

ファンデルワールス状態方程式による実在気体の熱力学

Thermodynamics on Real Gas by van der Waals Equation of State

片岡 洋右 山田 祐理
Yosuke Kataoka and Yuri Yamada

法政大学生命科学部環境応用化学科

Equation of state on internal energy is derived by thermodynamics on the basis of van der Waals equation of state on pressure. Isothermal reversible expansion, adiabatic reversible expansion and adiabatic free expansion are studied by these equations of state. Joule-Thomson effects are discussed on the equation of state on internal energy.

Keywords: Equation of State on Internal Energy, van der Waals Equation of State, Expansion, Joule-Thomson Effects

1. はじめに

圧力についてのファンデルワールス状態方程式は良く知られており、熱力学計算に使用される¹⁾。内部エネルギーについては完全気体を使用されることが多く、内部エネルギーのファンデルワールス状態方程式はあまり知られていない。これは簡単な式であるが相互作用を取り入れているため、実在気体の熱力学計算には大変有用である。

2. 気体のファンデルワールス状態方程式

分子間相互作用の効果を無視できない気体を実在気体と言う。実在気体では、密度を高くするとまず引力的な相互作用の効果が現れ、ついで反発力の効果が現れる。式(1)はファンデルワールス状態方程式と呼ばれる。

$$p = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2} = \frac{RT}{V_m-b} - \frac{a}{V_m^2} \quad (1)$$

ここで p は圧力、 n は物質量、 R は気体定数、 T は熱力学的温度、 V は体積、 V_m はモル体積である。 a と b はファンデルワールス定数で、物質固有の値をとる。たとえば二酸化炭素気体では $a = 0.361$

Jm^3/mol^2 、 $b = 4.29 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$ である¹⁾。

式(1)は次の式の完全気体¹⁾と比較される。この式は希薄な気体についての極限の式と理解できる。また相互作用エネルギーがゼロへ近づいた極限の場合と言う見かたもできる。

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{RT}{V_m} \quad (2)$$

式(1)の性質は良く知られている。気液臨界点¹⁾を以下に示す。

$$V_c = 3b, p_c = \frac{a}{27b^2}, T_c = \frac{8a}{27Rb} \quad (3)$$

ここで換算変数を導入する。上で得られた臨界定数を使って体積、圧力、温度を換算したものである。

$$V_r = \frac{V_m}{V_c}, p_r = \frac{p}{p_c}, T_r = \frac{T}{T_c} \quad (4)$$

この変数を使うとファンデルワールス状態方程式は次の形をとる。

$$p_r = \frac{8T_r}{3V_r-1} - \frac{3}{V_r^2} \quad (5)$$

3. 実在気体の膨張率

膨張率 α とは、物質が温度上昇に伴いどの程度体積が増えるかを示す量である。次の式で定義される。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (6)$$

ファンデルワールス気体の状態方程式ではこの偏微分係数を計算するのは難しい。膨張率とは体積と温度の変化に関する量であるので、次のように体積と温度がそれぞれ十分微小な変化 dV_m と dT をしたと仮定し、(1)式を偏微分する。

$$dp = \left(\frac{\partial}{\partial V_m} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) \right)_T dV_m + \left(\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \right) \right)_{V_m} dT \quad (7)$$

$$dp = \left(\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right) dV_m + \frac{R}{V_m - b} dT \quad (8)$$

これを有限ではあるが小さな変化量 ΔV_m 、 ΔT 、 Δp で改めて書く。

$$\Delta p = \left(\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right) \Delta V_m + \frac{R}{V_m - b} \Delta T \quad (9)$$

ここで両辺を ΔT で割る。

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \left(\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right) \frac{\Delta V_m}{\Delta T} + \frac{R}{V_m - b} \quad (10)$$

さらに、膨張率は圧力一定の条件下での量なので $\Delta p = 0$ とし、 ΔT が 0 に近づく極限をとる。

$$0 = \left(\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right) \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p + \frac{R}{V_m - b} \quad (11)$$

極限をとったので偏微分の記号が変わった。この式から必要な偏微分係数を求めることができる。

$$\left(\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \right) \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{-R}{V_m - b}, \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{-R}{\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}}$$

式(6)の分子分母を物質質量 n で割って、モル体積を

使った膨張率の式に変形して

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p \quad (13)$$

式(12)を代入して次の膨張率を得る。

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \frac{\frac{-R}{V_m - b}}{\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}} \quad (14)$$

完全気体の場合の式は、式(14)に $a = b = 0$ を代入すれば得られる。

4. 実在気体の等温圧縮率

圧縮率とは、物質が加圧によってどの程度体積が減少するかを示す量である。等温圧縮率 κ_T は一定温度のもとでの圧縮率で、次の式で定義される。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (15)$$

式(1)は、偏微分係数 $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T$ を計算しやすい形で

あることが分かる。等温圧縮率のために必要な偏微分係数は、これの逆数をとって求めることができる。そこで、式(1)を温度一定のもとでモル体積で微分して

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_T = \frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3} \quad (16)$$

逆数をとって、モル体積で表した等温圧縮率の式に代入して次の式を得る。

$$\kappa_T = \frac{-1}{V_m} \frac{1}{\frac{-RT}{(V_m - b)^2} + \frac{2a}{V_m^3}} \quad (17)$$

完全気体の場合の式は、式(17)に $a = b = 0$ を代入すれば得られる。

5. 内部エネルギーのファンデルワールス状態方程式

内部エネルギー U の微小変化をエントロピー S と体積 V の微分で表した熱力学の基本式

$$dU = TdS - pdV \quad (18)$$

より、 U は S と V の関数である。しかし、 V と T の関数として表した方が扱いやすい。まず、 U が温度一定の条件で体積が変わるとどのように変化するかを調べる。その目的で、 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ を他の偏微分係数で表す。

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (19)$$

Maxwell の関係式 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ を用いて

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (20)$$

式(1)から $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - b}$ で

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{a}{V_m^2} = \frac{an^2}{V^2} \quad (21)$$

この式を積分して

$$\Delta U_m = \int_{\infty}^{V_m} \left(\frac{\partial U_m}{\partial V}\right)_T dV_m = -\frac{a}{V_m} \quad (22)$$

以上は相互作用項である。運動エネルギーの項と合わせて、分子の三次元回転の自由度が g なら、内部エネルギー全体は次のように書くことができる。

$$U_m = \frac{(3+g)}{2} RT - \frac{a}{V_m} \quad (23)$$

アルゴンのような単原子分子気体なら $g=0$ である。完全気体の内部エネルギーの状態方程式は、式(23)に $a=0$ を代入すれば得られる。

6. 実在気体の自由膨張

熱的に遮断された容積 V の容器に、温度 T の単原子分子気体が入っている。この気体が入った容器に、同じ容積の真空の容器を接続し自由膨張させる。ファンデルワールス状態方程式を用いて、温度はどのように変化するかを求めよう。

内部エネルギーは、式(23)のように運動エネルギーの項と相互作用の項の和である。系全体は外界から遮断されているから、膨張により内部エネルギーは変化しない。相互作用項は膨張により増加するか

ら($a > 0$)、全体で内部エネルギーが変化しないように、この相互作用項の増加分だけ運動エネルギーの項が減少する。最初のモル体積を V_m と書くと次の結果を得る。

$$\Delta\left(-\frac{a}{V_m}\right) = \frac{-a}{2V_m} - \frac{-a}{V_m} = \frac{a}{2V_m} \quad (24)$$

$$\Delta\left(\frac{3}{2}RT\right) = -\Delta\left(-\frac{a}{V_m}\right) = -\frac{a}{2V_m} \quad (25)$$

$$\Delta T = -\frac{a}{3RV_m} \quad (26)$$

ファンデルワールス係数 a は正の定数であるから温度は低下する。完全気体は $a=0$ の場合に相当し、温度変化はない。

7. 実在気体の等温可逆膨張

ファンデルワールス気体において、温度と体積が (T, V_i) の状態から (T, V_f) の状態へ、外圧と等しい圧力を保ったまま等温可逆膨張したとする。ここで T, V_i, V_f が与えられたとき、気体が受け取る熱 q と仕事 w を求めよう。等温可逆過程の膨張であるから次の仕事の式が使える。

$$w = -\int_{V_i}^{V_f} p dV \quad (27)$$

この式に圧力の式(1)を適用し、内部エネルギーの変化は式(23)を利用して計算する。等温過程の仕事 w と内部エネルギーの変化が分かったら、熱力学第一法則で等温過程の熱 q を求める。

$$\Delta U = q + w \quad (28)$$

仕事は

$$w = -nRT \ln\left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right) - an^2\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \quad (29)$$

内部エネルギーの変化は

$$\Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T - an^2\Delta\frac{1}{V} = -an^2\left(\frac{1}{V_f} - \frac{1}{V_i}\right) \quad (30)$$

以上から熱 q は次のように求められる。

$$q = nRT \ln\left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right) \quad (31)$$

完全気体の場合の値は $b=0$ を代入して得られる。

8. 実在気体の断熱可逆膨張

気体アルゴンのような球形の分子からなる系をファンデルワールス気体とする。この気体において、温度と体積が (T_i, V_i) の状態から (T_f, V_f) の状態へ、外圧と等しい圧力を保ったまま断熱変化したとする。ここで T_i, V_i, V_f が与えられたとき、 T_f を求めよう。

等温可逆膨張と体積一定の温度変化の可逆過程を組み合わせて断熱可逆過程を作る。微小変化の積み重ねで断熱可逆膨張を実現する。初めに等温可逆膨張による微小な体積増加に伴う熱 dq と仕事 dw を計算する。この第一段階については、前の節に解き方が示されている。第二段階では、体積一定での微小な温度変化 dT で、第一段階の熱 dq を打ち消す。こうして微小変化の積み重ねで可逆断熱膨張を実現することにより、最終温度を決めることができる。

$$dw = -pdV = -\left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)dV \quad (32)$$

等温可逆膨張による熱 dq は内部エネルギーの変化

$$dU = -d\left(\frac{an^2}{V}\right) = \frac{an^2}{V^2}dV \quad (33)$$

から次のように求められる

$$dq = dU - dw \quad (34)$$

$$\begin{aligned} dq &= \frac{an^2}{V^2}dV + \left(\frac{nRT}{V-nb} - \frac{an^2}{V^2}\right)dV \\ &= \frac{nRT}{V-nb}dV \end{aligned} \quad (35)$$

この熱を打ち消す $-dq$ の熱を系に与える。それは体積 V のもとで温度を T から $T + dT$ へ変えることで実現する。気体の定容熱容量 C_V を用いて

$$\begin{aligned} -dq &= C_V dT \\ -C_V dT &= \frac{nRT}{V-nb}dV \\ -C_V \frac{dT}{T} &= \frac{nR}{V-nb}dV \end{aligned} \quad (36)$$

始状態から終状態まで積分して

$$\begin{aligned} -C_V \ln \frac{T_f}{T_i} &= nR \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} \\ \ln \frac{T_f}{T_i} &= -\frac{nR}{C_V} \ln \frac{V_f - nb}{V_i - nb} \end{aligned} \quad (37)$$

対数の記号を外して次の式を得る。

$$\frac{T_f}{T_i} = \left(\frac{V_f - nb}{V_i - nb}\right)^{\frac{nR}{C_V}} \quad (38)$$

完全気体の時の値は、この式に $b=0$ を代入すれば得られる。

9. 実在気体のエンタルピー

単原子分子からなるファンデルワールス気体のエンタルピーは $H = U + pV$ より

$$\begin{aligned} U_m &= \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} \\ p &= \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \\ H_m &= U_m + pV_m \\ &= \frac{3}{2}RT - \frac{a}{V_m} + \left(\frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}\right)V_m \end{aligned} \quad (39)$$

臨界点におけるエンタルピーは、式(3)の T_c, V_c を代入して

$$H_c = \frac{2a}{9b} \quad (40)$$

H_c で換算されたエンタルピー H_r は

$$H_r = 2T_r - \frac{3}{V_r} + \frac{4T_r V_r}{3V_r - 1} \quad (41)$$

H_r を換算体積 V_r に対してグラフで示すと Fig. 1 のようになる。

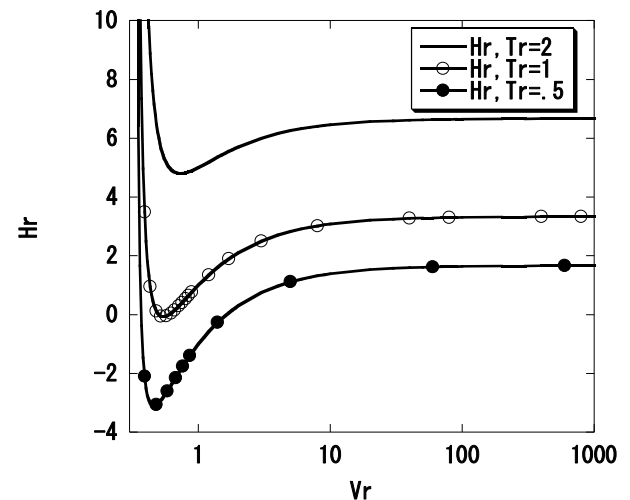


Fig. 1. Reduced enthalpy H_r vs. reduced volume V_r plots at several reduced temperatures T_r .

10. ジュール-トムソン係数

ジュール-トムソン係数 μ と等温ジュール-トムソン係数 μ_T は次の関係がある。

$$\mu_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = -\mu C_p \quad (42)$$

C_p は定圧熱容量である。等温ジュール-トムソン係数は計算しやすい。熱容量は気体の場合推定しやすい。特にジュール-トムソン係数がゼロになる状態と等温ジュール-トムソン係数のゼロ点は一致する。後者のゼロ点は Fig. 2 の傾きがゼロの点である。(矢印で示した。) Fig. 2 から、ゼロ点は温度・圧力に依存することが分かる。

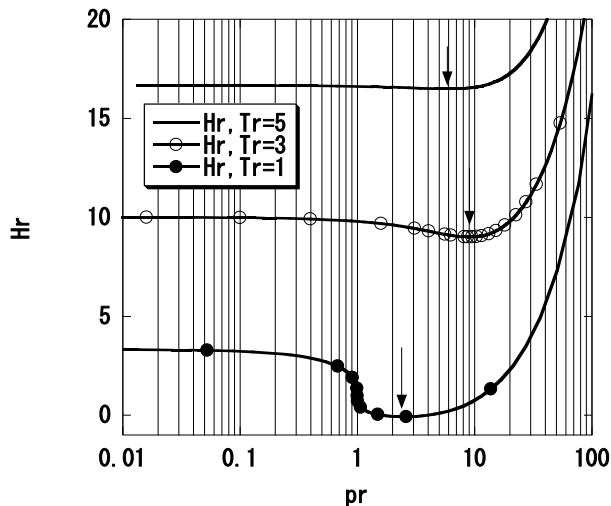


Fig. 2. Reduced enthalpy H_r vs. reduced pressure p_r plots at several reduced temperatures T_r .

11. ジュール-トムソン効果

ジュール-トムソン効果によりどの程度温度が低下するかは、いくつかの温度について、温度一定の条件でエンタルピーをプロットして見当を立てることができる。その例を Fig. 3 に示す。

このグラフから、 $T_r = 2, V_r = 1$ の状態の H_r と $T_r = 1.5, V_r = \infty$ の状態の H_r が等しいと読み取れるから、ジュール-トムソン効果でこの状態を実現できる。

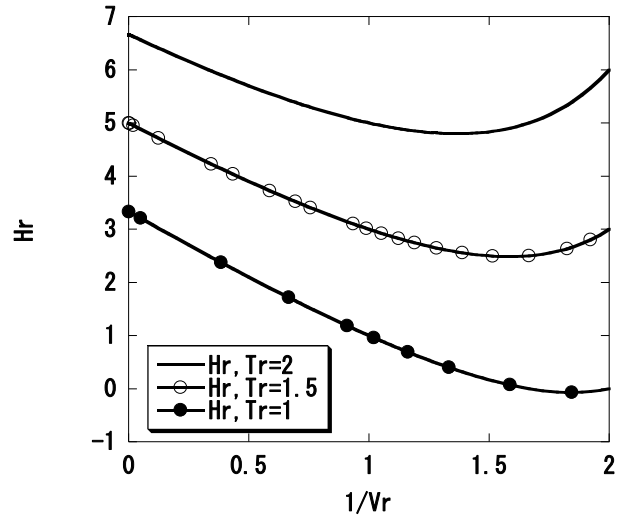


Fig. 3. Reduced enthalpy H_r vs. reduced number density $1/V_r$ plots at several reduced temperatures T_r .

同じように $T_r = 1.5, V_r = 1$ の状態から $T_r = 1$ の状態をジュール-トムソン効果で得られると読み取ることができる。

完全気体では、エンタルピーは温度の関数として次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} H_m &= U_m + pV_m \\ &= \frac{3+g}{2}RT + RT = \frac{5+g}{2}RT \end{aligned} \quad (43)$$

このため

$$\mu = \mu_T = 0 \quad (44)$$

となり、ジュール-トムソン効果は見られない。

参考文献

- [1] Peter Atkins, Julio de Paula 著、千原秀昭、中村亘男訳、"物理化学"、東京化学同人、2009年。