

## I . 気体の物理的性質

モル分率 ( mole fraction ) :  $x_i = n_i/n_T$  ( 1 ・ 1 3 )

混合気体の中の i 成分のモル数 :  $n_i$

混合気体の全モル数 :  $n_T = n_1 + n_2 + n_3 + \dots = n_i$

モル分率、 $x_i$  については

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_i = 1.0 \quad ( 1 \cdot 1 4 )$$

$$P_i V = n_i R T \quad ( i \text{ 成分について} ) \quad (a)$$

$$P_T V = n_T R T \quad ( \text{全成分について} ) \quad (b)$$

(a) / (b)

$$P_i / P = n_i / n_T = x_i \quad ( \text{圧力分率} = \text{モル分率} ) \quad ( 1 \cdot 1 5 )$$

$$P_i = x_i \cdot P$$

混合気体 1.0 モルはモル分率に相当する構成成分のモル数から構成されている .

混合気体 1.0 モルの質量 ( 混合気体の分子量に相当 ) は

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 + x_3 M_3 + \dots + x_i M_i \quad ( 1 \cdot 1 6 )$$

2 成分からなる混合ガスの成分と密度が解れば、気体のモル分率が解る。

## B . 非理想気体

### 1 . 5 実在気体の PVT

実在気体の PVT 挙動は、 $PV = nRT$  を経験的に修正して記述される。

通常の圧力でも厳密に測定すると、 $PV = nRT$  の関係からずれることがある。そ

の気体は、**実在の、比理想的な、不完全な気体** といわれる。

25 °C における 1 モルの気体について  $P\bar{V}$  と  $P$  との関係 (図 1.8)  
理想的な気体で  $P\bar{V}$  は一定 (1.0 bar の時 24.789L,  $P\bar{V}=24.789 \text{ bar}\cdot\text{L}$ )

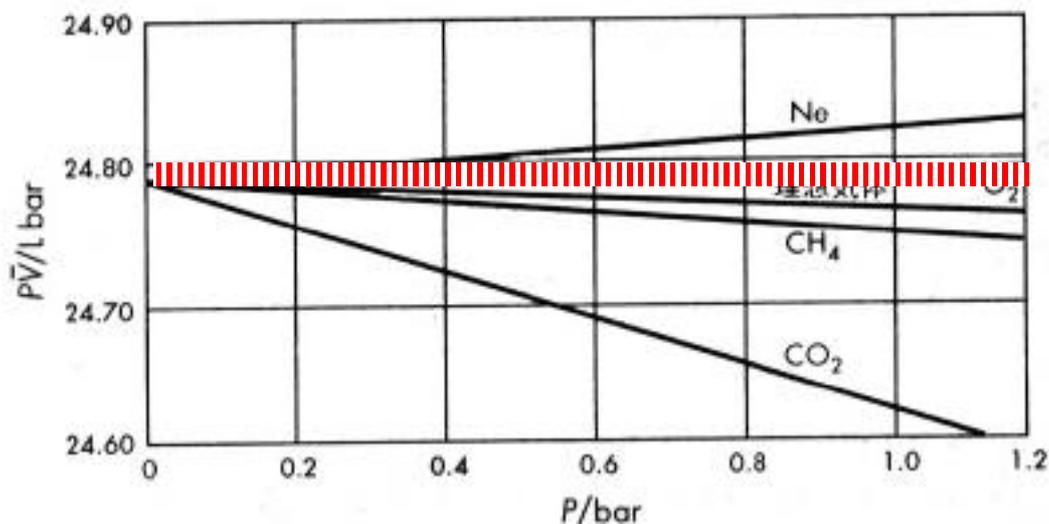


図 1.8 25 °C における 1 mol の気体試料の  $P\bar{V}$  の変化の例

約 1 bar までは  **$P\bar{V}$  はほとんど一定** .

最も変化の大きな CO<sub>2</sub> でも 1.0 bar で  $P\bar{V}=24.62 \text{ bar}\cdot\text{L}$  . 約 0.7% の変化 .

実在気体が、どれだけ理想的であるかを示す尺度として、次の方法がある。

### 圧縮因子 Z

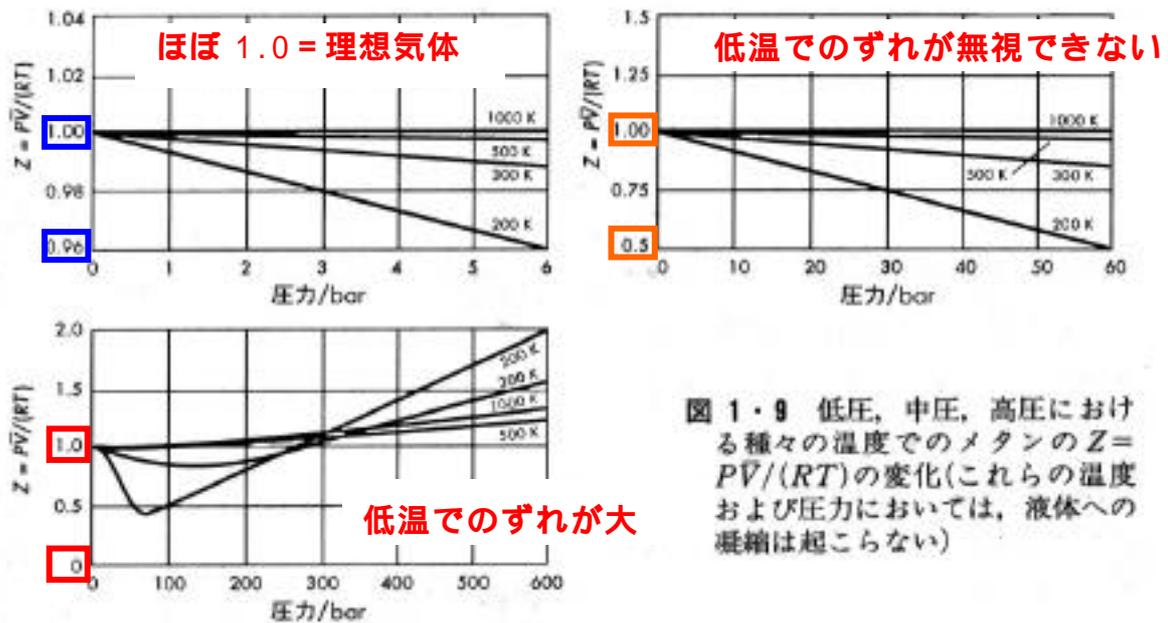
実際の気体 1.0 モルの体積  $V$  について考え、 $PV$  の値が  $P$  によってどのように変化するかを考える。

$$\text{理想気体 : } PV = RT \qquad PV / RT = 1.0$$

$$\text{実在気体 : } PV \neq RT \qquad PV / RT \neq 1.0$$

$PV / RT$  の値が 1.0 からどの位ずれているかを見て、理想気体からのずれを表す。

$Z = PV / RT$  (気体の圧縮因子 (Compressibility Factor))



低温・高圧であるほど理想気体からのずれが大きくなる。

気体自身の体積や分子間に働く力の影響が現われてくる

### ビリアル方程式

$Z$  と  $P$  との関係を  $P$  の多項式として表す。それぞれの項の係数を実験的に求める。

$$Z = (PV / RT) = 1 + B_p P + C_p P^2 + \dots \quad (1.18)$$

ビリアル方程式 と称する。

ビリアル：力 (ラテン語)

係数は気体分子間の相互作用に依存し、温度の関数

表 1・2 にメタンのビリアル係数を示した。

表 1・2 400 bar の圧力までのメタンのビリアル係数

$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B_P P + C_P P^2 + D_P P^3$ の式で			
$t/^\circ\text{C}$	$B_P/\times 10^{-3} \text{ bar}^{-1}$	$C_P/\times 10^{-6} \text{ bar}^{-2}$	$D_P/\times 10^{-9} \text{ bar}^{-3}$
0	-2.349	-0.877	29
25	-1.727	+0.438	17
50	-1.274	+1.353	7.9
100	-0.677	+1.447	4.1
150	-0.324	+1.219	2.0
200	-0.106	+0.967	0.99
250	+0.0345	+0.749	0.56
300	+0.125	+0.583	0.31
350	+0.186	+0.461	0.16

定圧における  $PV/RT$  と  $P$  の曲線 (図 1・9) で、その **勾配が 0 になる温度では** ( $B_P=0$  となる)、**気体は理想気体として挙動する**。この温度をその気体の **Boyle 温度** (Boyle Temperature) という。メタンでは 510K (237 )

問題 .

- 1 . ある気体 1.00 mol の , 温度 300 K , 圧力 4.00 bar での体積が 5.90 dm<sup>3</sup> であった . この時の圧縮因子  $Z$  を求めよ . また , この条件ではビリアル方程式は以下のように表わされる . この気体の 300 K での  $B_P$  を求めよ .

$$Z = (PV / RT) = 1 + B_P P$$

$$\begin{aligned} Z = (PV / RT) &= (4.00 \text{ bar} \times 5.90 \text{ dm}^3) / (0.08314 \text{ L}\cdot\text{bar}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 300\text{K}) \\ &= 0.94619\dots = 0.946 \end{aligned}$$

$$Z = 1 + B_P P$$

$$0.946 = 1 + B_P \times 4.00 \text{ bar}$$

$$B_P = (0.946 - 1) / (4.00 \text{ bar}) = -0.0135 \text{ bar}^{-1}$$

2 . 50.0g の気体酸素と 50.0g の気体メタンをある容器に入れ , 全圧を 1atm にした . この混合気体の酸素の分圧はいくらか .

$$n_{O_2} = 50.0g / (5.9994 \times 2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 1.56 \text{ mol}$$

$$n_{CH_4} = 50.0g / (12.0105 + 1.00794 \times 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 3.12 \text{ mol}$$

$$n_T = 1.56 + 3.12 = 4.68 \text{ mol}$$

$$x_{O_2} = 1.56 / 4.68 = 0.3333... = 0.333$$

$$P_{O_2} = x_{O_2} \cdot P_T = 0.333 \times 1 \text{ atm} = 0.333 \text{ atm}$$

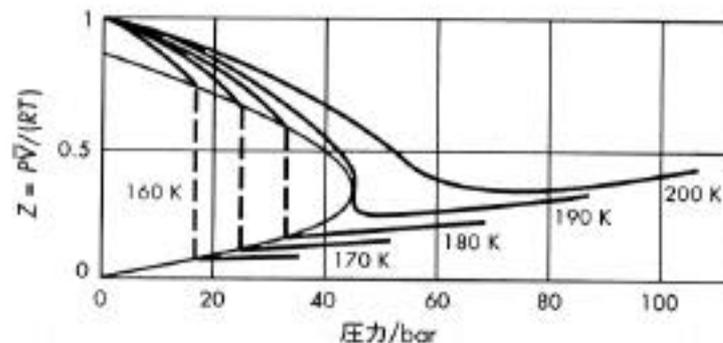
## 1 . 6 臨界点

臨界点は気体の **非理想性を取り扱う時の参照点** である。

どのような気体でも、圧力が高く温度が低くなると凝縮して液体となる。広い範囲で P V T を検討すると、気体、液体または気体と液体の混合物を研究することになる。

メタンの Z と P との等温線の関係を図 1・10 に示す。

図 1・10 図 1・9 と同じメタンの  $Z = PV/(RT)$  の変化であるが、気体-液体平衡の領域を含んでいる



温度 190 K 以下においては、Z は P とともに減少し、ある **圧力で Z が突然減少** する。ここで気体の凝縮が始まる。気体が完全に凝縮して液化が完了するまで、**圧力は変化せず Z が減少** する。気体が完全に凝縮すると、**Z は P に対して殆ど直線的に増加** する。この領域では、 $Z = (V / RT) P$  で表され、V が殆

ど一定であることを示している。

$T = 190.6 \text{ K}$ では、凝縮が起こる  $Z$  が突然減少する領域が観察されず、 $P = 46 \text{ bar}$  に変曲点が観察される。

その温度以上では凝縮が起こらない温度を臨界温度という。

臨界温度で凝縮が起こる圧力を臨界圧力、その時の体積を臨界体積という。

またこれらの点を臨界点という。物質の臨界点を表1.3に示す。

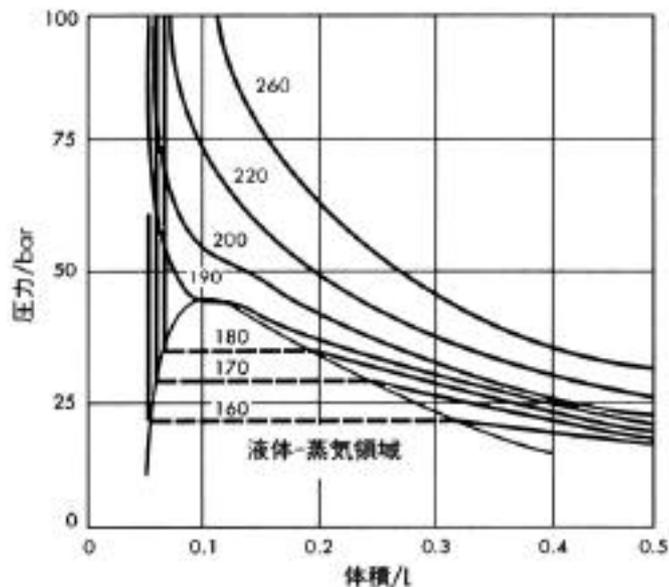
臨界温度以上の温度では、気体の凝縮現象が起こらない

### PV等温線

低温で気体を圧縮すると何が起こるか、

図1.11参照

図1.11 液体-蒸気平衡領域を含む1 molのメタン試料の圧力と体積の関係。温度はケルビン単位で示されている（それ以上の温度では液体-蒸気平衡が起こらないという臨界温度は190.6 Kである）



圧力の上昇に従って体積が減少する。ある圧力に達すると更に圧縮しても圧力は変化（上昇）せず突然体積が減少する。（図1.11の圧力一定の直線部）この直線部で液体が生じている。気体が完全に液体に変化すると、圧縮（圧力を増加）しても体積は殆ど変化しなくなる。

## 臨界点と換算係数

気体の非理想性は気体によって異なる。

臨界点において、圧縮係数が殆ど 0.30 である (表 1.3)

すなわち、臨界点においては殆どの気体の非理想性が近似的に等しい

表 1.3 臨界点における圧力, 温度, モル体積, 圧縮因子(モル質量の順に並べてある)

物質	$P_c/\text{bar}$	$T_c/K$	$V_c/\text{L mol}^{-1}$	$Z_c$
H <sub>2</sub>	12.97	33.2	0.066	0.31
He	2.29	5.2	0.058	0.31
CH <sub>4</sub>	46.3	190.6	0.099	0.29
NH <sub>3</sub>	112.8	405.5	0.072	0.24
H <sub>2</sub> O	221.1	647.2	0.058	0.24
CO	35.0	132.9	0.093	0.29
Ne	29.2	44.4	0.042	0.33
N <sub>2</sub>	33.9	126.2	0.090	0.29
NO	65.9	179.2	0.058	0.26
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	49.5	305.4	0.148	0.29
O <sub>2</sub>	50.8	154.8	0.076	0.30
HCl	82.7	324.6	0.087	0.27
Ar	48.6	150.7	0.075	0.29
CO <sub>2</sub>	73.8	304.2	0.094	0.27
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	42.4	369.8	0.203	0.28
SO <sub>2</sub>	78.8	430.6	0.122	0.27
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	33.6	470.1	0.310	0.27
Cl <sub>2</sub>	77.1	417	0.124	0.28
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	48.8	562	0.256	0.26
Kr	55.0	209.4	0.092	0.29
Xe	58.7	289.8	0.119	0.29

気体の 非理想性は、条件(温度、圧力)が臨界点からどの程度異なるか によって決まると考えられる。

従って、条件と臨界点との比を換算変数

$$T_R = T / T_c,$$

$$P_R = P / P_c,$$

$$V_R = V / V_c$$

$$(1.19)$$

## 対応状態の法則

気体の圧縮係数、 $Z$ が換算変数、 $T_R$ 、 $P_R$ によってどのように変化するかを図1.12に示した。

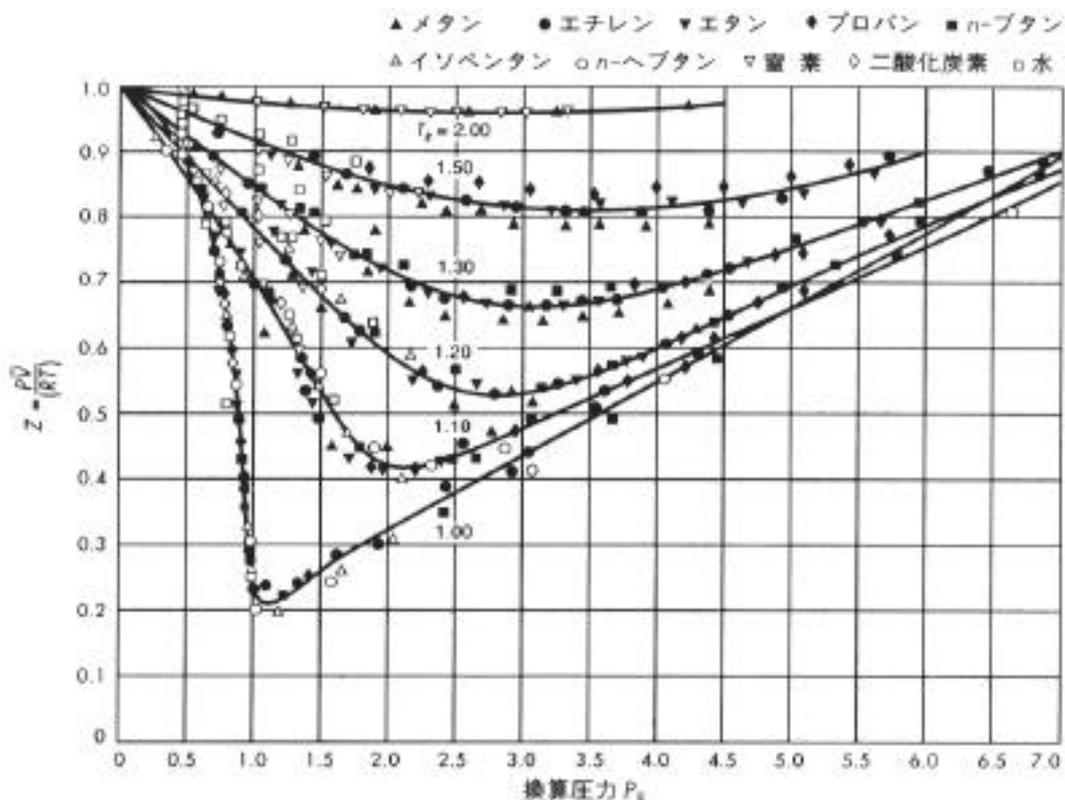


図1.12 いくつかの気体における、その臨界温度より上の種々の換算温度での圧縮因子  $Z = P\bar{V}/(RT)$  と換算圧力の関係 [Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 803 (1946) による]

$Z$ の値は、気体の種類（メタンその他の気体）に関係なく、 $P_R$ と $T_R$ の関数によって一義的に決まる。

$P_R$ と $T_R$ が同じであれば、異なった気体でも理想状態からのずれの程度が等しく、 $Z$ の値は近似的等しくなる。

図1.13は $P_R < 3.0$ の高圧における $Z$ の値

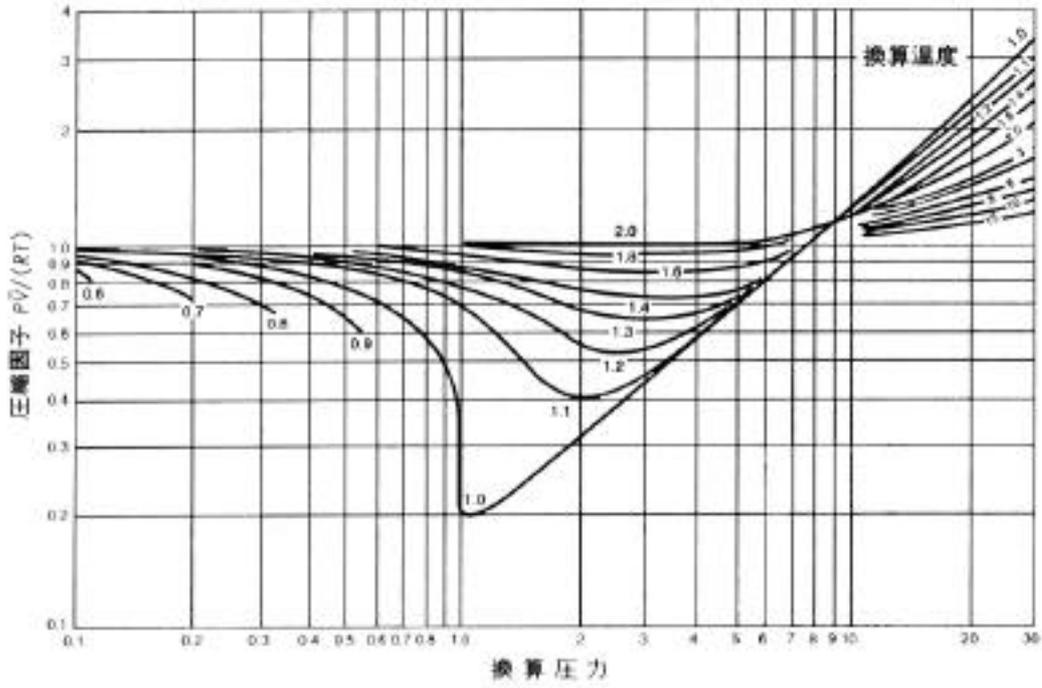


図 1・13 種々の換算温度での  $Z = P\bar{V}/(RT)$  対換算圧力の関係を示す Hougen-Watson-Ragatz 図