

## 気体の法則 10 理想気体と実在気体

前回学習した蒸気圧を絡めた混合気体の問題は理解できましたか？

関連してちょっと気がついたことがありますので簡単にふれておきますね。

水上置換で気体を捕集したときの圧力についてなんです。

温度一定の下、水上置換で気体を捕集した容器内には、当然、水蒸気が混じっています。

この水蒸気の圧力はその温度における蒸気圧と等しくなっています。

※後に学習しますが、水の気液平衡の状態では気体を捕集しますから、

水の分圧＝水の蒸気圧です。

よって、捕集容器内の気体の全圧＝捕集した気体の分圧＋水の蒸気圧 となります。

また、捕集容器内の気体の全圧は外圧（大気圧）とつり合いの関係にありますから、

**水上置換で捕集した気体の分圧＝外圧（大気圧）－水の蒸気圧**

ということになります。

### A. 理想気体と実在気体

水素、酸素、窒素、メタンなどの気体は現実に存在（実在）する気体です。

このような気体を**実在気体**といいます。

実在気体の分子は、当然、体積（大きさ）があり、分子間力も働いています。

そして、以前にチラッとふれましたが、

実在気体はボイル・シャルルの法則や気体の状態方程式に厳密には従わないんです。

それに対して、ボイル・シャルルの法則や気体の状態方程式  $PV = nRT$  に厳密に当てはまる気体のことを**理想気体**といいます。理想気体は次の2つの条件を満たす気体です。

#### 理想気体

- ・ボイル・シャルルの法則や気体の状態方程式に厳密に従う気体
- ・気体分子の体積は0である（分子の大きさが無い）。
- ・分子間力は0である（分子間力が全くはたらかない）。
- ・液体や固体に状態変化しない。つまり、気体の状態しかとらない。

もちろん、理想気体は実在しません。

実在気体の中でも塩化水素やアンモニアなど極性をもつ分子や無極性であっても分子量の大きい分子は、分子間力の影響が現れるので、理想気体とのズレが大きくなります。

また、理想気体は状態変化しませんから  $-273^{\circ}\text{C}$ （絶対零度）でも気体ですが、分子に大きさが無いこととシャルルの法則より、その温度における体積が0になってしまいます。

しかし、実在気体は冷却したり加圧したりすると凝縮・凝固して液体や固体となり、

分子に大きさが有りますから、温度が  $0\text{K}$  でも体積は0になりません。

ところが、実在気体でも限りなく理想気体に近い振る舞いをする場合があります。

## B. 実在気体が理想気体に近い振る舞いをするための要因

実在気体の振る舞いと理想気体の振る舞いのズレの原因は

実在気体は分子間力が働き、分子に大きさがあることでしたネ。

したがって、実在気体の分子間力と分子の大きさの効果を小さくすればするほど、その振る舞いが理想気体に近いものとなります。

### 温度要因と分子間力

温度が高くなると、気体分子は、その運動が激しくなり、より高速で飛び回ります。すると互いに及ぼし合う分子間力の影響が小さくなります。

たとえば磁石を置いて、その横で鉄球を転がすとします。

ゆっくり転がすと磁石に引き寄せられますが、

速く転がすと磁力に打ち勝って引き寄せられませんね。

このように温度が高くなるほど分子運動が激しくなり、

分子間力による影響が小さくなって実在気体は理想気体に近い振る舞いをします。

### 圧力要因と分子の大きさ

温度一定の下で容器の体積を大きくするか容器内の気体の分子数を少なくすると、単位時間あたりに容器の壁に衝突する分子数が少なくなるため、圧力が低くなります。

同時に、空間の体積に対する分子の体積の割合が小さくなります。

したがって、「圧力が低い ⇒ 分子の大きさの影響が小さい」ということになり、

実在気体は理想気体に近い振る舞いをします。

### 実在気体が理想気体とみなせる条件

以上より、十分高温かつ十分低圧であれば、

実在気体を理想気体とみなしてよいこととなります。

高温：分子間力の影響が小さい。

低圧：分子の大きさの影響が小さい。

## C. 実在気体の理想気体からのずれ

ここで実在気体の理想気体からのズレについて、グラフを使って考えてみましょう。

理想気体 1mol で考えると、その状態方程式は  $PV = RT$  ですから、 $V = \frac{RT}{P}$  となります。

しかし、理想気体と同温同圧の実在気体 1mol の体積を  $V_R$  とすると、

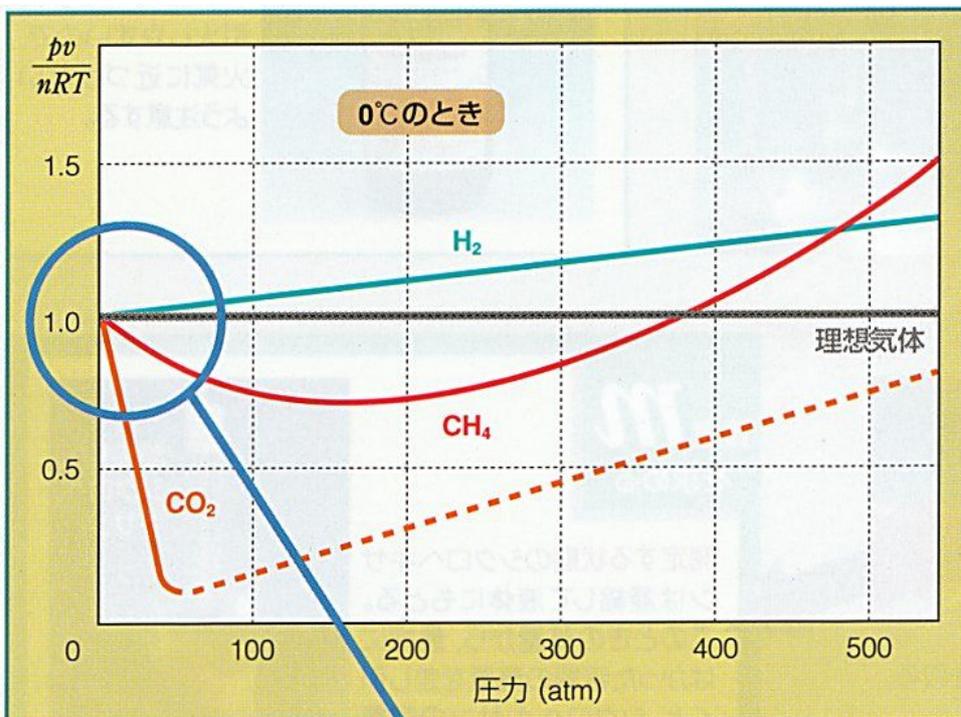
実在気体は気体の状態方程式に厳密には従いませんから、通常  $V_R \neq \frac{RT}{P}$  となります。

したがって、通常は、 $\frac{PV_R}{RT} \neq 1$   $\left( \frac{V_R}{V} \neq 1 \right)$  です。

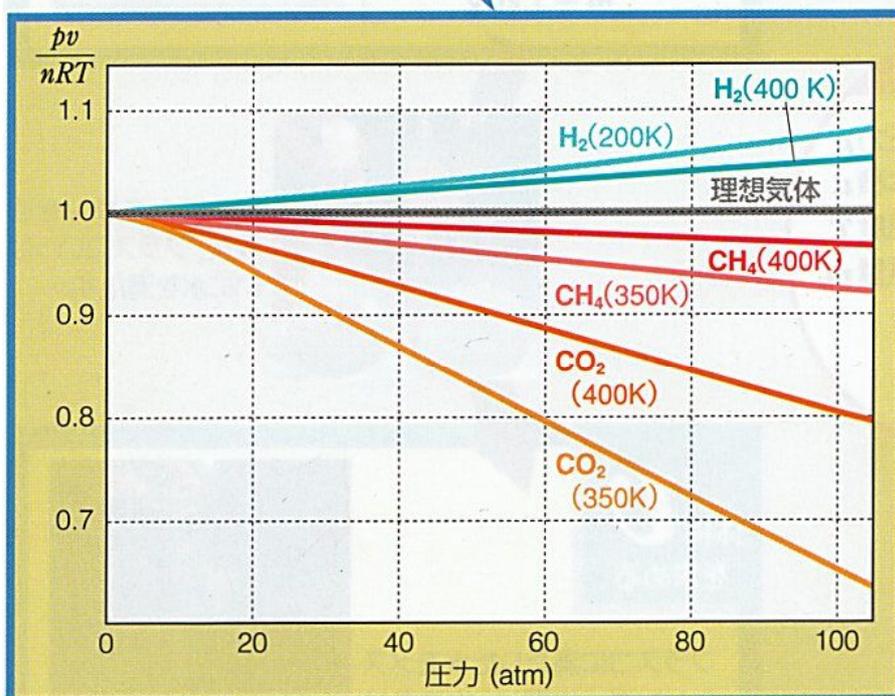
また、 $\frac{PV_R}{RT}$  の値が 1 より大きくなるのは分子の体積による影響で、

逆に 1 より小さくなるのは分子間力による影響です。

縦軸  $\frac{pv}{nRT}$  の  $v$  は圧力が  $p$  のときの実在気体の体積,  $\frac{p}{nRT}$  は理想気体の体積の逆数です。



低圧ほど理想気体に近くなる。



[http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/che\\_08.htm](http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/che_08.htm)

**D. ファンデルワールスの状態方程式**

1873年、オランダの化学者ファンデルワールスは実在気体の状態方程式を提案しました。これはボイル・シャルルの法則に分子間力と分子の体積の補正項を加えたもので、ファンデルワールスの状態式と呼ばれています。

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

$a$ ,  $b$  はファンデルワールス定数と呼ばれ、定数  $a$  は分子間力と関係し、定数  $b$  は分子の体積と関係します。理想気体においては  $a = b = 0$  となります。

ファンデルワールス定数表

気体	$a$ [atm · L <sup>2</sup> /mol <sup>2</sup> ]	$b$ [L/mol]
He	0.0034	0.0237
H <sub>2</sub>	0.244	0.0266
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
O <sub>2</sub>	1.36	0.0318
Cl <sub>2</sub>	6.49	0.0562
CO	1.49	0.0399
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
H <sub>2</sub> O	5.46	0.0305
NH <sub>3</sub>	4.17	0.0371
CH <sub>4</sub>	2.25	0.0428

**確認問題**

次の文章の【 】内に適当な語句を入れよ。

ボイル・シャルルの法則や気体の状態方程式に厳密に従う気体のことを【1】といい、従わない気体を【2】という。【1】は気体分子の【3】がゼロで、【4】が全く働かない気体である。また、【2】が【1】とみなせるのは、温度が【5】、圧力が【6】ときである。

解答

【1】理想気体 【2】実在気体 【3】体積 【4】分子間力 【5】高く 【6】低い

ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>  
バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、  
内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>