

## 第3章 実在気体 (Real Gas)

完全気体 (理想気体) : 分子の大きさ・分子間力 0  
 実在気体 : 分子の大きさ・分子間力  $\neq 0$

完全気体の状態方程式

$$pV = nRT \quad (1-3-4)$$

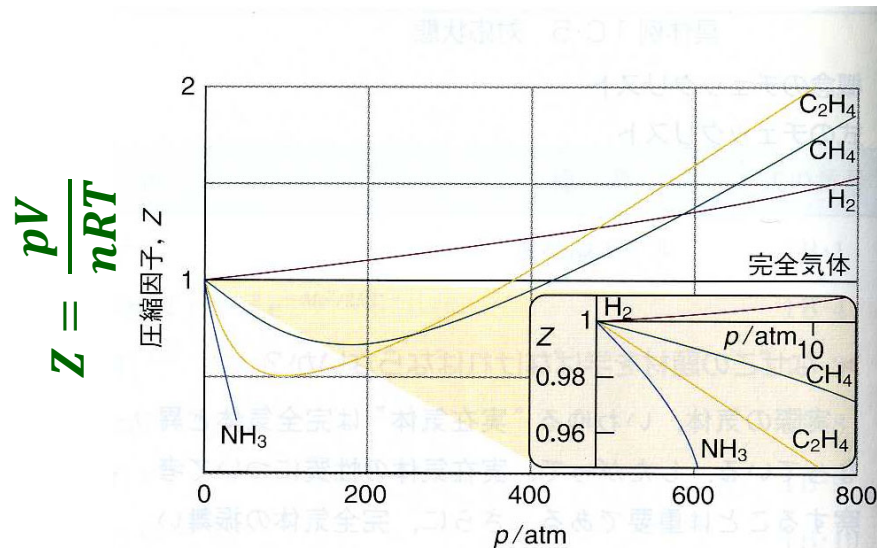


図1C-3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子Zの圧力変化. 完全気体はすべての圧力でZ=1である. 曲線は $p \rightarrow 0$ のとき1に近づくが, それらは異なる傾きを示すことに注意せよ.

疑問3-1 : 実在気体は低圧にすると完全気体に近似できる。しかし、高圧にすると完全気体から外れる。なぜ？  
 疑問3-2 : 左図では高圧で傾きが正をとる。しかし低圧でH<sub>2</sub>は傾きが正、CH<sub>4</sub>は負をとる。なぜ？

疑問3-3 : 上記は「分子の大きさ」、「分子間力」で説明できることが予想できる。では分子間力ってなぜ働く？

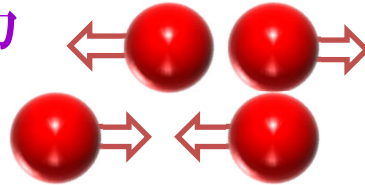
この章では、以下の内容を中心に展開する。

- ・ 分子体積や分子間力が気体の性質にどのように影響するのか
- ・ 実在気体の性質を表す方程式 : van der Waals状態方程式

疑問3-3：上記は「分子の大きさ」、「分子間力」で説明できることが予想できる。では分子間力ってなぜ働く？

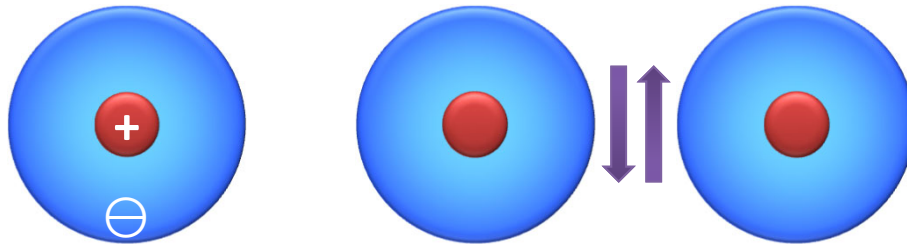
### 3-1 分子間力 (Intermolecular Force)

- (1) 近距離：電子雲による斥力
- (2) 中間距離：引力
- (3) 遠距離：弱い引力



引力部分：van der Waals力 (主に分散力)

#### 分散力 (Dispersion Force)



正負の電荷中心  
分極していない状態

分極すると近くの  
分子も分極 → 引力

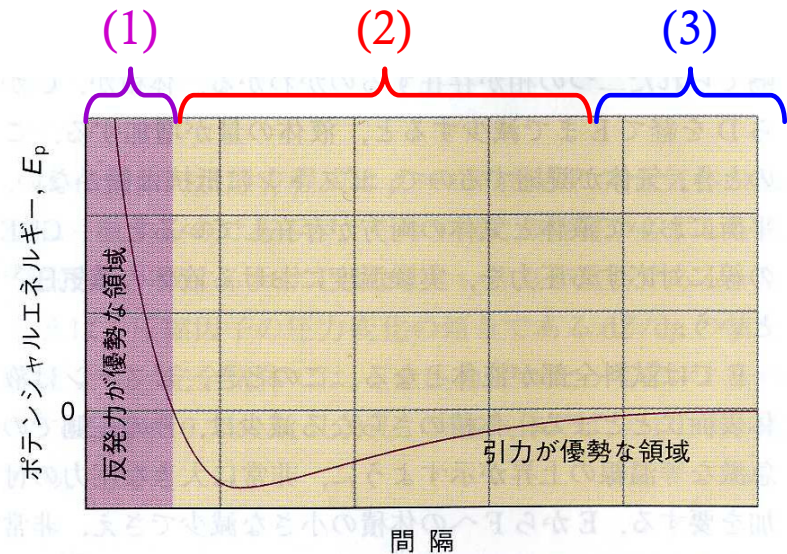


図1C・1 二つの分子のポテンシャルエネルギーの分子間距離に対する変化。(非常に小さな分子間距離における) 高い正のポテンシャルエネルギーは、この領域において分子間相互作用が強い反発力であることを示している。中間的な分子間距離では、ポテンシャルエネルギーが負になる。ここでは、引力相互作用が優勢である。大きな分子間距離(右端)でポテンシャルエネルギーは0となり、分子間相互作用は無視できるようになる。

#### 用語解説：ポテンシャルエネルギー

化学概説Cの「ミクロの世界」で学ぶ

右図はLenard-Jonesポテンシャル；化学結合を表している

$$U(R) = U_0 \left\{ \left( \frac{\sigma}{R} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma}{R} \right)^6 \right\} \quad (3-1-1)$$

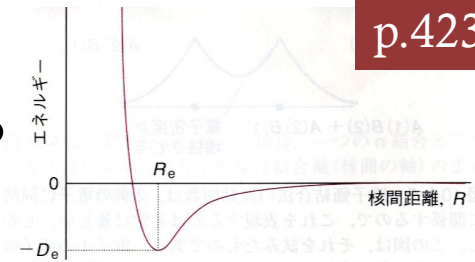


図10A・1 分子のポテンシャルエネルギー曲線。平衡結合長はエネルギーの最小点に対応する。

疑問 3-1 : 実在気体は低圧にすると完全気体に近似できる。しかし、  
 高圧にすると完全気体から外れる。なぜ？

疑問 3-2 : 左図では高圧で傾きが正をとる。しかし低圧でH<sub>2</sub>は傾きが  
 正、CH<sub>4</sub>は負をとる。なぜ？

これらの問題に答える前に用語を2つ覚えよう

### 3-2 用語

- **モル体積  $V_m$**  (Molar Volume)

気体 1 mol が占める体積  $n = 1 \rightarrow V = V_m$

$$V_m = \frac{V}{n} \quad (3-2-1)$$

単位 :  $\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$

意味から理解する

1 mol あたりの量には下付 m をつける。  $U_m$  など

\* バー (bar) を使う教科書もある  $\bar{V}$

- **圧縮因子  $Z$**  (Compression Factor or Compressibility Factor)

実在気体の完全気体からの偏差 (ずれ) を表す因子

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad (3-2-2)$$

$V_m^\circ$  : 完全気体の  $V_m$

$$V_m^\circ = \frac{RT}{p}$$

$$pV_m^\circ = RT$$

完全気体

$$pV = nRT$$

$$n = 1 \rightarrow V = V_m$$

$V_m$  の定義

$$Z = \quad (3-2-3)$$

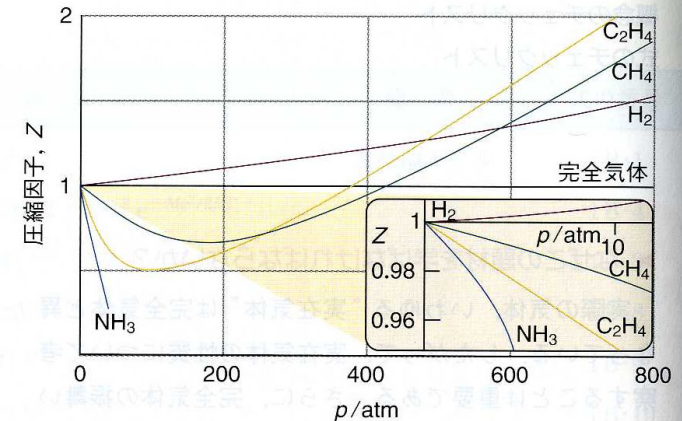


図 1C・3 いくつかの気体の 0°C における圧縮因子  $Z$  の圧力変化。完全気体はすべての圧力で  $Z=1$  である。曲線は  $p \rightarrow 0$  のとき 1 に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

圧縮因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (3-2-3)$$

**問題3-1** 図1C・3を見てメタンとエチレンについて正しいものをすべて選びなさい

- (a) 低圧( $p \approx 0$ )では  $Z < 0$  の気体として振る舞う
- (b) 中間の圧力(100~300 atm)では、完全気体より体積が小さくなる
- (c) 中間の圧力(100~300 atm)では、完全気体より体積が大きくなる
- (d) 高圧 (600~800 atm) では、完全気体より体積が小さくなる
- (e) 高圧 (600~800 atm) では、完全気体より体積が大きくなる

温度一定

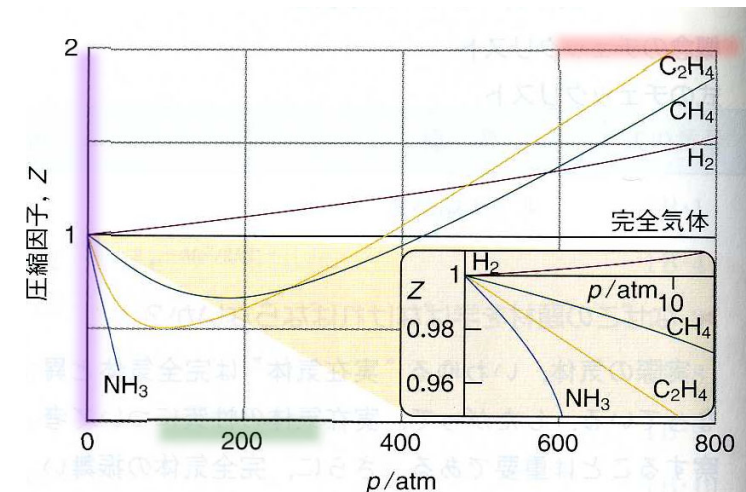


図1C・3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子 $Z$ の圧力変化. 完全気体はすべての圧力で $Z=1$ である. 曲線は $p \rightarrow 0$ のとき1に近づくが, それらは異なる傾きを示すことに注意せよ.

完全気体：圧縮因子 $Z$ は常に1

疑問 3-3 : 圧縮因子  $Z > 1$  のときは分子体積の影響だろうか？  
逆に  $Z < 1$  のときは分子間力の影響だろうか？

圧縮因子  $Z = \frac{pV_m}{RT}$  (3-2-3)

完全気体 : 圧縮因子  $Z$  は常に 1

疑問 3-1 : 実在気体は低圧にすると完全気体に近似できる。しかし、高圧にすると完全気体から外れる。なぜ？  
疑問 3-2 : 図では高圧で傾きが正。しかし低圧で  $H_2$  は傾きが正、 $CH_4$  は負。なぜ？

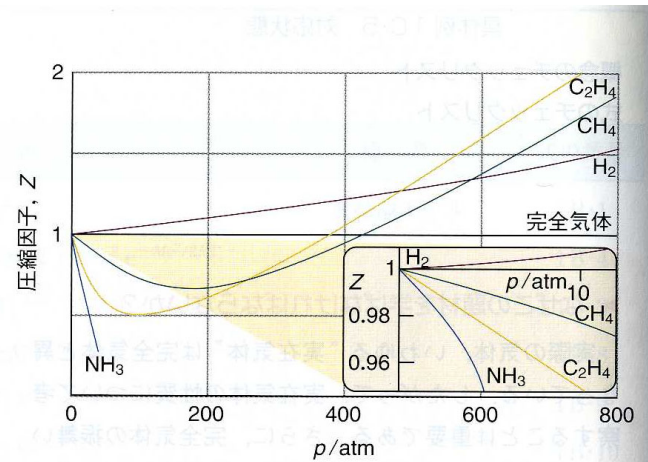
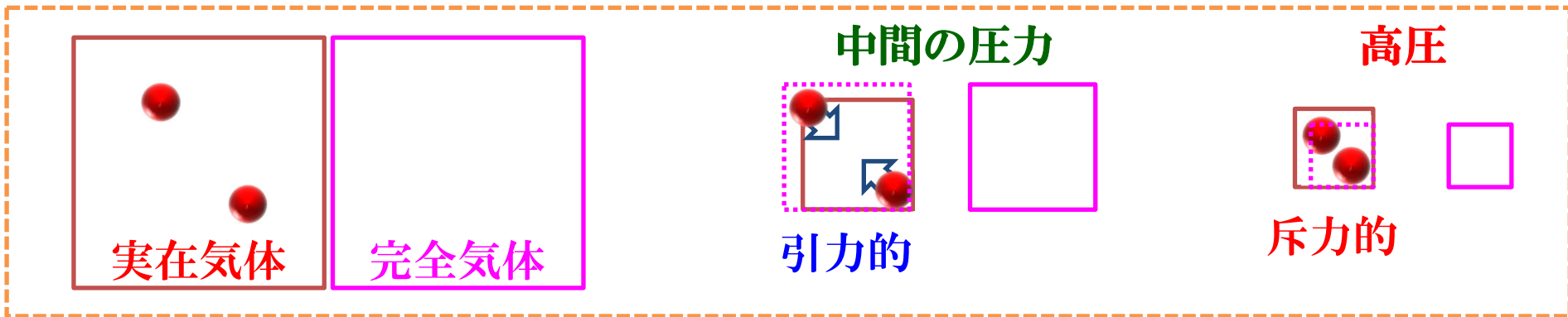


図 1C・3 いくつかの気体の  $0^\circ\text{C}$  における圧縮因子  $Z$  の圧力変化。完全気体はすべての圧力で  $Z=1$  である。曲線は  $p \rightarrow 0$  のとき 1 に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

下記モデルがイメージできる



イメージが正しいのか、図 1C・3 を満たす状態方程式を作って確かめてみよう！

### 3-4 ビリアル係数 (Virial Coefficient)

#### 実在気体の圧縮因子 $Z$ を再現したい

#### 対応方法

- ① 数学的に多項式で再現する
- ② 実在気体のモデルを作り、状態方程式を作る

#### ① 数学的に多項式で再現する

数学：どんな関数でも**級数展開 (多項式)**  
で表すことができる

#### 級数展開

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (3-4-1)$$

$$pV_m = RTZ \quad (3-4-2)$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (3-2-3)$$

#### ビリアル状態方程式

$$(3-4-3)$$

$$(1C \cdot 3a)$$

$B', C', \dots$  : ビリアル係数 ← 実験で圧縮因子 $Z$ を測定して求める

圧力が小さいとき ( $p \approx 0$ ) :  $B'$  の符号で傾きが決まっている

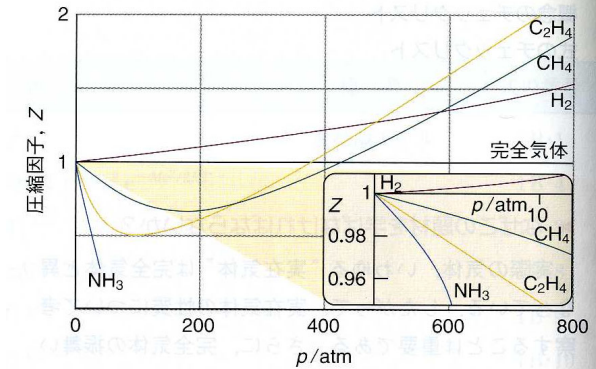


図 1C-3 いくつかの気体の $0^\circ\text{C}$ における圧縮因子 $Z$ の圧力変化。完全気体はすべての圧力で $Z=1$ である。曲線は $p \rightarrow 0$ のとき $1$ に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

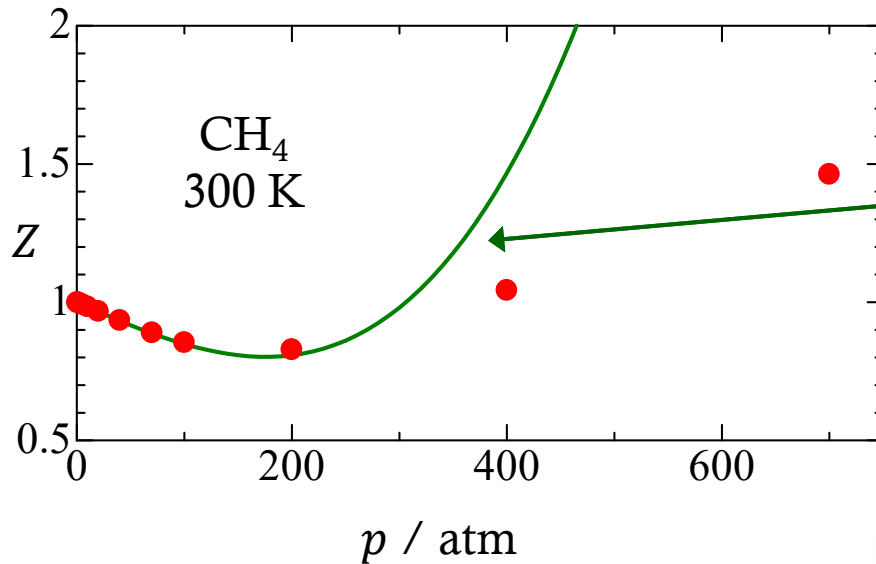
# ビリアル状態方程式と実験値

## ビリアル状態方程式

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (3-4-3)$$

$$(1C \cdot 3a)$$

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (3-4-1)$$



●実験値：化学便覧 改訂5版 基礎編II 丸善  
 ビリアル係数：バーロー物理化学（上）第6版 東京化学同人

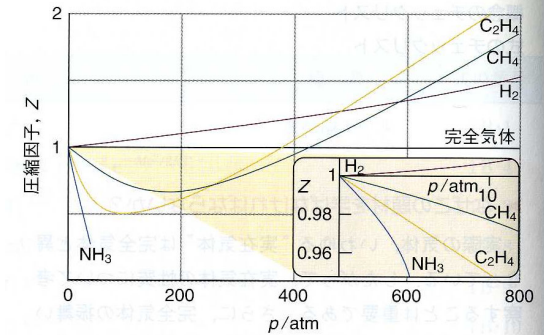


図1C・3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子Zの圧力変化。完全気体はすべての圧力でZ=1である。曲線は $p \rightarrow 0$ のとき1に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3$$

3次関数でフィッティング

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

$B' < 0 \rightarrow p \approx 0$  近傍の傾き負  
 ( $p \ll 1 \rightarrow Z = 1 + B'p$ )

級数展開では物理的な意味がわかりにくい ( $B'$  や  $C'$  など)

→ 『②実在気体のモデルを作り、状態方程式を作る』を考えていこう

### 3-5 van der Waals状態方程式

完全気体からのずれを分子間力と分子体積で説明

実験値の再現性は低いが物理的なイメージが分かりやすい → 広く活用

$$p_{\text{ideal}}V_{\text{ideal}} = nRT$$

↓


van der Waals 状態方程式

方針  $V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}}$  と  $p_{\text{real}} - p_{\text{ideal}}$  を考え、完全気体に条件を付加した状態として方程式に代入

### 分子体積の影響

実在気体 → 動ける体積は容器の体積  $V_{\text{real}}$  より小さい

**問題3-2** 分子1個の体積が  $b$  の気体  が  $n$  mol 入っている (下図)

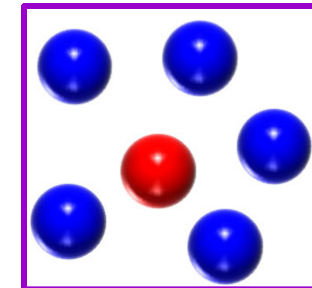
完全気体  が動ける体積として正しいものを選びなさい

(a)  $V_{\text{ideal}} = V_{\text{real}} - nb$

(b)  $V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}} - nb$

(c)  $V_{\text{ideal}} = V_{\text{real}} - b$

(d)  $V_{\text{real}} = V_{\text{ideal}} - b$





## 分子間力の影響 (引力のみ考える)

分子間力：実在気体を容器の中心方向に引き寄せる  
→ 圧力  $p_{\text{real}}$  が完全気体の  $p_{\text{ideal}}$  より  $p'$  小さい

$$p_{\text{real}} = p_{\text{ideal}} - p' \quad (3-5-2)$$

$p'$  を考える前に圧力を復習しよう！

温度一定の場合 (Boyleの法則) :

$$p = \frac{n}{V} RT \quad \rightarrow \quad p \propto \frac{n}{V} \quad (1-1-1)$$

→ 圧力は数密度  $N = \frac{n}{V}$  に比例する

①  $p_{\text{ideal}}$  と  $p_{\text{real}}$  の差は、数密度に比例する・・・衝突頻度の違い

② 1つの分子に影響する分子間力は数密度に比例する (数密度大 →  $p'$  大)  
速さ (力) の違い

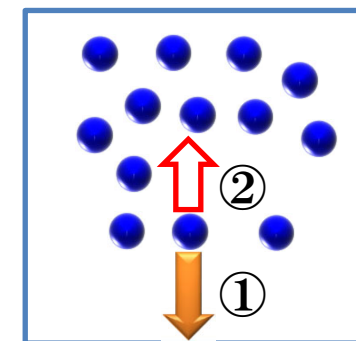
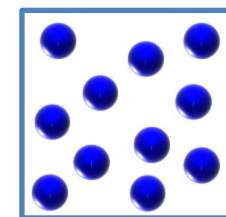
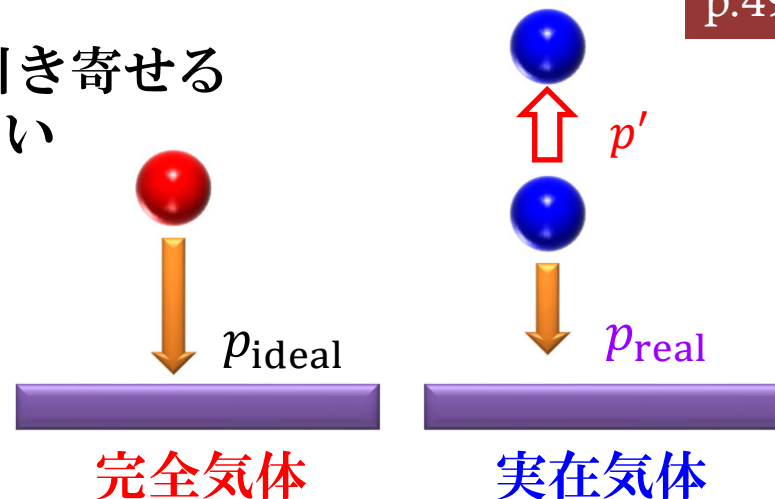
①② → 圧力  $p_{\text{real}}$  は  $a \left(\frac{n}{V}\right)^2$  だけ小さくなる ( $a$  は分子間力に関する定数)

(②は分子1個あたり)

$$p_{\text{real}} =$$



(3-5-2)



$$V_{\text{ideal}} = V_{\text{real}} - nb \quad (3-5-1)$$

$$p_{\text{real}} = p_{\text{ideal}} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (3-5-2)$$

### 問題3-3 van der Waals 状態方程式 を選びなさい

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

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

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

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

$p$ と $V$ は我々が観測する圧力・体積

- $a, b$ が0のとき完全気体の状態方程式
- $a, b$ は実験で決める ( $a, b$ は温度変化しない)
- 容器体積大 → 完全気体

$a$  : 分子間力 (引力) に関する定数

$b$  : 分子体積に関する定数 (斥力)

表1C・3 ファンデルワールスパラメーター

	$a / (\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b / (10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$		$a / (\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b / (10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20	H <sub>2</sub> S	4.484	4.34
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.552	5.82	He	0.0341	2.38
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.507	6.51	Kr	2.349	3.978
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18.57	11.93	N <sub>2</sub>	1.352	3.87
CH <sub>4</sub>	2.273	4.31	Ne	0.205	1.67
Cl <sub>2</sub>	6.260	5.42	NH <sub>3</sub>	4.169	3.71
CO	1.453	3.95	O <sub>2</sub>	1.364	3.19
CO <sub>2</sub>	3.610	4.29	SO <sub>2</sub>	6.775	5.68
H <sub>2</sub>	0.2420	2.65	Xe	4.137	5.16
H <sub>2</sub> O	5.464	3.05			

データ : HCP

### van der Waals 状態方程式

#### 利点:

- 物理的なイメージ可能 (分子間力・分子体積)
- 気体の性質を導ける

#### 欠点:

- 実在気体を正確には記述できない

## ここまでの流れ

実在気体の振る舞い：図1・C3

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (3-3-2)$$

疑問3-1：実在気体は低圧にすると完全気体に近似できる。しかし、高圧にすると完全気体から外れる。なぜ？  
疑問3-2：図では高圧で傾きが正。しかし低圧でH<sub>2</sub>は傾きが正、CH<sub>4</sub>は負。なぜ？  
疑問3-3：圧縮因子  $Z > 1$  のときは分子体積の影響だろうか？逆に  $Z < 1$  のときは分子間力の影響だろうか？

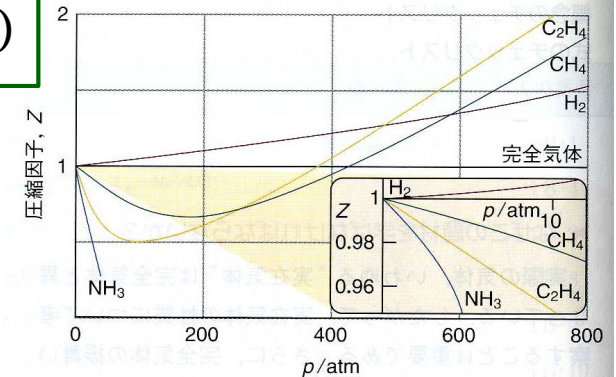


図1C・3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子Zの圧力変化。完全気体はすべての圧力でZ=1である。曲線は  $p \rightarrow 0$  のとき1に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

実在気体の実験値を再現しよう！

### ビリアル状態方程式

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (3-4-3)$$

実験値を再現できるが、 $B'$ の物理的な意味がわかりにくい



モデルを考え、実在気体の状態方程式を作ろう！

### van der Waals 状態方程式

$$\left[ p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT \quad (3-5-3)$$

1C・5a

## 次のステップ

図1C・3にvan der Waals状態方程式を描くことで、 $a$ 、 $b$ の影響を理解しよう！

方針：(3-5-3)を『 $Z =$ 』の形に変形する

方針：  
(3-5-3)を『 $Z =$ 』の形に変形する

van der Waals 状態方程式  
$$\left[ p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT \quad (3-5-3)$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (3-3-2)$$

$$V_m = \frac{V}{n}$$

$$\left[ p + a \left( \frac{1}{V_m} \right)^2 \right] [V_m - b] = RT \quad (3-5-4)$$

『 $pV_m =$ 』の形にしたい

展開する

$$p[V_m - b] + \frac{a}{V_m} - \frac{ab}{V_m^2} = RT$$

$\frac{V_m}{[V_m - b]}$  をかける

$$pV_m + \frac{a}{[V_m - b]} - \frac{ab}{V_m[V_m - b]} = \frac{V_m}{[V_m - b]} RT$$

• 両辺を  $RT$  で割る  
• 移項

$$\begin{aligned} \frac{pV_m}{RT} &= -\frac{a}{[V_m - b]RT} + \frac{ab}{V_m[V_m - b]RT} + \frac{V_m}{[V_m - b]} \\ &= \frac{-aV_m + ab}{V_m[V_m - b]RT} + \frac{V_m}{[V_m - b]} \end{aligned}$$

分子をまとめる

$$\frac{pV_m}{RT} = \boxed{\hspace{15em}} \quad (3-5-5)$$

$$\frac{pV_m}{RT} = Z = -\frac{a}{V_m RT} + \frac{V_m}{[V_m - b]} \quad (3-5-5)$$

図1C・3の横軸は $p$  → 右边を $p$ の関数にしたい

方針：(3-5-5)の第2項目、1に近い → 展開する  
完全気体と同じ条件の部分に状態方程式を代入

$$\frac{V_m}{[V_m - b]} = \frac{1}{\left[1 - \frac{b}{V_m}\right]} = \left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^{-1} \quad (3-5-6)$$

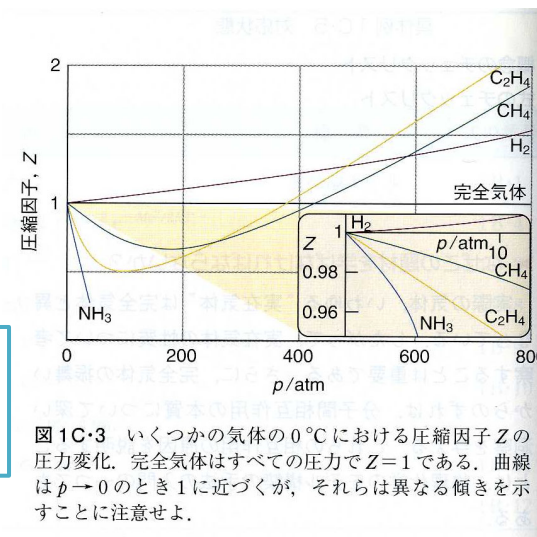
$b \ll V_m$  のとき、(3-5-6)はMaclaurin展開できる

〔完全気体は25°C、1 atmで、 $V_m = 22.41 \text{ dm}^3$   $b$ の値は表1C・3 →  $b \ll V_m$ 〕

• Maclaurin展開 (展開：任意の関数は級数の和で表せる)

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!}x^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \dots$$

$f(x) = (1-x)^{-1}$  の展開を扱う →  $(1-x)^{-1}$  の微分を見ておく



Maclaurin展開

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!}x^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \dots$$

問題3-4  $f(x) = (1-x)^{-1}$  の微分として正しいものを選びなさい

- (a)  $f'(x) = -(1-x)^{-2}$                       (b)  $f'(x) = (1-x)^{-2}$   
(c)  $f'(x) = 1-x$                               (d)  $f'(x) = -1$

問題3-5  $f''(0)$  として正しいものを選びなさい

- (a)  $f''(0) = -2$                       (b)  $f''(0) = -1$   
(c)  $f''(0) = 0$                       (d)  $f''(0) = 1$                       (e)  $f''(0) = 2$

問題3-6  $f(x)$  を展開したときの第3項目まで ( $x$  の2乗まで) を答えなさい

- (a)  $f(x) = 1 + x + x^2$                       (b)  $f(x) = 1 - x + x^2$   
(c)  $f(x) = 1 + 1 + 1 = 3$                       (d)  $f(x) = -1 - 1 - 1 = -3$   
(e)  $f(x) = 1 + x + 2x^2$                       (f)  $f(x) = 1 - x + 2x^2$   
(g)  $f(x) = (1-x)^{-1} + (1-x)^{-2}x + (1-x)^{-3}x^2$

# $f(x) = (1 - x)^{-1}$ の Maclaurin展開

$$f(x) = f(0) + f'(0)x + \frac{f''(0)}{2!}x^2 + \frac{f^{(3)}(0)}{3!}x^3 + \dots + \frac{f^{(n)}(0)}{n!}x^n + \dots$$

$$f'(x) = (1 - x)^{-2} \longrightarrow f'(0) = 1!$$

$$f''(x) = 2(1 - x)^{-3} \longrightarrow f''(0) = 2!$$

$$f^{(3)}(x) = 2 \cdot 3(1 - x)^{-4} \longrightarrow f^{(3)}(0) = 2 \cdot 3 = 3!$$

$$f^{(n)}(x) = n!(1 - x)^{-(n+1)} \longrightarrow f^{(n)}(0) = n!$$

*x* が十分小さいとき

$$f(x) = (1 - x)^{-1} =$$



展開の妥当性の考察

$$\left(1 - \frac{b}{V_m}\right)^{-1} \quad (3-5-6)$$

↓

$$x = \frac{b}{V_m}$$

次数	$(1 - 0.1)^{-1}$ = 1.11111111111111 ...		$(1 - 0.001)^{-1}$ = 1.001001001001 ...	
0次	1		1	
1次	1.100000000	2桁	1.001000000000	6桁
2次	1.110000000	3桁	1.001001000000	9桁
3次	1.111000000	4桁	1.001001001000	12桁

van der Waals 状態方程式

$$\left[ p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT \quad (3-5-3)$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = -\frac{a}{V_m RT} + \frac{V_m}{[V_m - b]} \quad (3-5-5)$$

(3-5-5)の第2項目

$$\left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)^{-1} \quad (3-5-6)$$

Maclaurin展開

$$(1 - x)^{-1} = 1 + x + x^2 + x^3 + \dots + x^n + \dots$$

ここから

$$\left( 1 - \frac{b}{V_m} \right)^{-1} = 1 + \frac{b}{V_m} + \left( \frac{b}{V_m} \right)^2 + \left( \frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots \quad (3-5-7)$$

代入しただけ

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = -\frac{a}{V_m RT} + 1 + \frac{b}{V_m} + \left( \frac{b}{V_m} \right)^2 + \left( \frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \quad (3-5-8)$$

(3-5-8)の形は多項式になっている



van der Waals 状態方程式 (体積表示)

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{V_m} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] + \left( \frac{b}{V_m} \right)^2 + \left( \frac{b}{V_m} \right)^3 + \dots \quad (3-5-8)$$

$\frac{1}{V_m} \ll 1 \rightarrow$  完全気体の  
状態方程式を利用

$$pV_m = RT$$

ビリアル状態方程式 (体積表示)

$$pV_m = RT \left( 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right) \quad (3-5-9)$$

ビリアル状態方程式 (圧力表示)

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots) \quad (3-4-3)$$

van der Waals 状態方程式 (圧力表示)

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] p + \left( \frac{b}{RT} \right)^2 p^2 + \left( \frac{b}{RT} \right)^3 p^3 + \dots \quad (3-5-10)$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] \quad (3-5-11)$$

ビリアル状態方程式の  $B'$  が、分子間力と分子体積の項を含むことがわかった

つまり、分子間力と分子体積の大小で  
 $p \approx 0$  近傍の傾きの正・負が決まっている

van der Waals 状態方程式 (圧力表示)

$$\frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] p + \left( \frac{b}{RT} \right)^2 p^2 + \left( \frac{b}{RT} \right)^3 p^3 + \dots \quad (3-5-10)$$

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots \quad (3-4-1)$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] \quad (3-5-11)$$

$$a > 0, b > 0$$

傾きが正 ( $B' > 0$ ) : 分子体積 (斥力) の影響大  
 傾きが負 ( $B' < 0$ ) : 分子間力 (引力) の影響大

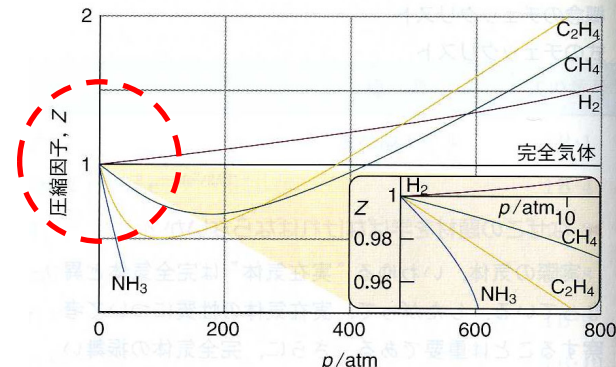


図 1C・3 いくつかの気体の 0°C における圧縮因子 Z の圧力変化。完全気体はすべての圧力で  $Z=1$  である。曲線は  $p \rightarrow 0$  のとき 1 に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

疑問 3-1 : 実在気体は低圧にすると完全気体に近似できる。高圧にすると完全気体から外れる。なぜ？

分子体積 (斥力) の影響 (高次の項)

疑問 3-2 : 図では高圧で傾きが正。しかし低圧で  $H_2$  は傾きが正、 $CH_4$  は負。なぜ？

$CH_4$  は、分子間力 (引力) の影響、 $H_2$  は分子体積 (斥力) の影響

『 $H_2$  は分子体積 (斥力) の影響』  $CH_4$  の方が大きいのに？  $H_2$  だけ？

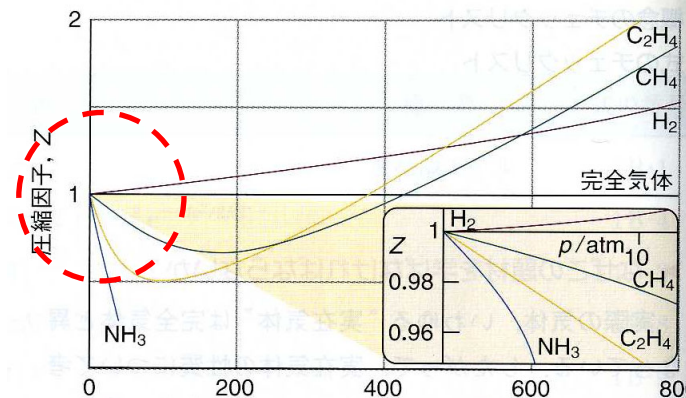
疑問 3-3 : 圧縮因子  $Z > 1$  のときは分子体積の影響だろうか？ 逆に  $Z < 1$  のときは分子間力の影響だろうか？ Yes

疑問3-4 : 『H<sub>2</sub>は分子体積 (斥力) の影響』 CH<sub>4</sub>の方が大きいのに? H<sub>2</sub>だけ?

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] p + \dots \quad (3-5-10)$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] \quad (3-5-11)$$

傾きが正 ( $B' > 0$ ) : 分子体積 (斥力) の影響大  
 傾きが負 ( $B' < 0$ ) : 分子間力 (引力) の影響大



問題3-7 傾きが正 ( $B' > 0$ ) の分子を選びなさい。  $R = 0.08 \text{ atm dm}^{-3}\text{K}^{-1}$ ,  $T = 300 \text{ K}$

表1C-3 ファンデルワールスパラメーター

$a / (\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$		$b / (10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$		$a / (\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$		$b / (10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$		
Ar	1.337	3.20	H <sub>2</sub> S	4.484	4.34	He	0.0341	2.38
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	4.552	5.82	He	0.0341	2.38	Kr	2.349	3.978
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5.507	6.51	N <sub>2</sub>	1.352	3.87	Ne	0.205	1.67
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	18.57	11.93	Ne	0.205	1.67	NH <sub>3</sub>	4.169	3.71
CH <sub>4</sub>	2.273	4.31	NH <sub>3</sub>	4.169	3.71	O <sub>2</sub>	1.364	3.19
Cl <sub>2</sub>	6.260	5.42	O <sub>2</sub>	1.364	3.19	SO <sub>2</sub>	6.775	5.68
CO	1.453	3.95	SO <sub>2</sub>	6.775	5.68	Xe	4.137	5.16
CO <sub>2</sub>	3.610	4.29	Xe	4.137	5.16			
H <sub>2</sub>	0.2420	2.65						
H <sub>2</sub> O	5.464	3.05						

データ : HCP

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = 1 + \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] p + \dots \quad (3-5-10)$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right] \quad (3-5-11)$$

傾きが正 ( $B' > 0$ ) : 分子体積 (斥力) の影響大  
 傾きが負 ( $B' < 0$ ) : 分子間力 (引力) の影響大

(3-5-10)は温度の関数でもある。  
 → 温度変化を見てみよう

温度が小さいとき：  
 温度が高いとき：



$$(3-5-11) = 0$$

$$T_B = \frac{a}{bR}$$

$T_B$  : Boyle温度

$T_B$ より低温 : 分子間力 (引力項) が支配的  
 $T_B$ より高温 : 分子体積 (斥力項) が支配的

温度を上げると熱運動で分子間力 (引力項) が小さくなる。 $T_B$ を超えると、分子体積 (斥力項) が支配的となる。バランスが取れた状態がBoyle温度

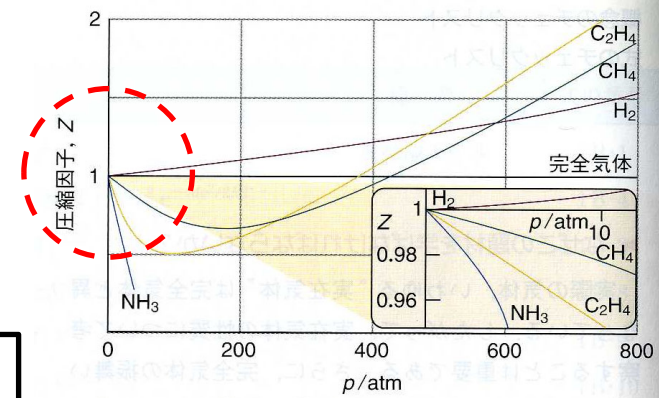


図1C-3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子Zの圧力変化。完全気体はすべての圧力でZ=1である。曲線は $p \rightarrow 0$ のとき1に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

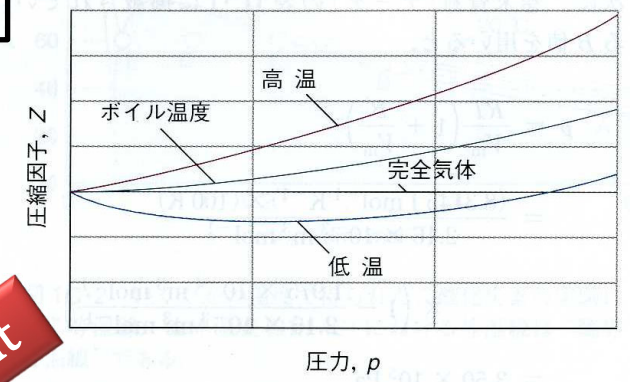


図1C-4 低圧で圧縮因子Zは1に近づくが、その傾きは異なる。完全気体では傾きが0であるが、実在気体では正または負のいずれかの傾きをもち、それは温度によって変化する。ボイル温度において、 $Z=1$ のときの傾きは0となる。このとき気体は他の温度よりも広い圧力の範囲にわたって完全気体として振舞う。

Point

### 3-6 実際の気体の等温曲線(pV 図)： 実在気体は液体になる

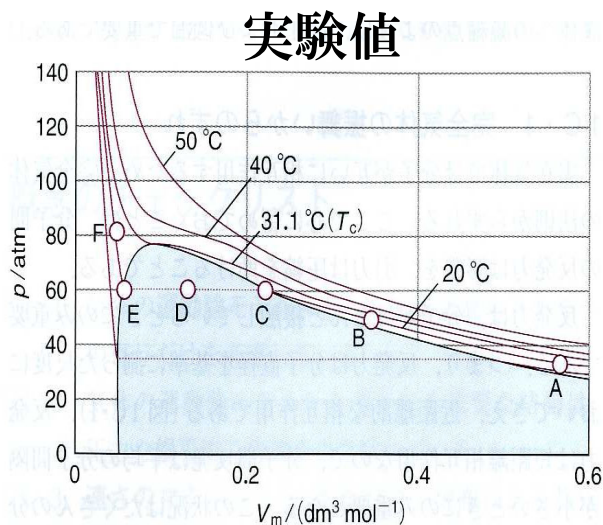
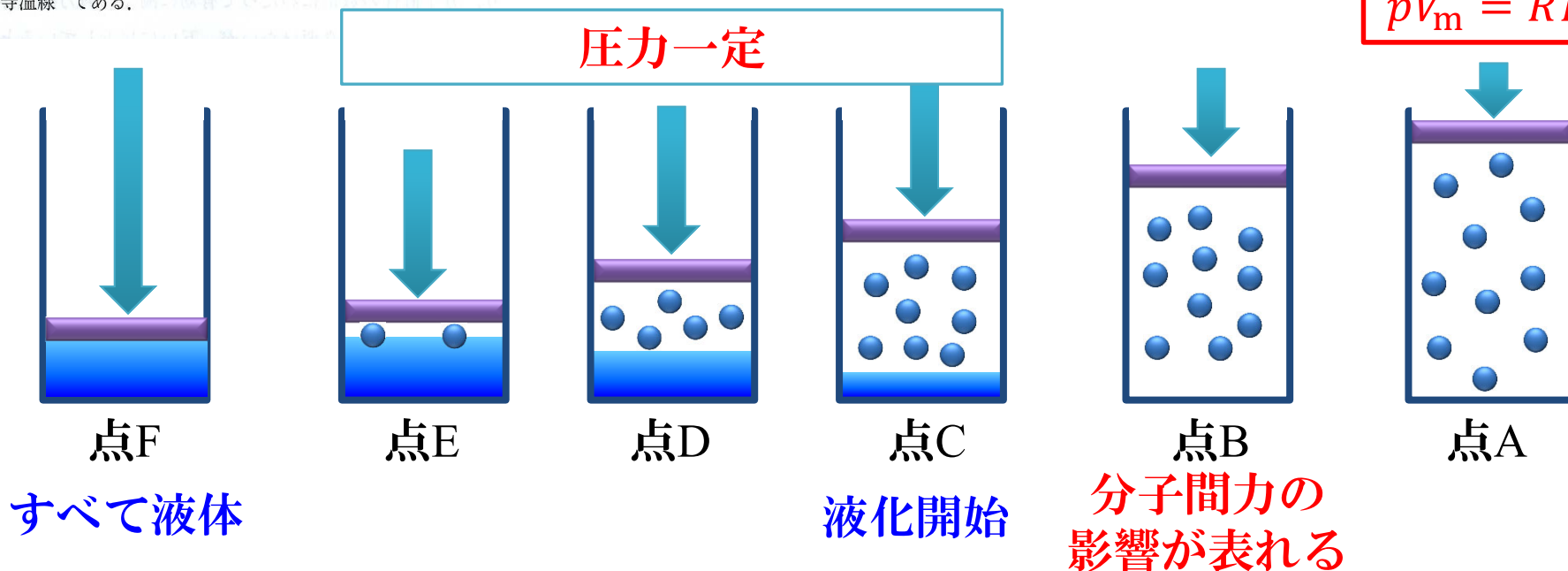


図1C・2 いくつかの温度で得られた二酸化炭素の実験による等温線。臨界温度(31.1°C)における等温線は“臨界等温線”である。

点Aから温度一定下、圧力を大きくする

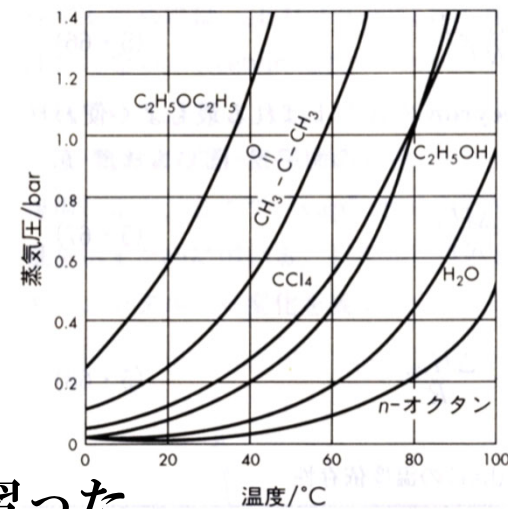
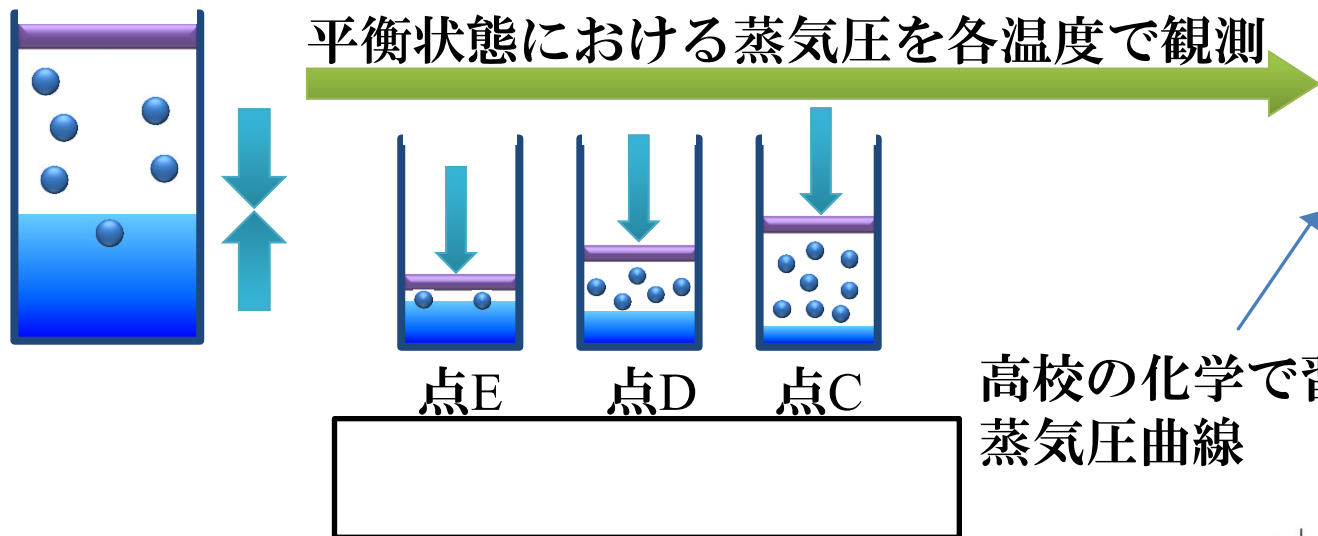
A	気体	Boyleの法則に従う
B	気体	Boyleの法則から外れはじめる 分子間力 → 完全気体より圧縮される
C	気体 + 液体	Boyleの法則に従わない
D	気体 + 液体	$p$ 一定で $V$ 減少
E	気体 + 液体	$p$ 一定で $V$ 減少
F	液体	$p$ を非常に大きくしないと $V$ 減少しない



・蒸気圧 (Vapor Pressure) 液体と気体が熱平衡状態にあるときの圧力

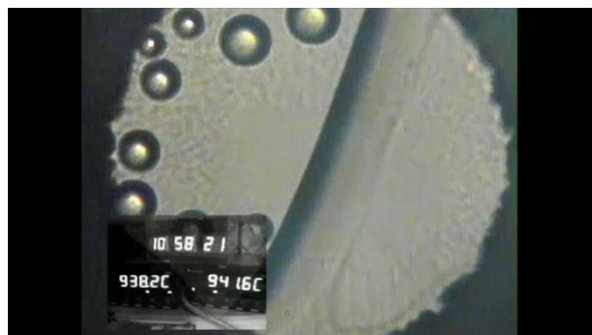
液体が気体になろうとする圧力

蒸気圧大 = 気化しやすい



高校の化学で習った蒸気圧曲線

臨界温度 $T_c$ 以上液体にならない



臨界状態

気液境界がなくなる

[https://www.youtube.com/watch?v=EtOPnZfgE\\_0](https://www.youtube.com/watch?v=EtOPnZfgE_0)

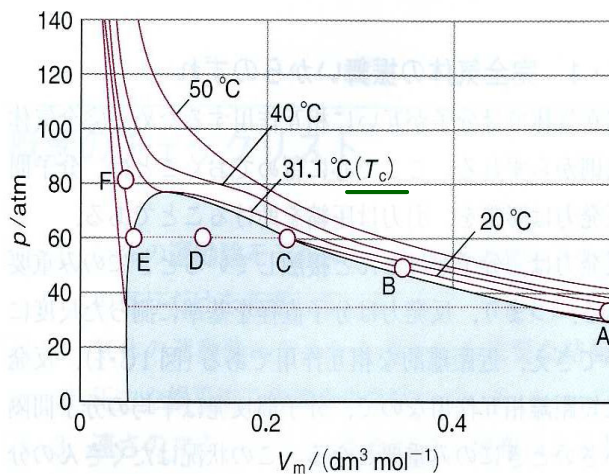
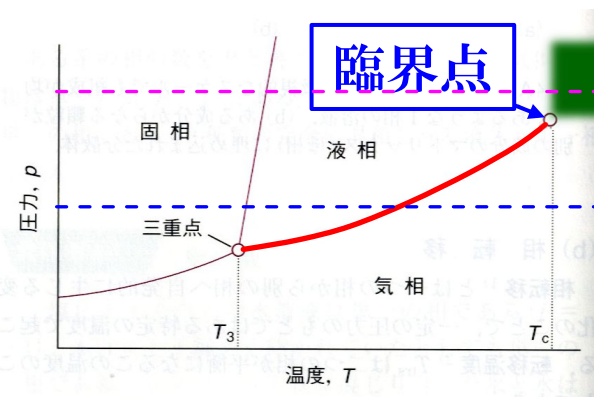


図 1C・2 いくつかの温度で得られた二酸化炭素の実験による等温線. 臨界温度(31.1°C)における等温線は“臨界等温線”である.



相図 (Phase Diagram)

赤線が蒸気圧曲線

緑：臨界状態

(Critical State)

### 3-7 van der Waals状態方程式のpV図

前2頁で実験結果を理解 → van der Waals状態方程式で液体が表せるか検証！

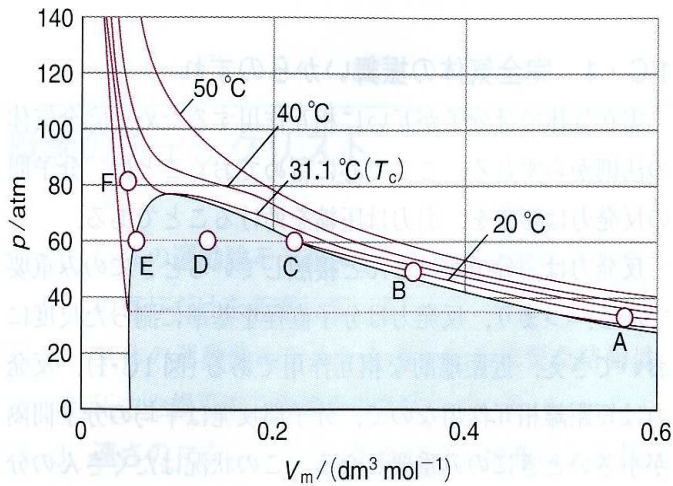
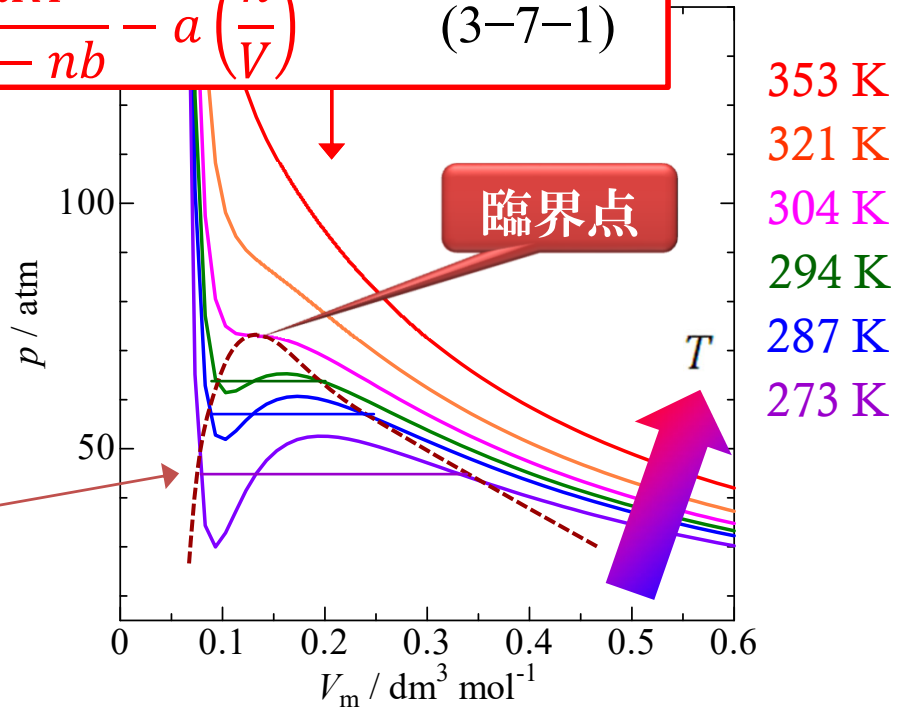


図 1C・2 いくつかの温度で得られた二酸化炭素の実験による等温線。臨界温度(31.1 °C)における等温線は“臨界等温線”である。

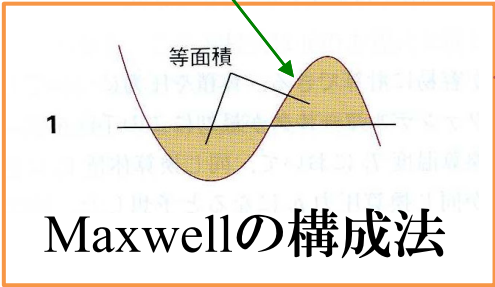
van der Waals 状態方程式

$$\left[ p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT \quad (3-5-3)$$

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \quad (3-7-1)$$



van der Waalsのループを除けば、実験値(左上)と類似した図が描ける



ループの面積  
温度上昇 → 小  
臨界点：面積 0 となる

臨界点 (Critical Point) に何かありそう

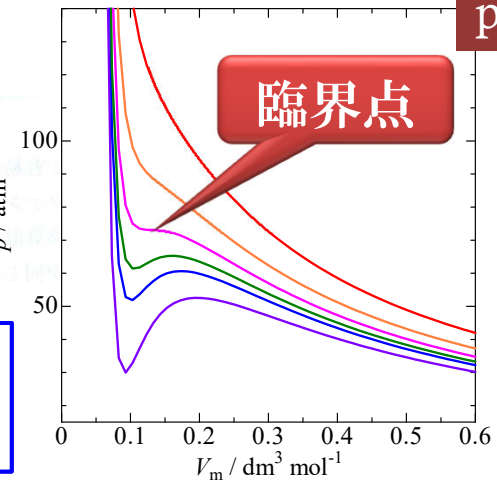
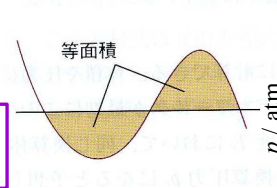
van der Waals状態方程式を用いたCO<sub>2</sub>のpV図

## 臨界点に Key がありそう

**臨界点**： van der Waals のループの面積 0

↓  
**最大値と最小値と変曲点が 1 点に収束**

↓  
**臨界点**： 一階導関数と二階導関数が 0 となる  
 (一階微分と二階微分が 0)



van der Waals 状態方程式

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3-7-2) \quad 1C \cdot 5b$$

$V_m$  で微分

**問題3-8** (3-7-2)を1階微分した結果として正しいものを選びなさい

(a)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m}$

(b)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m}$

(c)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = RT \ln(V_m - b) + \frac{2a}{V_m^3}$

(d)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}$

(e)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \frac{RT}{V_m - b} + \frac{a}{V_m}$

(f)  $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = \frac{RT}{(V_m - b)^2} - \frac{2a}{V_m^3}$



$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T = -\frac{RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad (3-7-3)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V_m^2}\right)_T = \frac{2RT}{(V_m - b)^3} - \frac{6a}{V_m^4} \quad (3-7-4)$$

臨界点：一階微分と二階微分が0

臨界点の圧力・体積・温度

臨界圧力： $p_c$

臨界モル体積： $V_c$

臨界温度： $T_c$

$$(3-7-3) \rightarrow -\frac{RT_c}{(V_c - b)^2} + \frac{2a}{V_c^3} = 0 \rightarrow 2a(V_c - b)^2 = RT_c V_c^3$$

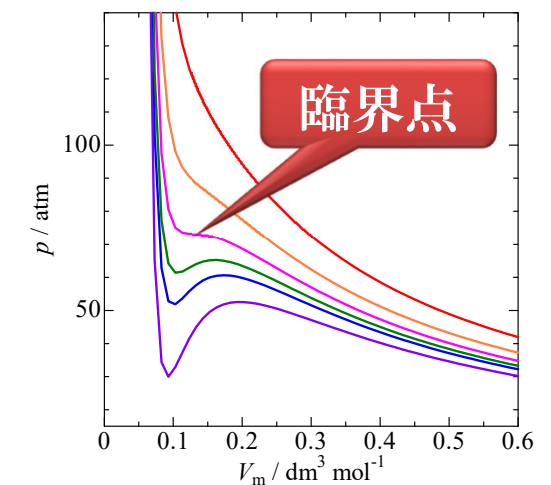
$$(3-7-4) \rightarrow \frac{2RT_c}{(V_c - b)^3} - \frac{6a}{V_c^4} = 0 \rightarrow 3a(V_c - b)^3 = RT_c V_c^4$$

割る

$$\frac{2}{3(V_c - b)} = \frac{1}{V_c} \rightarrow V_c = \boxed{\phantom{000}} \quad (3-7-5) \quad 1C \cdot 6$$

$$2a(3b - b)^2 = RT_c(3b)^3 \rightarrow 8ab^2 = 27RT_c b^3$$

$$T_c = \boxed{\phantom{000}} \quad (3-7-6) \quad 1C \cdot 6$$



van der Waals 状態方程式

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (3-7-2)$$

$$V_c = 3b \quad (3-7-5)$$

1C・6

$$T_c = \frac{8a}{27bR} \quad (3-7-6)$$

1C・6

臨界点の圧力・体積・温度  
 臨界圧力： $p_c$   
 臨界モル体積： $V_c$   
 臨界温度： $T_c$

$$p_c = \frac{R \frac{8a}{27bR}}{3b - b} - \frac{a}{(3b)^2} = \frac{4a}{27b^2} - \frac{a}{9b^2}$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} \quad (3-3-2)$$

$$p_c = \quad (3-7-7)$$

1C・6

(3-7-5), (3-7-6), (3-7-7)

臨界点観測 →  $a, b$  を実験で定める

臨界圧縮因子：

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{\frac{a}{27b^2} 3b}{R \frac{8a}{27bR}} = \quad (3-7-8)$$

1C・7

臨界点の  $Z_c$  は  $a, b$  に依存しない →   に依存しない！

完全気体の場合、 $Z_c = 1$  臨界点は自然を理解する上で何か特別な状態？

臨界圧縮因子：  $Z_c = \frac{3}{8} = 0.375$  (3-7-8)

表 16.4 いろいろな物質の臨界定数の実験値

化学種	$T_c/K$	$P_c/\text{bar}$	$P_c/\text{atm}$	$\bar{V}_c/\text{L mol}^{-1}$	$P_c \bar{V}_c / RT_c$
ヘリウム	5.1950	2.2750	2.2452	0.05780	0.30443
ネオン	44.415	26.555	26.208	0.04170	0.29986
アルゴン	150.95	49.288	48.643	0.07530	0.29571
クリプトン	210.55	56.618	55.878	0.09220	0.29819
水素	32.938	12.838	12.670	0.06500	0.30470
窒素	126.20	34.000	33.555	0.09010	0.29195
酸素	154.58	50.427	50.768	0.07640	0.29975
一酸化炭素	132.85	34.935	34.478	0.09310	0.29445
塩素	416.9	79.91	78.87	0.1237	0.28517
二酸化炭素	304.14	73.843	72.877	0.09400	0.27443
水	647.126	220.55	217.66	0.05595	0.2295
アンモニア	405.30	111.30	109.84	0.07250	0.23945
メタン	190.53	45.980	45.379	0.09900	0.28735
エタン	305.34	48.714	48.077	0.1480	0.28399
エテン	282.35	50.422	49.763	0.1290	0.27707
プロパン	369.85	42.477	41.922	0.2030	0.28041
ブタン	425.16	37.960	37.464	0.2550	0.27383
2-メチルプロパン	407.85	36.400	35.924	0.2630	0.28231
ペンタン	469.69	33.643	33.203	0.3040	0.26189
ベンゼン	561.75	48.758	48.120	0.2560	0.26724

$Z_c$

$Z_c$ の値は実験値と異なるが一定値をとることを示している → van der Waals式が導いた結果は自然を理解する上で重要なことを意味していそう



$a, b$ に $p_c, V_c, T_c$ を代入してみよう!

$V_c = 3b$  (3-7-5)

$b = \frac{V_c}{3}$  (3-7-9)

$p_c = \frac{a}{27b^2}$  (3-7-7)

$a =$   (3-7-10)

van der Waals 状態方程式

$\left[ p + \frac{a}{V_m^2} \right] [V_m - b] = RT$  (3-5-3)



$$\left[ p + \frac{a}{V_m^2} \right] [V_m - b] = RT \quad (3-5-3)$$

$$a = 3p_c V_c^2 \quad (3-7-10)$$
$$b = \frac{V_c}{3} \quad (3-7-9)$$

$p_c, V_c, T_c$  : 臨界点の値  
 $p, V_m, T$  : ある状態の値(変数)

両辺を  $p_c V_c$  で割る

$$\left[ p + 3p_c \frac{V_c^2}{V_m^2} \right] \left[ V_m - \frac{V_c}{3} \right] = RT$$

$$\left[ \frac{p}{p_c} + 3 \frac{V_c^2}{V_m^2} \right] \left[ \frac{V_m}{V_c} - \frac{1}{3} \right] = \frac{RT}{p_c V_c}$$

$$\left[ \frac{p}{p_c} + 3 \left( \frac{V_c}{V_m} \right)^2 \right] \left[ \frac{V_m}{V_c} - \frac{1}{3} \right] = \frac{8 T}{3 T_c}$$

$$Z_c = \frac{p_c V_c}{RT_c} = \frac{3}{8} \quad (3-7-8)$$

$$\frac{R}{p_c V_c} = \frac{8}{3} \frac{1}{T_c}$$

換算量 (Reduced Quantity)

$$p_r = \frac{p}{p_c}, \quad V_r = \frac{V_m}{V_c}, \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (3-7-11)$$

1C・8

$$\left[ \frac{p_r}{p_c} + 3 \left( \frac{V_r}{V_c} \right)^2 \right] \left[ \frac{V_r}{V_c} - \frac{1}{3} \right] = \frac{8 T_r}{3 T_c} \quad (3-7-12)$$

気体の種類に依存する  
 $a$  や  $b$  が含まれていない!  
→ 全ての気体に対し、  
普遍的に成り立つ

### 3-8. 対応状態の原理 (Principle of Corresponding State)

換算量を用いる → すべての気体は同じ状態をとる

$$\left[ p_r + \frac{3}{V_r^2} \right] \left[ V_r - \frac{1}{3} \right] = \frac{8}{3} T_r \quad (3-7-11)$$

$$\left[ p + \frac{a}{V_m^2} \right] [V_m - b] = RT \quad \text{気体の種類に依存}$$

$$a = \boxed{\phantom{000000}}, \quad b = \frac{1}{3}, \quad R = \boxed{\phantom{000000}} \quad (3-7-12)$$

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{V_m}{[V_m - b]} - \frac{a}{V_m RT} \quad (3-5-5)$$

$$Z = \frac{V_r}{\left[ V_r - \frac{1}{3} \right]} - \frac{3}{V_r \frac{8}{3} T_r}$$

$$= \frac{V_r}{\left[ V_r - \frac{1}{3} \right]} - \frac{9}{8V_r T_r} \quad (3-8-1)$$

換算量

気体は臨界点を基準にすると対応状態の原理が得られる

すべての実在気体が(3-7-12)の気体で表せる

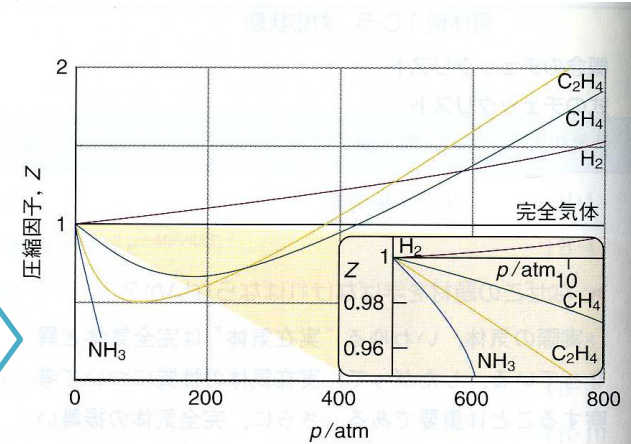


図1C-3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子Zの圧力変化。完全気体はすべての圧力でZ=1である。曲線はp→0のとき1に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

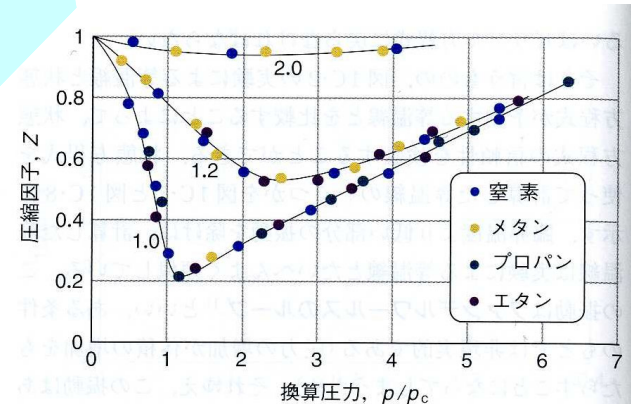
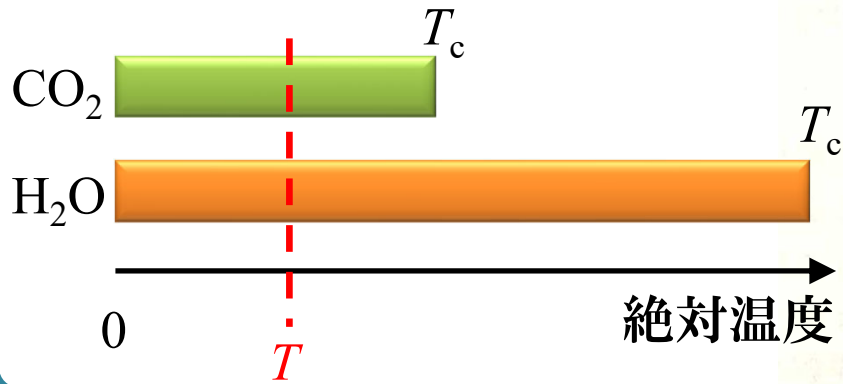
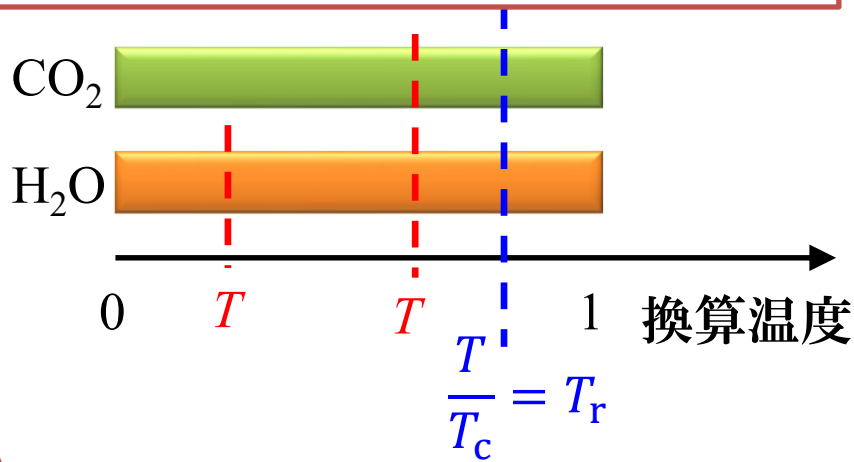


図1C-9 図1C-3に示した4種類の気体について、換算変数を使ってプロットした圧縮因子。曲線の数字は換算温度  $T_r = T/T_c$  である。換算変数を使用すると、データを一つの曲線上に整理することができる。

### 絶対温度の尺度で気体を見ると



### 臨界温度を1にして気体を見ると



$$T_c(\text{CO}_2) = 304.14 \text{ K}$$

$$T_c(\text{H}_2\text{O}) = 647.126 \text{ K}$$

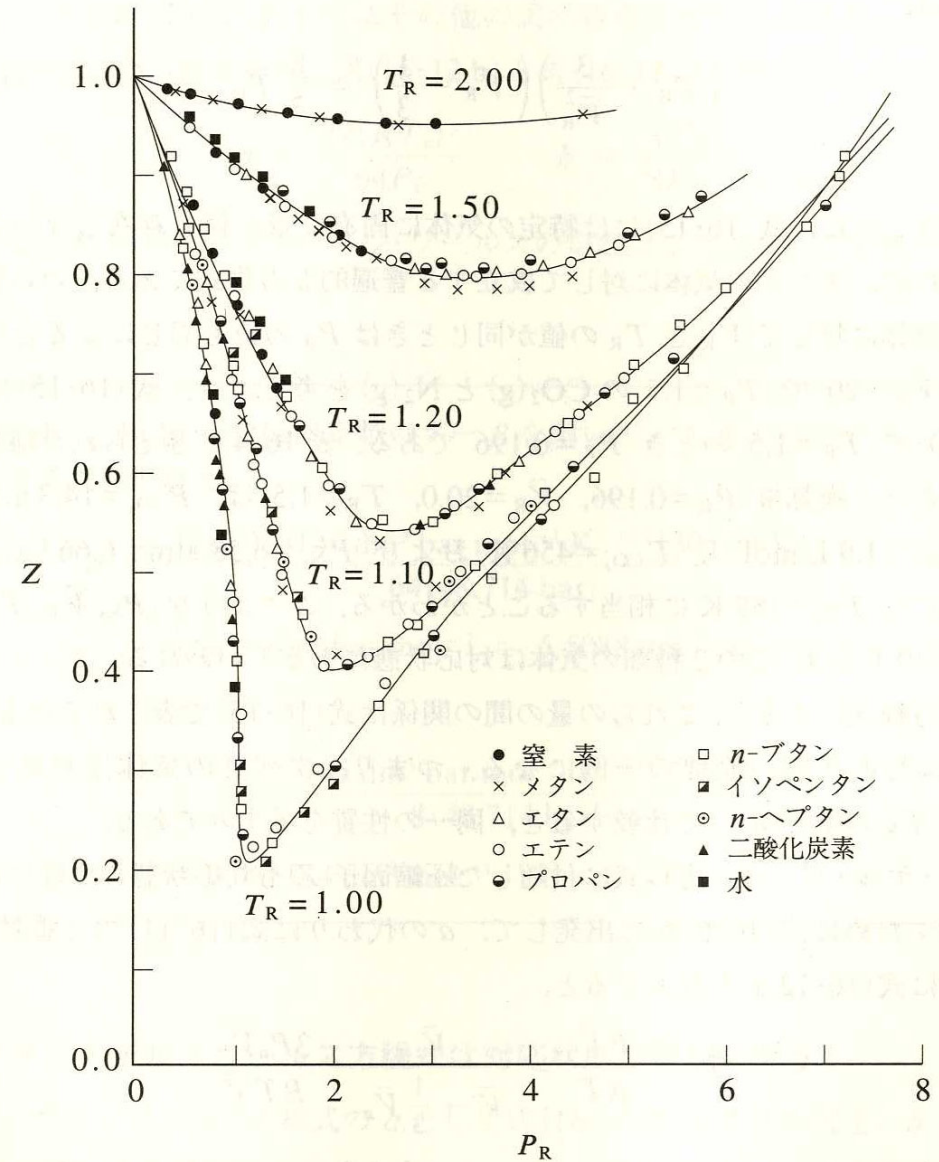


図 16-9 対応状態の原理の説明図. 10 種類の気体について圧縮因子  $Z$  を換算圧力  $P_R$  に対してプロットしてある. 各曲線は与えられた換算温度を表す. 換算量を使っているため, 一つの換算温度に対しては 10 種類すべての気体が同一の曲線に乗っていることがわかる.

## ・その他の状態方程式

表 1C・4 いろいろな状態方程式

式	換算形 <sup>a)</sup>	臨界定数		
		$p_c$	$V_c$	$T_c$
完全気体	$p = \frac{nRT}{V}$			
ファンデルワールス	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{V^2}$	$\frac{a}{27b^2}$	$3b$	$\frac{8a}{27bR}$
ベルテロー <sup>b)</sup>	$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2a}{TV^2}$	$\frac{1}{12} \left( \frac{2aR}{3b^3} \right)^{1/2}$	$3b$	$\frac{2}{3} \left( \frac{2a}{3bR} \right)^{1/2}$
ディエテリチ <sup>c)</sup>	$p = \frac{nRT e^{-aRTV/n}}{V-nb}$	$\frac{a}{4e^2b^2}$	$2b$	$\frac{a}{4bR}$
ビリアル	$p = \frac{nRT}{V} \left\{ 1 + \frac{nB(T)}{V} + \frac{n^2C(T)}{V^2} + \dots \right\}$			

a) 換算変数は §1C・2(c) で定義する。状態方程式はモル体積  $V_m = V/n$  を使って表されることがある。 b) Berthelot c) Dieterici

すべての圧力・温度で実在気体を表す状態方程式はない

van der Waalsの状態方程式は、実在気体の性質を説明できるので、様々な物理化学の教科書で扱われている

# 第3章のまとめ

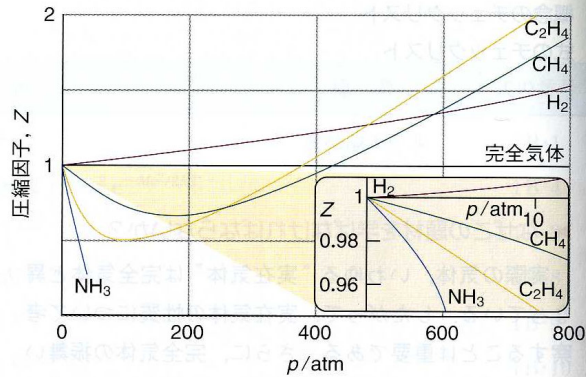


図 1C・3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子Zの圧力変化。完全気体はすべての圧力でZ=1である。曲線はp→0のとき1に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

van der Waals 状態方程式

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

$$B' = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right]$$

$a$  : 分子間力 (引力)  
 $b$  : 分子体積 (斥力)

## 対応状態の原理

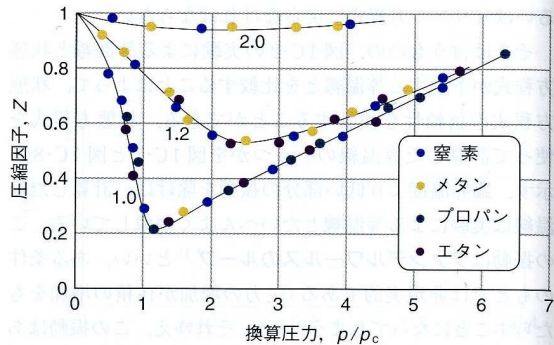
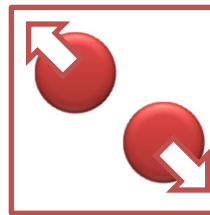


図 1C・9 図 1C・3 に示した4種類の気体について、換算変数を使ってプロットした圧縮因子。曲線の数字は換算温度  $T_r = T/T_c$  である。換算変数を使用すると、データを一つの曲線上に整理することができる。

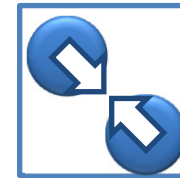
実在気体：低圧では完全気体に近い  
 低圧で傾きが正・負をとる理由



斥力的



完全気体



引力的



完全気体

実在気体は分子間力が働くので、圧力を大きくすると凝集する。

$$\left[ p_r + \frac{3}{V_r^2} \right] \left[ V_r - \frac{1}{3} \right] = \frac{8}{3} T_r$$



# 第3章のまとめ

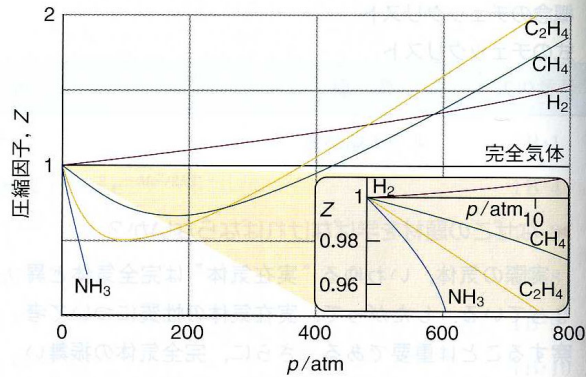


図 1C・3 いくつかの気体の0°Cにおける圧縮因子Zの圧力変化。完全気体はすべての圧力でZ=1である。曲線は $p \rightarrow 0$ のとき1に近づくが、それらは異なる傾きを示すことに注意せよ。

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + \dots$$

van der Waals 状態方程式

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

$$B' = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right]$$

$a$  : 分子間力 (引力)  
 $b$  : 分子体積 (斥力)

## 対応状態の原理

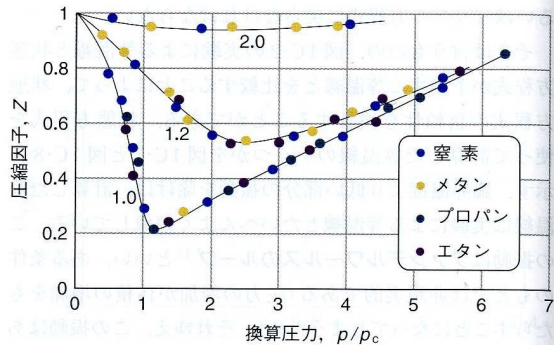
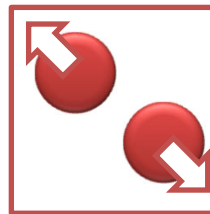


図 1C・9 図 1C・3 に示した4種類の気体について、換算変数を使ってプロットした圧縮因子。曲線の数字は換算温度  $T_r = T/T_c$  である。換算変数を使用すると、データを一つの曲線上に整理することができる。

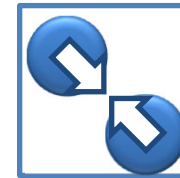
実在気体：低圧では完全気体に近い  
 低圧で傾きが正・負をとる理由



斥力的



完全気体



引力的



完全気体

実在気体は分子間力が働くので、圧力を大きくすると凝集する。

$$\left[ p_r + \frac{3}{V_r^2} \right] \left[ V_r - \frac{1}{3} \right] = \frac{8}{3} T_r$$

# 化学概説C前半のまとめ

1章 理科と算数の違い 和・差・積・商 圧力・温度・熱・エネルギー

2章 気体分子運動論

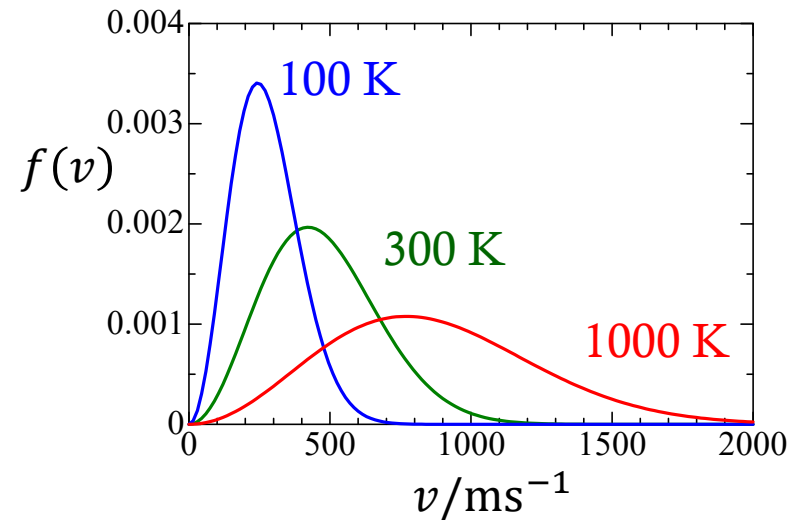
$$\overline{KE} = \frac{3}{2}RT$$

平均速さ・速さの分布

Maxwell-Boltzmann分布

$$f(v) = 4\pi \left( \frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(-\frac{Mv^2}{2RT}\right)$$

衝突頻度・平均自由行程



3章 実在気体

Virial状態方程式

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

van der Waals 状態方程式

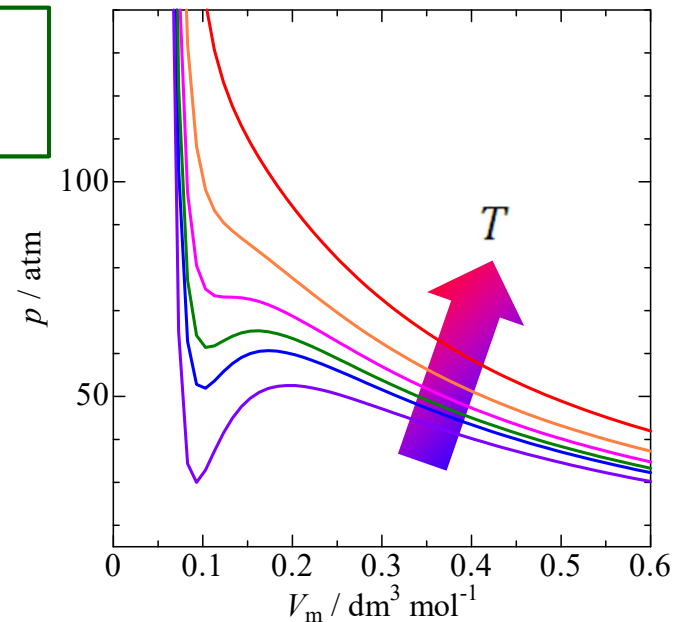
$$\left[ p + a \left( \frac{n}{V} \right)^2 \right] [V - nb] = nRT$$

$$B' = \frac{1}{RT} \left[ b - \frac{a}{RT} \right]$$

$a$  : 分子間力 (引力)

$b$  : 分子体積 (斥力)

対応状態の原理



## 講義理解度チェック

1. 理想気体の状態方程式は、 $pV = nRT$ 。「 $pV$ 」って何を表しているのだろうか？
2. 圧力・体積・温度って何？ 温度と熱は何が違う？
3. 気体分子は常に動いている。移動速度・衝突頻度・分子間距離はどの程度？
4. 実在気体は、「分子間力がある」。分子間力の起源は何？
5. 実際の目の前の気体（実在気体）は、どんな振る舞いをするのだろうか？

来週（10週目）から、立川先生・島崎先生がミクロの世界を講義されます。  
時間までに立川先生のZoom IDに入ってください。  
立川先生のZoom ID：237 236 2312

### 1年生

### 2年生科目

### 3年生科目

