

圧縮(率)因子とビリアル状態方程式

★ 理想気体と実在気体

理想気体の状態方程式

$$pV = nRT$$

↓ 分子の大きさ
分子間相互作用

ファンデルワールスの状態方程式

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

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

a, b: ファンデルワールスパラメータ

a → 分子間力

b → 排除体積

$$\text{圧縮(率)因子 } z \equiv \frac{pV_m}{RT} \left(= \frac{pV}{nRT} \right)$$

理想気体 → $z = 1$

実在気体 → $z \neq 1$ 非理想性を表すパラメータ

★ ビリアル状態方程式

任意の z を級数で表したい!

「実在気体も高温低圧下では理想気体に近づく」

「 $p \rightarrow 0, z \rightarrow 1$ 」

$$z = \frac{pV_m}{RT}$$

$$= 1 + B'(T)p + C'(T)p^2 + \dots$$

ボイルの法則

$$p \propto \frac{1}{V_m}$$

$$z = 1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots$$

B(T): 第2ビリアル係数

C(T): 第3ビリアル係数

(物質に固有な温度の関数)
第1ビリアル係数は1

$$pV_m = RT \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots \right]$$

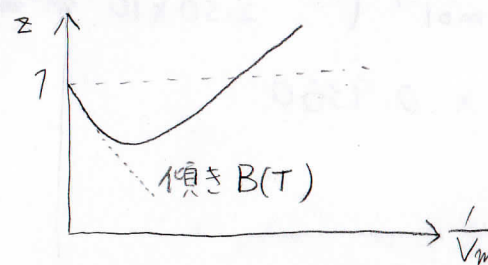
ビリアル状態方程式

★ B(T) が持つ意味 多くの場合

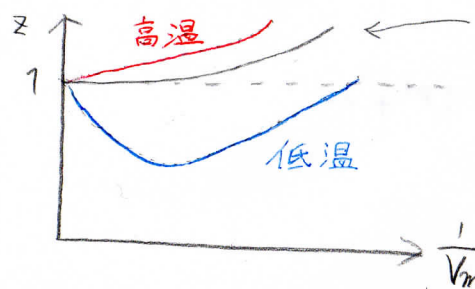
$$C(T)/V_m \ll B(T)$$

$$\frac{\partial z}{\partial (1/V_m)} = B(T) + 2 \frac{C(T)}{V_m} + 3 \frac{D(T)}{V_m^2} + \dots$$

$$\frac{1}{V_m} \rightarrow 0, \frac{\partial z}{\partial (1/V_m)} \rightarrow B(T)$$



B(T)の温度変化



$B(T)=0$ となるときの温度
= ボイル温度

大きい V_m 領域で理想気体に
近いふるまいをする温度

$B(T)$ は分子間相互作用の
示標になる

$B(T) < 0 \rightarrow$ 分子間力

$B(T) > 0 \rightarrow$ 立体反発

★ 練習問題

体積1.00Lの容器内に0.400molの N_2 ガスが
あったとき、100Kにおける圧力(第2項まで)は?

$$B_{N_2}(100\text{K}) = -160.0\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}$$

$$R = 8.31\text{ J K}^{-1}$$

答え

$$V_m = \frac{1.00\text{ dm}^3}{0.400\text{ mol}} = 2.50 \times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}$$

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + \frac{B(T)}{V_m} \right]$$

$$= \frac{8.31\text{ J K}^{-1} \times 100\text{ K}}{2.50 \times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}} \left(1 - \frac{160.0\text{ cm}^3\text{ mol}^{-1}}{2.50 \times 10^{-3}\text{ m}^3\text{ mol}^{-1}} \right)$$

$$= 3.32 \times 10^5\text{ Pa} \times 0.9360$$

$$= 3.11 \times 10^5\text{ Pa}$$