

## 化熱ノート No. 3

### 実在気体の状態方程式

理想気体と実在気体の違い

- 1) 気体分子が実際に占める体積
- 2) 分子間の引力

1) について・・・分子の大きさによる排除体積が存在する。

ここで、分子は球状で半径  $d$  とする。

一对の分子あたり排除される体積は  $\frac{4}{3} \pi d^3$  なので、1 分子あたりの排除体積は、

$$\frac{1}{2} \times \frac{4}{3} \pi d^3 = 4 \times \left[ \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \right]$$

となり、大括弧内は直径  $d$  の分子の体積なので、排除体積は分子の体積の 4 倍となり、これにアボガドロ数  $N_A$  をかけると、1 mol の気体が排除する体積  $b$  となる。

$PV=nRT$  にあてはめると、

$$P(V-nb) = nRT$$

2) について

分子間引力の効果に対する補正

以下のことがわかっている。

① 壁への圧力は分子の体積あたりの個数  $\frac{n}{V}$  に比例。

② 一つの分子に対する隣接する分子からの圧力は隣接分子の単位体積あたりの個数に比例。

⇒ 分子間引力による圧力低下は  $\left(\frac{n}{V}\right)^2$  に比例。

よって比例定数を  $a$  とすると状態方程式は、

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

注) 実測値は理論値よりも小さくなるので、 $+a \left(\frac{n}{V}\right)^2$  にする。

これをファンデルワールスの状態方程式と言う。