

理想気体と実在気体

A. 標準状態における気体 1mol の体積

標準状態における気体 1mol の体積は気体の種類に関係なく 22.4L のはずである。

しかし、実際には、その体積が 22.4L より明らかに小さい気体も存在する。

このような気体には、気体分子に、分子量が大きい、極性が大きいなどの特徴がある。

そのため、分子間力が大きく、体積が 22.4L より小さくなる。

22.4L とみなせる実在気体

H₂:22.449

CO:22.408

N₂:22.404

F₂:22.403

O₂:22.394

希ガス He:22.424 Ne:22.428 Ar:22.397 Xe:22.444

22.4L からずれる実在気体

CO₂:22.262

C₂H₄:22.259

H₂S:22.152

NH₃:22.078

C₃H₆:21.976

SO₂:21.890

CH₃OCH₃:21.856

B. 理想気体と実在気体

理想気体:理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に厳密にしたがう気体(仮想の気体)

実在気体:現実の気体)

ファンデルワールスの状態方程式に近似的にしたがう。

ファンデルワールスの状態方程式とは、

理想気体の状態方程式の圧力と体積のそれぞれに、

実在気体の分子間力による効果と分子の大きさによる効果に対する補正を

加えた状態方程式である。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (a, b \text{ は気体の種類で決まる定数})$$

| | 分子の熱運動 | 分子間力 | 分子の大きさ | 分子の質量 | 理想気体の状態方程式 | 状態変化 |
|------|--------|------|--------|-------|------------|------|
| 理想気体 | ある | ない | ない | ある | 使える | 常に気体 |
| 実在気体 | ある | ある | ある | ある | 使えない | 起こる |

C. 実在気体の理想気体からのズレの指標: 圧縮率因子 Z

実在気体は十分圧力の低いところでは理想気体の状態方程式にはほぼ従うが、圧力が高くなるにつれて理想気体の状態方程式からのずれが大きくなる。

圧縮率因子 Z の定義

実在気体の理想気体からのズレを表す指標に圧縮率因子 Z がある。

これは、同温同圧下における理想気体の体積に対する実在気体の体積のことで、

$$\text{圧縮率因子 } Z = \frac{\text{実在気体の体積}}{\text{理想気体の体積}} \quad (\text{同温・同圧条件下})$$

と表される。

ここで、

圧力 P 、温度 T の下での 1mol の理想気体および実在気体の体積をそれぞれ V_i 、 V_r とすると、

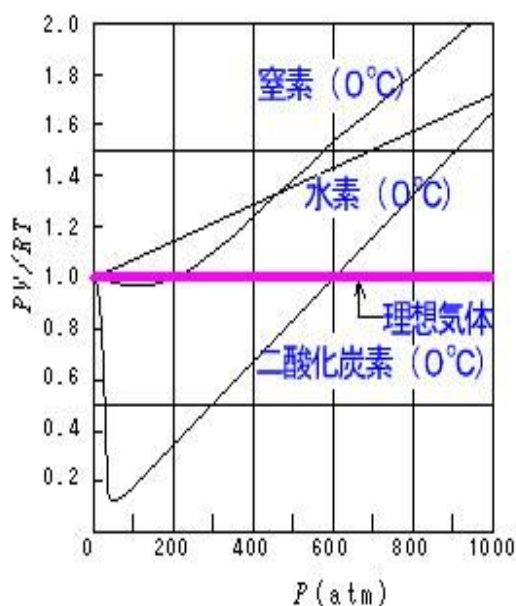
$$\text{圧縮率因子 } Z = \frac{V_r}{V_i}, \quad 1\text{mol の理想気体の状態方程式より } V_i = \frac{RT}{P}$$

$$\text{よって、圧縮率因子 } Z = \frac{V_r}{V_i} = \frac{PV_r}{RT}$$

グラフで実在気体の理想気体からのズレを表す場合、 $Z = \frac{PV_r}{RT}$ を縦軸、圧力を横軸にとる。

グラフの見方

下図のグラフの $P=0$ における $\frac{PV_r}{RT}$ の P は $\lim_{P \rightarrow 0} \frac{PV_r}{RT}$ の値である。



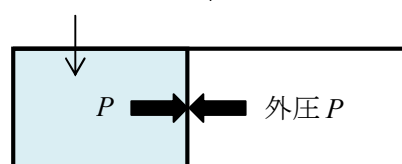
左のグラフの説明

1mol の実在気体に大きさ P の外圧を加えると、実在気体の圧力 = 外圧 = P となるまで実在気体の体積が変化する。このときの実在気体の体積 V_r を測定し、

外圧 P (横軸) と $\frac{P \text{ (実在気体の圧力)} \times V_r}{R \times \text{実験条件における } T}$ (縦軸)

の関係をグラフにする。

実在気体 (体積 V_r)



D. 実在気体の理想気体からズレ(圧縮率因子 Z)に関与する2つの因子

実在気体の理想気体からのズレ, つまり, 圧縮率因子 Z が1でない原因となる因子に, 分子間力と分子の大きさがある。

分子間力は, 実在気体の体積を理想気体のそれより小さくする因子, すなわち $Z < 1$ とする因子としてはたらく。

分子の大きさは, 実在気体の体積を理想気体のそれより大きくする因子, すなわち $Z > 1$ とする因子としてはたらく。

1. 分子間力の影響

実在気体の体積に対する分子間力の関与が分子の大きさより顕著な条件の下では, 実在気体の体積は同じ条件下の理想気体の体積より小さくなる。

すなわち $Z = \frac{V_r}{V_i} < 1$ となる。

逆に, $Z < 1$ ならば分子間力の影響が顕著であるといえる。

解説

分子間力は分子量が大きいほどまた極性が大きいほど大きいので,

二酸化炭素やアンモニアは条件によっては分子間力の影響を顕著に受け $Z < 1$ となる。

一方, 水素は低分子であるため分子間力が非常に小さく, 後述する分子の大きさの影響の方が常に顕著であるため $Z > 1$ となる。

1-1. 分子間力の影響をできるだけ排除するには?

1 つには, 十分高温にすればよい。

高温にすると, 気体分子の熱運動が激しくなり, 分子間力の影響が小さくなるからである。

もう1つには, 気体分子のモル濃度を十分小さくすればよい。

分子間の平均距離が十分大きくなり, 分子間力が無視できるからである。

2. 分子の大きさの影響

実在気体の体積に対する分子の大きさの関与が分子間力より顕著な条件の下では,

$Z = \frac{V_r}{V_i} = \frac{PV_r}{RT} > 1$ となる。

逆に, $Z > 1$ ならば分子の大きさの影響が顕著であるといえる。

解説

気体分子が自由に動き回れる空間の体積を V とすると,

分子間力が無視できる場合, 気体の物質量を n とすると,

$$PV = nRT \quad \cdots \textcircled{1}$$

が成り立つ。

2-1. 理想気体の場合

「理想気体の入った容器の体積＝理想気体の体積」

理想気体分子には大きさが無いから、①式において、

「 V ＝理想気体の体積」

よって、

$$\text{容器の体積} = \text{理想気体の体積} = \frac{nRT}{P} \quad \dots \textcircled{2}$$

2-2. 実在気体の場合

「実在気体の入った容器の体積＝実在気体の体積」

実在気体分子には大きさがあるから、実在気体の入った容器には、

気体分子が自由に動き回れる空間と気体分子が入り込めない空間がある。

よって、

実在気体の入った容器の体積

＝実在気体の体積

＝気体分子が自由に動き回れる空間の体積＋気体分子が入り込めない空間の体積

となる。

また、①より、

気体分子が自由に動き回れる空間の体積については、 $V = \frac{nRT}{P}$ が成り立つから、

$$\text{容器の体積} = \text{実在気体の体積} = \frac{nRT}{P} + \text{実在気体分子が入り込めない空間の体積} \quad \dots \textcircled{3}$$

2-3. 理想気体と実在気体の体積の比較

同温・同圧・同物質量の条件下では、

②, ③より、

$$\frac{nRT}{P} = \text{理想気体の体積} = \text{実在気体の体積} - \text{実在気体分子が入り込めない空間の体積}$$

よって、

実在気体の体積＝理想気体の体積＋実在気体分子が入り込めない空間の体積

ゆえに、

実在気体の体積＞理想気体の体積

したがって、

実在気体の体積に対する分子の大きさの関与が分子間力より顕著な条件の下では、

$$Z = \frac{V_r}{V_i} = \frac{PV_r}{RT} > 1 \text{ となる。}$$

逆に、 $Z > 1$ ならば分子の大きさの影響が顕著であるといえる。

2-4. 分子の大きさの影響をできるだけ排除するには？

気体分子が入り込めない空間の体積を排除体積といい、

排除体積 = 分子の体積 × 分子数 × 4 である。

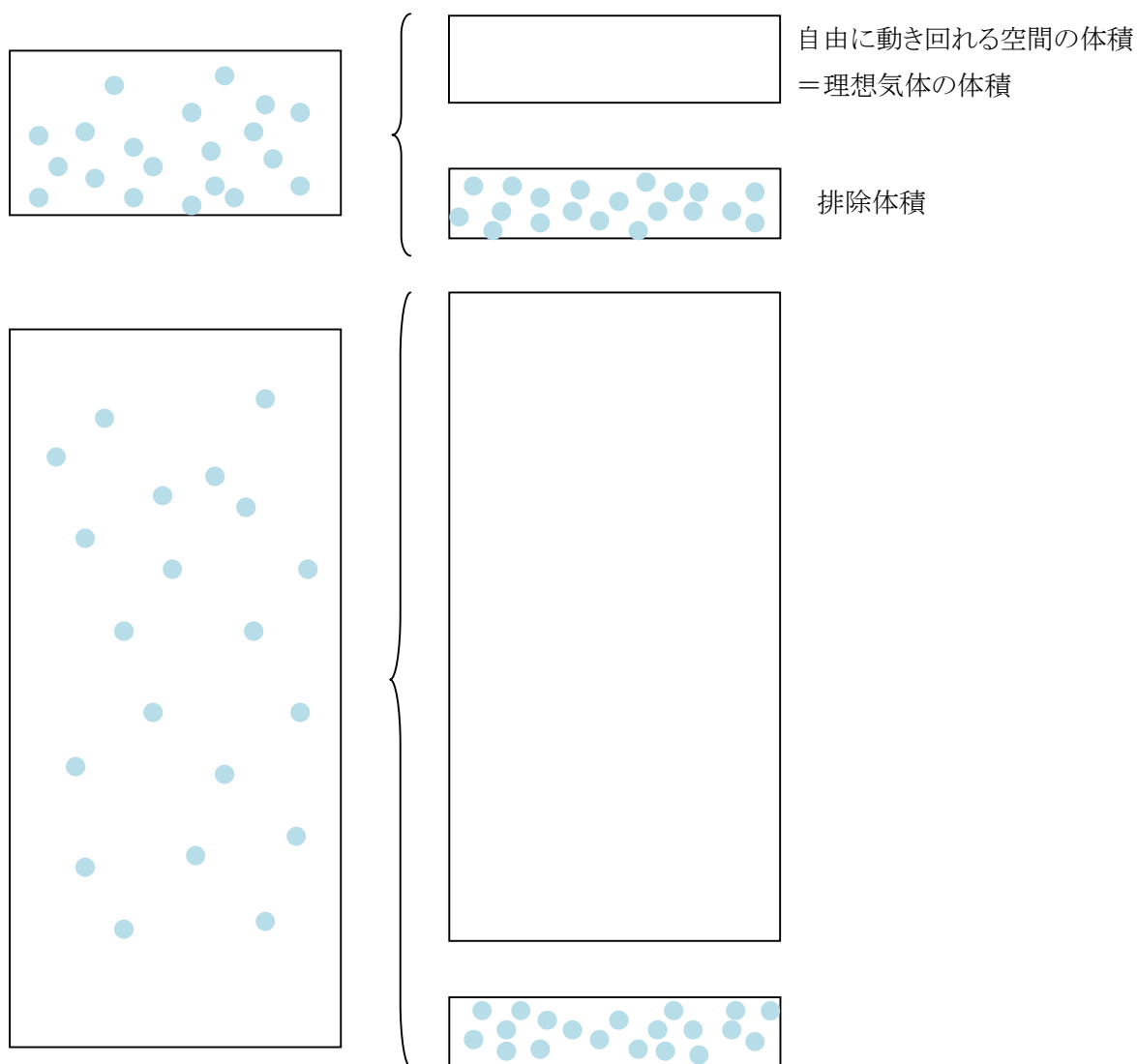
これを a とすると、

$$Z = \frac{V_r}{V_i} = \frac{V_i + a}{V_i} = 1 + \frac{a}{V_i} > 1$$

V_i は圧力に反比例するから、高压にすればするほど $\frac{a}{V_i}$ は大きくなっていく。

すなわち Z が 1 よりどんどん大きくなっていく。

逆に、低压にすればするほど $\frac{a}{V_i}$ は 0 に近づいていく。すなわち Z が 1 に近づいていく。



まとめ

分子間力は $Z = \frac{V_r}{V_i} < 1$ となる原因として、

分子の大きさは $Z = \frac{V_r}{V_i} > 1$ となる原因としてはたらく。

分子間力の影響は、低温で顕著、分子の大きさの影響は高圧で顕著なので、
実在気体が理想気体に近い振る舞いをするには十分な高温と低圧が必要である。

補足

ファンデルワールスの状態方程式

実在気体の圧力と実在気体の体積を補正し、理想気体の状態方程式の形にしたのが
ファンデルワールスの状態方程式である。

実在気体の圧力と理想気体の圧力

気体の圧力は、気体分子が容器の壁に衝突する勢い(力積)に比例するが、
実在気体の場合、壁に衝突直前の分子は背後の分子から分子間力を後ろ髪を引かれるように受
けるためその勢いが削がれる。

そのため、実在気体の圧力は同じ条件下の理想気体の圧力より小さくなる。

実在気体の体積と理想気体の体積

理想気体の状態方程式の体積は気体分子が自由に動き回れる空間の体積と同じである。
実在気体の体積は、その分子の大きさのため、実在気体が自由に動き回れる空間の体積より常に
大きい。よって、同じ条件下の理想気体の体積より常に大きい。

1. 理想気体の圧力を実在気体の圧力を使って表すとどうなるか？

圧力の大きさは「分子が容器の壁に衝突するときの衝撃力と衝突頻度の積」に比例する。

まずは、気体分子が壁に衝突するとき壁に及ぼす衝撃力と分子間力について、

1つの分子が容器の壁に接近し、衝突しようとするまさにその瞬間について考えると、

このとき、他の気体分子はそのままに衝突せんとする気体分子より容器の内側にある。

そのため、衝突しようとする分子は、他の気体分子から受ける分子間力のため、壁への衝突の勢
いがそがれてしまい、圧力が理想気体のそれより小さいものになってしまう。

分子間力の大きさは気体分子のモル濃度 $\frac{n}{V_r}$ (mol/L) に比例する。

したがって、壁におよぼす衝撃力は $\frac{n}{V_r}$ (mol/L) に比例して小さくなる。

続いて、分子の壁への衝突頻度と分子間力について、

衝突頻度は分子の速さに比例する。

分子は分子間力により運動が束縛されるので、その速さも小さくなる。

よって、衝突頻度も気体分子のモル濃度 $\frac{n}{V_r}$ (mol/L) に比例して小さくなる。

以上より、実在気体の圧力は、 $\frac{n^2}{V_r^2}$ に比例して小さくなる。

ここで、比例定数を a とすると、

実在気体の圧力 P_r は、理想気体の圧力 P_i より $\frac{n^2 a}{V_r^2}$ 小さい。

$$\text{すなわち } P_r = P_i - \frac{n^2 a}{V_r^2}$$

よって、

$$P_i = P_r + \frac{n^2 a}{V_r^2} \quad \dots \textcircled{1}$$

2. 理想気体の体積を実在気体の体積を使って表すとどうなるか？

実在気体には分子の大きさがあり、理想気体は分子に大きさがないから、

実在気体の体積 V_r = 気体分子が自由に動き回れる空間の体積 + 排除体積

理想気体の体積 V_i = 気体分子が自由に動き回れる空間の体積

よって、

$$\begin{aligned} \text{理想気体の体積 } V_i &= \text{気体分子が自由に動き回れる空間の体積} \\ &= \text{実在気体の体積 } V_r - \text{排除体積} \end{aligned}$$

1mol の実在気体分子が占める排除体積を b とすると、 n mol の実在気体の排除体積は nb

よって、

理想気体の体積を同物質量の実在気体の体積を使って表すと、

$$V_i = V_r - nb \quad \dots \textcircled{2}$$

3. ファンデルワールスの状態方程式

理想気体の状態方程式

$$P_i V_i = nRT \text{ と } \textcircled{1}, \textcircled{2} \text{ より,}$$

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