

実在気体の状態方程式

$$P V = n R T \quad \leftarrow \text{理想気体について}$$

P : 圧力 (atm) V : 体積 (ℓ) n : モル数 (mol)
R : 気体定数 (atm・ℓ / K・mol) T : 絶対温度 (K)

ファンデルワールスの状態方程式

$$\left(P + \frac{n^2}{V^2} a \right) (V - n b) = n R T \quad \leftarrow \text{実在気体について}$$

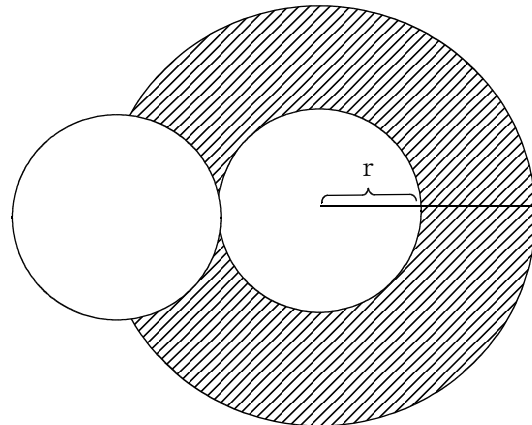
P : 実在気体の圧力
V : 実在気体の体積 (気体が容器に入っていれば容器の体積)
a : 分子間の距離 (大きさ) を示す定数
n : 物質質量 (モル数) R : 気体定数 T : 絶対温度
b : 分子 1 モル当たりの排除体積 (気体の種類によって異なるが定数である)


b について (本当は……)

理想気体では、気体分子を質点 (大きさはないが、質量はある。) と仮定している。

実在気体では……気体分子どうしが絶えず衝突している。(拡散速度は遅い。)

2 個の気体分子が衝突したときを考察すると、
(3 分子の同時衝突は確率が小さいので無視する。)



 の部分に他の分子は入り込めない。
『他の分子を排除する。』と考える。

$$\text{分子 1 個の体積} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

分子 2 個がつくるの排除体積
(半径 2 r の大きな球の体積)

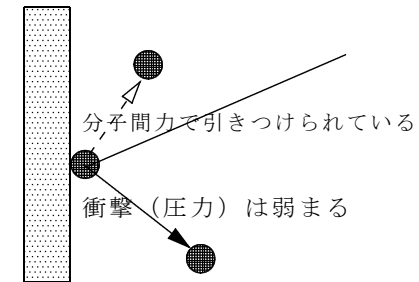
$$\frac{4}{3} \pi (2 r)^3$$

$$\frac{\text{気体分子 2 個がつくる排除体積}}{\text{分子そのものの体積}} = \frac{\frac{4}{3} \pi (2 r)^3}{\frac{4}{3} \pi r^3} = 8$$

気体分子 2 個がつくる排除体積は、分子体積 (分子そのものの体積) の 8 倍である。同じ大きさ (同体積) の 2 個の分子で、排除体積ぶんを占めることになるから、『実在気体分子 1 個で、分子そのものの体積の 4 倍の体積を占める。』ことになる。これが、分子 1 個あたりの排除体積である。つまり、分子 1 個あたりの排除体積は分子そのものの体積ではない。
ファンデルワールスの状態方程式において、分子 1 モル当たりの排除体積を b とする。

$$\frac{n^2}{V^2} a \quad \text{について}$$

理想気体では、分子間力を無視しているが、実在気体では、気体分子は、他の気体分子から分子間力で引きつけられており、それゆえ容器の壁への衝撃は弱まっている。



※1 気体分子同士に働く分子間力が大きいほど、また、※2 気体のモル濃度の 2 乗に比例して、衝撃 (圧力) は、弱まる (低下する)。

※1 a の値が大きいほど衝撃は弱まる。→圧力は減る (低下)。

※2 気体のモル濃度 $\left[= \frac{n}{V} \right]$ が 2 倍になると、1 分子に引力を及ぼす他の分子の数が 2 倍になる。……………①

また、単位時間に単位面積に衝突する分子数も 2 倍になる。……………②

①, ②より容器の壁の単位面積あたりの圧力減少 (−ΔP) は、
2 倍 × 2 倍 = 4 倍 となる。

つまり、圧力減少幅 (−ΔP) は、モル濃度の 2 乗に比例する。