物理化学Ⅰ　５回目（１１月７日）

Ⅰ．　気体の物理的性質

B．　非理想気体

１．５　実在気体の　*PVT*

約 1 bar までは *PV* はほとんど一定．

圧縮因子Ｚ

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））

理想気体： *PV＝RT*　　*PV / RT* = 1.0

実在気体： *PV≠RT*　　*PV / RT≠*1.0

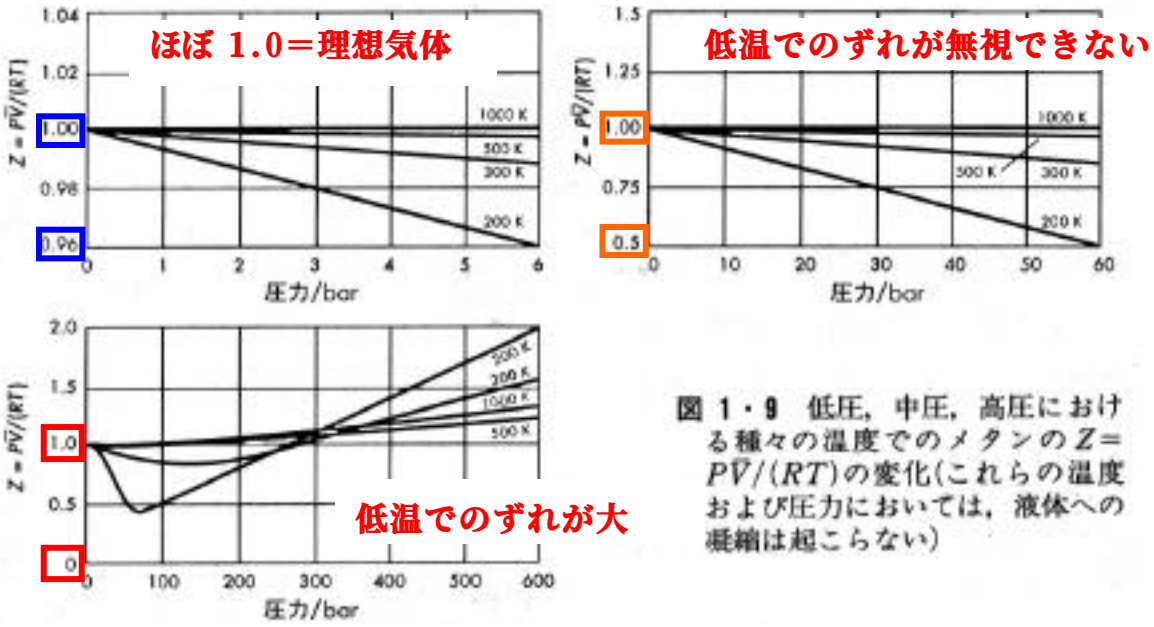


図 1・9　低圧，中圧，高圧における種々の温度でのメタンの $Z=P\bar{V}/(RT)$ の変化(これらの温度および圧力においては，液体への凝縮は起こらない)

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。

$$Z = (PV／RT) = 1 + B_P P + C_P P^2 + \cdots\cdots \qquad (1.18)$$

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/℃	$B_P/\times10^{-3}\,\mathrm{bar}^{-1}$	$C_P/\times10^{-6}\,\mathrm{bar}^{-2}$	$D_P/\times10^{-9}\,\mathrm{bar}^{-3}$
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℃)

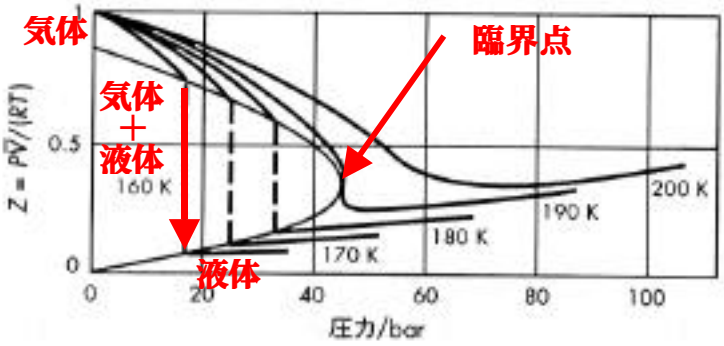
１．６　臨界点

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ＰＶＴ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 $Z=P\bar{V}/(RT)$ 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、 $Z = (\underbrace{V/RT}_{\text{定数}})\cdot P$ で表され、 *V* が殆ど一定であることを示している。

T=190.6 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 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。

いろいろな物質の臨界点を表１．３に示す。

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/bar	T_c/K	$\bar{V}_c$/L mol^{-1}	Z_c
H_2	12.97	33.2	0.066	0.31
He	2.29	5.2	0.058	0.31
CH_4	46.3	190.6	0.099	0.29
NH_3	112.8	405.5	0.072	0.24
H_2O	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_2	33.9	126.2	0.090	0.29
NO	65.9	179.2	0.058	0.26
C_2H_6	49.5	305.4	0.148	0.29
O_2	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_2	73.8	304.2	0.094	0.27
C_3H_8	42.4	369.8	0.203	0.28
SO_2	78.8	430.6	0.122	0.27
n-C_6H_{12}	33.6	470.1	0.310	0.27
Cl_2	77.1	417	0.124	0.28
C_6H_6	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

臨界温度以上の温度では、気体の凝縮現象が起こらない　．（超臨界流体）

ＰＶ等温線

低温で気体を圧縮すると何が起こるか、

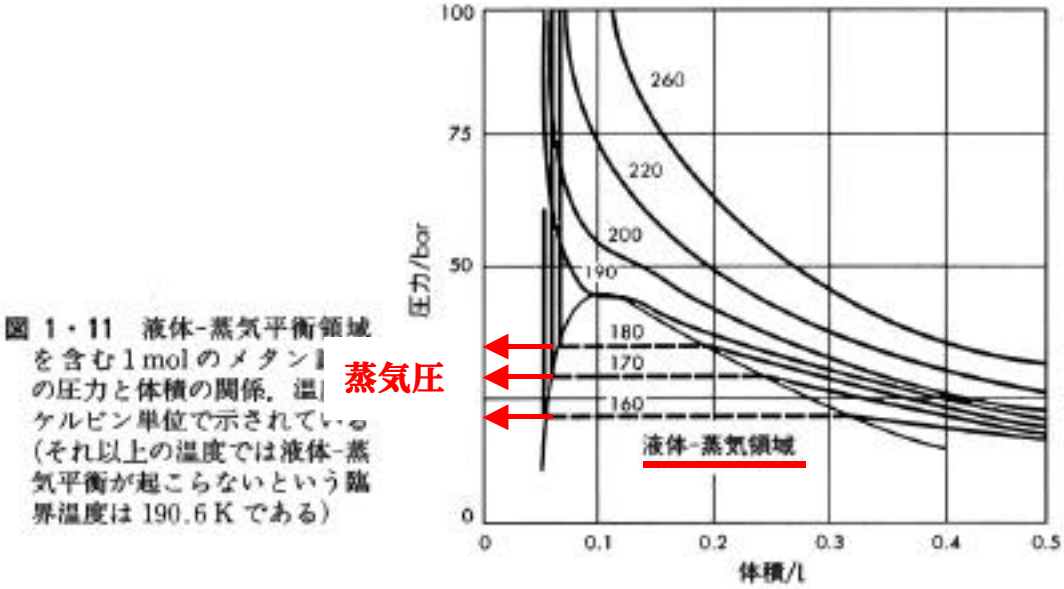


図 1・11　液体-蒸気平衡領域を含む1molのメタン[illegible]の圧力と体積の関係．温[illegible]ケルビン単位で示されている（それ以上の温度では液体-蒸気平衡が起こらないという臨界温度は 190.6 K である）

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。この時の圧力は蒸気圧に等しい.

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。

臨界点と換算変数

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/bar	T_c/K	$\bar{V}_c$/L mol^{-1}	Z_c
H_2	12.97	33.2	0.066	0.31
He	2.29	5.2	0.058	0.31
CH_4	46.3	190.6	0.099	0.29
NH_3	112.8	405.5	0.072	0.24
H_2O	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_2	33.9	126.2	0.090	0.29
NO	65.9	179.2	0.058	0.26
C_2H_6	49.5	305.4	0.148	0.29
O_2	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_2	73.8	304.2	0.094	0.27
C_3H_8	42.4	369.8	0.203	0.28
SO_2	78.8	430.6	0.122	0.27
n-C_6H_{12}	33.6	470.1	0.310	0.27
Cl_2	77.1	417	0.124	0.28
C_6H_6	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

$$T_R = T / T_C,$$

$$P_R = P / P_C,$$

$$V_R = V / V_C \qquad (1.19)$$

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。

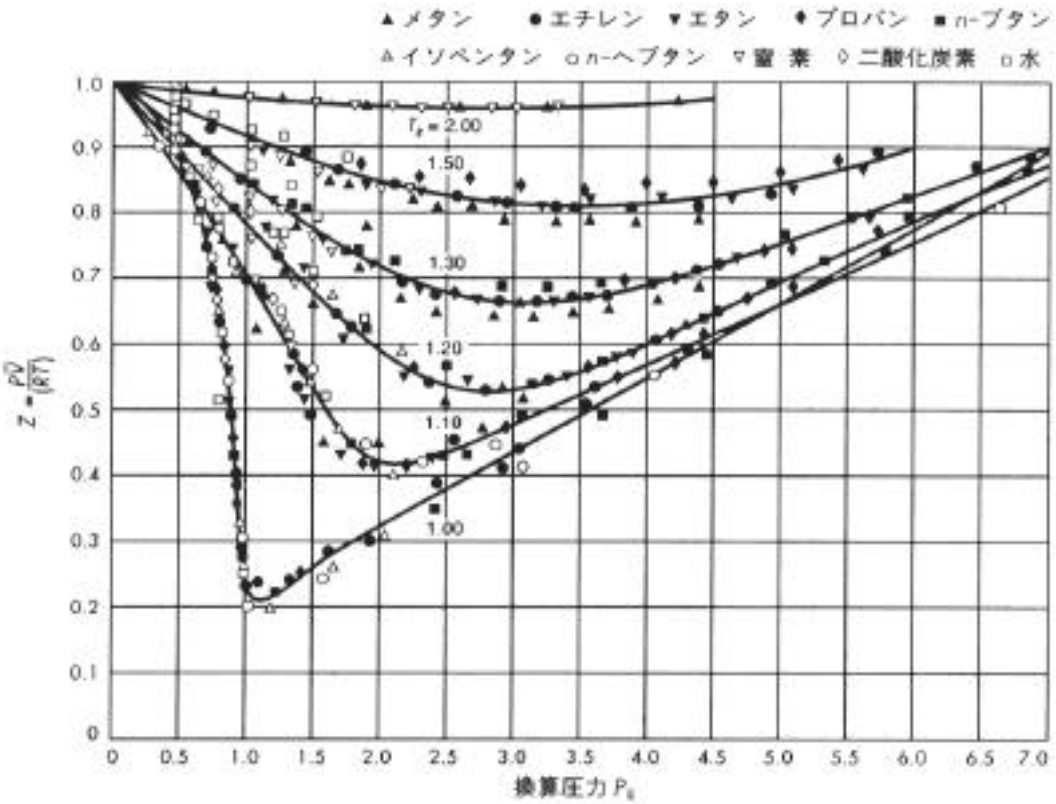


図 1・12 いくつかの気体における，その臨界温度より上の種々の換算温度での圧縮因子 $Z=P\bar{V}/(RT)$ と換算圧力の関係［Gouq-Jen Su, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 803 (1946) による］

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 の値は近似的に等しくなる。→（ 対応状態の法則 ）

図１．１３はＰ $_R$＜３０の高圧におけるＺの値

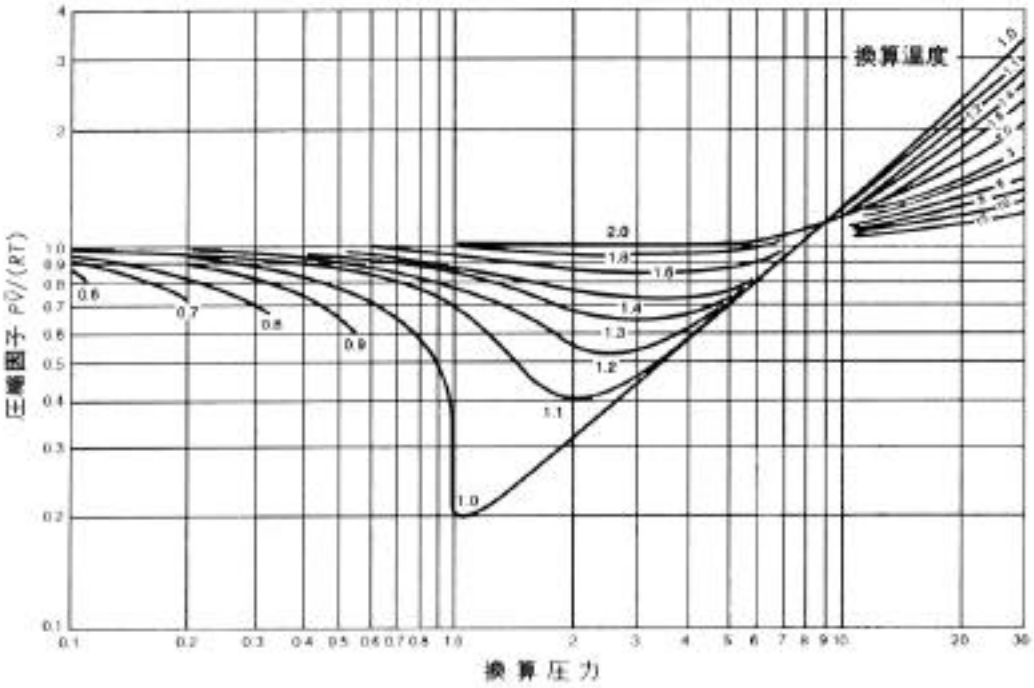


図 1・13　種々の換算温度での $Z = P\bar{V}/(RT)$ 対換算圧力の関係を示す Hougen-Watson-Ragatz 図

問題

１・１１

１Ｌのガラス球の重さ：　57.4923 g

21℃で He を 1 bar まで満たす

充填される　He の質量を求める.

$PV = (m/M_w)RT$

1bar x 1L = (m/4.0026) x 0.08314L·bar/(K·mol) x (273.15+21)K

m = 0.1635<u>6</u> = 0.1636 g

よってガラス球の重さは,　27.4923 + 0.1636 = 27.6559 g

１・２０

(a) $M = (d \cdot R \cdot T)/P$ (1·9) p.18 より

M = 3.15g/L x 0.08314 L·bar/(K·mol) x (273.15+118.5)K/1.013bar

= 101.2533 = 101 g/mol

混合気体 1mol の質量は，

$$M = x_1M_1 + x_2M_2 + x_3M_3 \cdots\cdots + x_iM_i \qquad (1・16)$$

monomer(CH_3COOH)を M，dimer(($CH_3COOH)_2$)を D で表すと

$M = x_M M_M + x_D M_D$; $M_M = 60.05$, $M_D = 120.1$

$x_M + x_D = 1$

$x_D = 1 - x_M$

$101 = x_M \times 60.05 + (1 - x_M) \times 120.1$

$(60.05 - 120.1)\, x_M = 101 - 120.1$

$x_M = 0.31473... = 0.315$

$x_D = 1 - x_M = 1 - 0.315 = 0.685$

よって単量体が 31.5%，二量体が 68.5%

(b) $P_i = x_i \cdot P$ であるので，圧力が 1.013bar の時のそれぞれの分圧は，

$P_M = x_M \cdot P = 0.315 \times 1.013$ bar $= 0.3187911 = 0.319$ bar

$P_D = x_D \cdot P = 0.685 \times 1.013$ bar $= 0.6905621 = 0.691$ bar

反応は，

$2M \rightleftarrows D$; $K = [D]/[M]^2 = P_D / P_M^2$,

$K = P_D / P_M^2 = 0.691/0.319^2 = 6.790420.. = 6.79\text{bar}^{-1}$

１．７　van der Waals 方程式

van der waals 方程式によって気体の非理想的挙動が説明される。

実在気体の *PVT* 挙動について理論に基づく表現を示す。

実在気体において理想気体方程式が使用できない理由として次の原因が考えられる。

（１）気体分子の体積が無視できない（排除体積）

（２）気体間の相互作用が無視できない（分子の引力）

排除体積（分子が動けない体積）

気体１分子の排除体積を　*b* とする時 *n* モルの気体の占める体積は

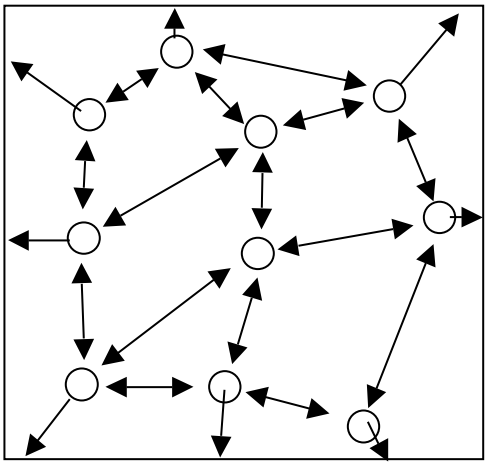
$$V - nb$$

分子の引力（気体を閉じこめる圧力）

単位体積当たりの分子の数は　n/V　に比例する。

衝突する分子の回りにある分子の数　n/V に比例する。

分子同士の引力は　$(n/V)^2$ に比例する。　$= a(n/V)^2$



＊非理想気体の状態方程式は

$$(P + a(n/V)^2) \cdot (V - nb) = nRT \qquad (1・21)$$

１モルの気体については

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = RT \qquad (1・22)$$

１．８　van der Waals 方程式と臨界点

van der Waals 方程式の定数は臨界点から計算できる。

臨界点において変曲点 となる.

図１・１４

変曲点では傾きが０ となる

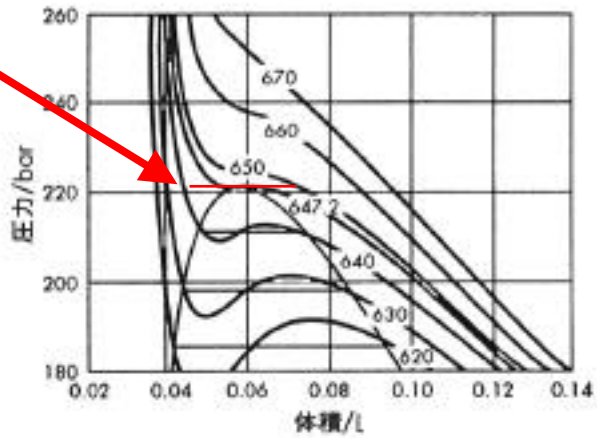


図 1・14　臨界温度付近での van der Waals の P-$\bar{V}$ 等温線（熱力学の理論によれば，臨界点より下の等温線は二相領域において，直線部分の上と下の面積が等しくなるように描かれなければならない）

（１・２２）を変形して

$$P = RT/(V-b) - a/V^2 \qquad (1・23)$$

臨界点 ($P=P_c$,　$V=V_c$, $T=T_c$)において（ (1･23)の傾き を出す）

$$dP/dV = -RT_c/(V_c-b)^2 + 2a/V_c^3 = 0 \qquad (1・24)$$

$$dP^2/d^2V = 2RT_c/(V_c-b)^3 - 6a/V_c^4 = 0 \qquad (1・25)$$

となる.

（１・２３）は

$$P_c = RT_c/(V_c-b) - a/V_c^2 \qquad (1・26)$$

（１・２４）と（１・２５）より、

$b = (1/3)V_c$, $V_c = 3b$ （a）

（a）を（１・２４）へ代入

$-RT_c/(V_c-b)^2 + 2a/V_c^3 = 0$

$-RT_c/(3b-b)^2 + 2a/(3b)^3 = 0$

$T_c = 8a/(27Rb)$ （b）

（a）を（１・２６）へ代入

$P_c = RT_c/(V_c-b) - a/V_c^2$ （１・２６）

$P_c = RT_c/(3b-b) - a/(3b)^2 = RT_c/2b - a/9b^2$

（b） $T_c = 8a/(27Rb)$を代入

$P_c = (8Ra/27Rb)/2b - a/9b^2$

$= 4a/27b^2 - a/9b^2 = a/27b^2 = a/(3V_c^2)$

$a = 3P_cV_c^2$ （c）

（a）（b）（c）より

$R = 8P_cV_c/3T_c$ （d）

$a = 3P_cV_c^2$, $b = (1/3)V_c$, $R = 8P_cV_c/3T_c$ （１・２９）

臨界点のデータ（ P_c, V_c, T_c）を使って（１・２９）より a, b, R を求められる（表１・４）

表 1・4 van der Waals 方程式の定数の値［最初の 2 列は，(1・31)式を使い，R に気体定数の値 0.08314 L bar K^{-1} mol^{-1} を用いて得られる a，b の値，つぎの 3 列は，(1・29)式で計算された a，b，R の値，両者の計算において，表 1・3 の臨界点のデータが用いられた］

物 質	a /bar L^2 mol^{-2}	b /L mol^{-1}	a /bar L^2 mol^{-2}	b /L mol^{-1}	R /L bar K^{-1} mol^{-1}
H_2	0.248	0.0266	0.17	0.022	0.069
He	0.034	0.024	0.022	0.019	0.065
CH_4	2.29	0.0428	1.36	0.033	0.064
NH_3	4.25	0.0374	1.75	0.024	0.053
H_2O	5.52	0.0304	2.23	0.019	0.053
CO	1.47	0.0304	0.91	0.031	0.065
Ne	0.197	0.0158	0.15	0.014	0.074
N_2	1.37	0.0387	0.82	0.030	0.064
NO	1.42	0.0283	0.66	0.019	0.057
C_2H_6	5.46	0.064	3.27	0.049	0.064
O_2	1.38	0.0317	0.88	0.025	0.066
HCl	3.72	0.0408	1.88	0.029	0.059
Ar	1.36	0.0322	0.82	0.025	0.064
CO_2	3.66	0.0428	1.75	0.031	0.054
SO_2	6.86	0.0568	3.52	0.041	0.060
n-C_5H_{12}	19.2	0.145	9.69	0.103	0.059
Cl_2	6.58	0.0562	3.56	0.041	0.061
C_6H_6	18.9	0.120	9.59	0.085	0.059
Kr	2.32	0.0396	1.89	0.036	0.075
Xe	4.17	0.0513	2.49	0.040	0.064

求められた R は気体定数よりずれている．

気体定数 R は変化させずに a と b を決める．

（d） $R = 8P_cV_c/3T_c$ より

$V_c = 3RT_c/8P_c$

これを（a） $a = 3P_cV_c^2$ と（c） $b = (1/3)V_c$ に代入する．

$a = 27R^2T_c^2/64P_c$ ， $b = RT_c/8P_c$ （１・３１）

表 1・4 van der Waals 方程式の定数の値［最初の 2 列は，(1・31) 式を使い，R に
用いて得られる a，b の値，つぎの 3 列
値，両者の計算において，表 1・3 の臨界

R=0.08314Lbar/(Kmol)として
a，b を求めた場合

物 質	a /bar L^2 mol^{-2}	b /L mol^{-1}	a /bar L^2 mol^{-2}	b /L mol^{-1}	R /L bar K^{-1} mol^{-1}
H_2	0.248	0.0266	0.17	0.022	0.069
He	0.034	0.024	0.022	0.019	0.065
CH_4	2.29	0.0428	1.36	0.033	0.064
NH_3	4.25	0.0374	1.75	0.024	0.053
H_2O	5.52	0.0304	2.23	0.019	0.053
CO	1.47	0.0304	0.91	0.031	0.065
Ne	0.197	0.0158	0.15	0.014	0.074
N_2	1.37	0.0387	0.82	0.030	0.064
NO	1.42	0.0283	0.66	0.019	0.057
C_2H_6	5.46	0.064	3.27	0.049	0.064
O_2	1.38	0.0317	0.88	0.025	0.066
HCl	3.72	0.0408	1.88	0.029	0.059
Ar	1.36	0.0322	0.82	0.025	0.064
CO_2	3.66	0.0428	1.75	0.031	0.054
SO_2	6.86	0.0568	3.52	0.041	0.060
n-C_5H_{12}	19.2	0.145	9.69	0.103	0.059
Cl_2	6.58	0.0562	3.56	0.041	0.061
C_6H_6	18.9	0.120	9.59	0.085	0.059
Kr	2.32	0.0396	1.89	0.036	0.075
Xe	4.17	0.0513	2.49	0.040	0.064

（１・２９）を van der Waals 方程式に代入すると次式が得られる。

$$(P + a/V^2) \cdot (V - b) = RT$$

$$T_R = T / T_C,\ P_R = P / P_C,\ V_R = V / V_C$$

$$(P_R + 3/V_R^2) \cdot (V_R - 1/3) = (8/3)T_R \qquad （１．３２）$$

この方程式は，臨界点のデーターより得られる相対値（相対温度、相対圧力、相対体積）のみを含んだものであり、気体を特徴づける量を含んでいない。

このことから van der Waals 方程式と対応状態方程式とは矛盾していない 。

課題（次回提出）

①（１・２４）と（１・２５）より、

$$b = (1/3)V_c \qquad （a）$$

を導出しなさい．（出来るだけ省略せずに書く）

②（１・２９）を van der Waals 方程式に代入して

$$(P_R + 3/V_R^2) \cdot (V_R - 1/3) = (8/3)T_R$$

を導出しなさい．（出来るだけ省略せずに書く）

③ $P_c = RT_c/(V_c - b) - a/V_c^2$

の１階微分，２階微分が下記のようになることを確認しなさい．

$$dP/dV = -RT_c/(V_c - b)^2 + 2a/V_c^3$$

$$dP^2/d^2V = 2RT_c/(V_c - b)^3 - 6a/V_c^4$$