p_c/atm	V_c/(cm^3 mol^{-1})	T_c/K
Ar	48.00	75.25	150.72
CO_2	72.85	94.0	304.2
He	2.26	57.76	5.21
O_2	50.14	78.0	154.8

CO_2 の V_m–p 等温線



アトキンス　物理化学

●対応状態の原理

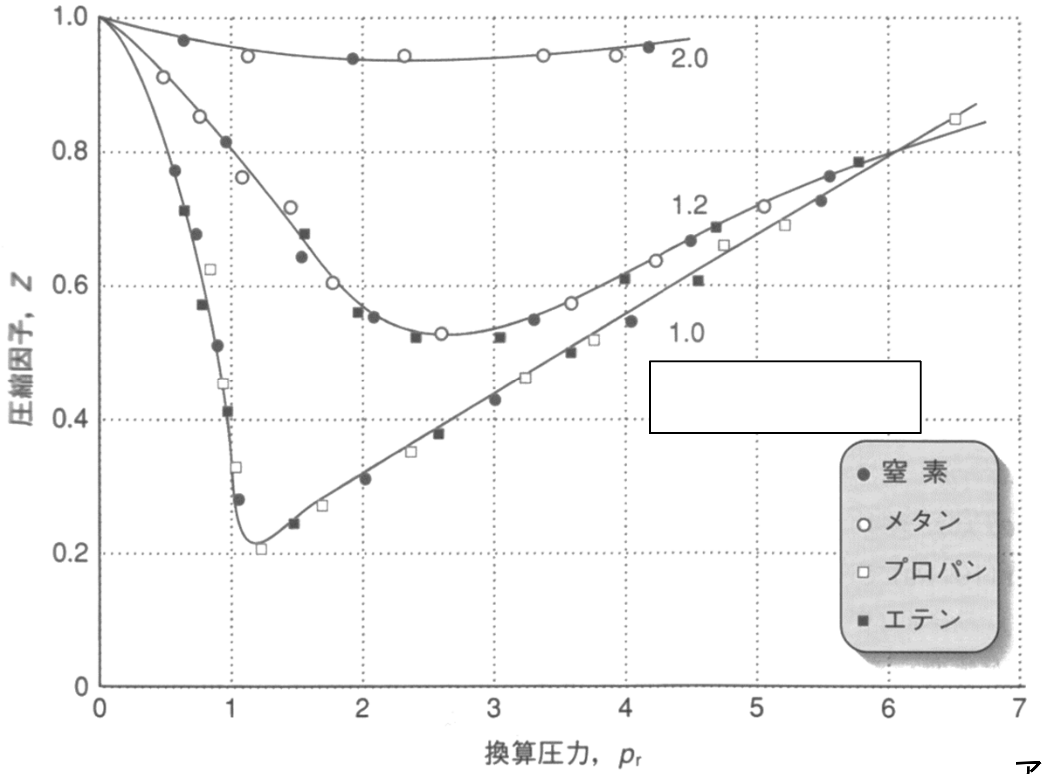
臨界定数を用い T, P, V_m を無次元化

換算温度　$T_r = T / T_c$

換算圧力　$p_r = p / p_c$

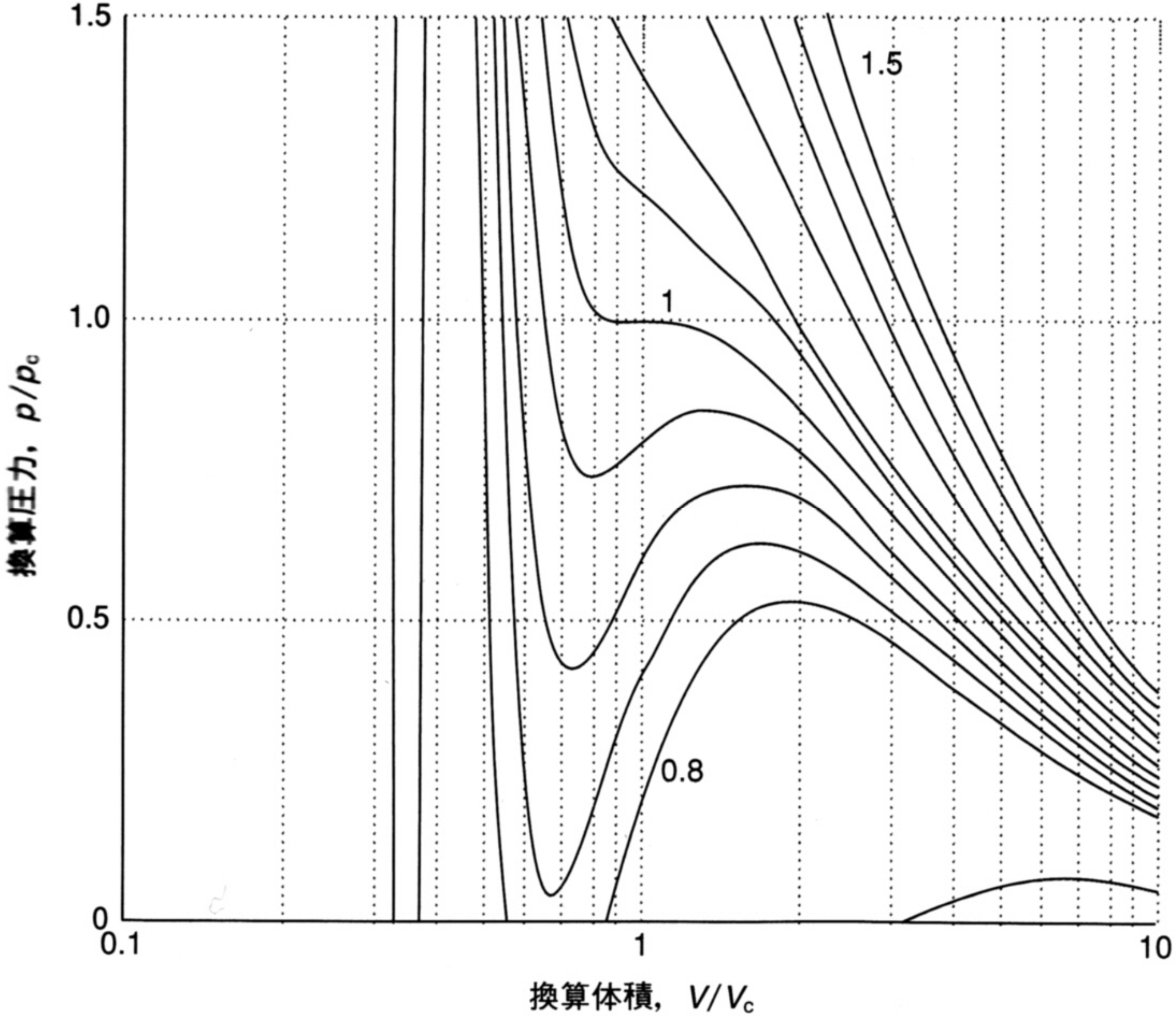
換算モル体積　$V_r = V_m / V_{mc}$

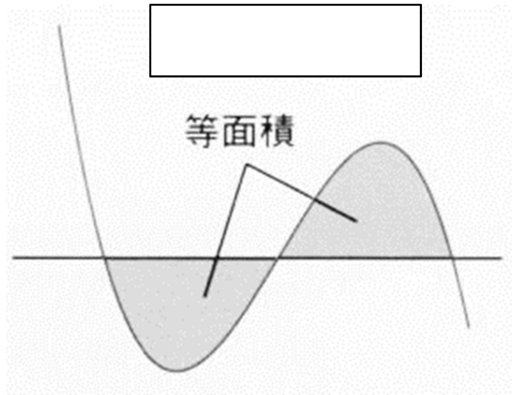
$$p_r = \frac{8T_c}{3V_r - 1} - \frac{3}{V_r^2}$$



アトキンス　物理化学

●ファンデルワールスの式による p_r と V_r の関係





アトキンス　物理化学

この温度では, p^* の圧力で
Vm,L* の液体 E と Vm,G* の蒸気 B が