４章　問題解答

予習

１．

理想気体の状態方程式を用いて，モル体積を求める。

$V_{\mathrm{m}} = \frac{RT}{p} = 8.314 \times \frac{298.15}{1013 \times 10^3} = 0.0245\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1} = 24500\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$　［答］

空気の平均分子量 28.8 をモル体積で割ることで密度 ρを計算する。

$\rho = M/V_{\mathrm{m}}$ ＝$28.8\mathrm{g} \cdot \mathrm{mol}^{-1}/(24470\mathrm{cm}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}) = 0.00118\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$　［答］

２．

同様に，メタンの密度 $0.000655\ \mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$，プロパンの密度 $0.00180\ \mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$

３．

メタンの密度は、100 気圧で $0.0655\mathrm{g} \cdot \mathrm{cm}^{-3}$となり，問２の密度の 100 倍になっている。気体の密度と圧力は理想気体では比例することがわかる。

演習問題　Ａ

4-A1

表 2-1 の臨界定数を用いて二酸化炭素のファン・デル・ワールス定数a および b を式 4−7，式 $4-8$ より計算する。

$a = 27R^2{T_{\mathrm{c}}}^2/(64p_{\mathrm{c}}) = 27 \times (8.314 \times 304.1)^2/(64 \times 7.38 \times 10^6) = 0.365\mathrm{Pa} \cdot \mathrm{m}^6 \cdot \mathrm{mol}^{-2}$

$b = RT_{\mathrm{c}}/(8p_{\mathrm{c}}) = 8.314 \times 304.1/(8 \times 7.38 \times 10^6) = 4.28 \times 10^{-5}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$

得られたa ，bの値により例題 4−2 に示したV_{m}の 3 次式に代入すると，次式となる。

${V_{\mathrm{m}}}^3 - 9.23 \times 10^{-4}{V_{\mathrm{m}}}^2 + 1.41 \times 10^{-7}V_{\mathrm{m}} - 6.06 \times 10^{-12} = 0$

試行法で解くと，次のようになる。　$V_{\mathrm{m}} = 7.45 \times 10^{-4}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$

二酸化炭素のモル質量は $0.04401\mathrm{kg} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$でであり，密度の定義より次式となる。

$\rho = 0.04401/(7.45 \times 10^{-4}) = 59.1\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{-3}$　［答］

一方，理想気体では，$V_{\mathrm{m}} = RT/p = 8.314 \times 273.15/(2.58 \times 10^6) = 8.80 \times 10^{-4}\mathrm{m}^3 \cdot \mathrm{mol}^{-1}$および密度$\rho = 0.04401/(8.80 \times 10^{-4}) = 50.0\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{-3}$となる。実測値$63.6\mathrm{kg} \cdot \mathrm{m}^{-3}$と比べて，ファン・デル・ワールス式が良好である。

4-A2

表 $2-1$ の臨界定数より$T_{\mathrm{c}} =\ 304.1\mathrm{K}$ であり，臨界温度以下の領域であるので，式 $4-12$ のライデン型を適用する。$Z= pV_{\mathrm{m}}/RT = 1 + B/V_{\mathrm{m}}$を変形すると，$p{V_{\mathrm{m}}}^2 - RTV_{\mathrm{m}} - RTB = 0$ となり，V_{m}の 2 次式よりモル体積V_{m}（2 根のうち，より大きな根）を求める。

$$V_\mathrm{m} = RT\left\{1+\sqrt{1+4pB/(RT)}\right\}/(2p) = 8.314\times 273.15$$

$$\times\left\{1+\sqrt{1+4\times 2.58\times 10^6\times(-151\times 10^{-6})/(8.314\times 273.15)}\right\}/(2\times 2.58\times 10^6)$$

$$= 6.87\times 10^{-4}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

$\rho = 0.04401/(6.87\times 10^{-4}) = 64.1\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$ ［答］

ビリアル展開式は，実測値$63.6\mathrm{kg\cdot m^{-3}}$と良好に一致し，次にファン・デル・ワールス式が良好で，理想気体の方程式は大きく偏倚することがわかる。

4-A3

①理想気体の状態方程式

$V_\mathrm{m} = \frac{RT}{p} = 8.314\times\frac{344}{6.89\times 10^6} = 4.15\times 10^{-4}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$ ［答］

②ファン・デル・ワールス式

表 2−1の臨界定数を用いてエタンのファン・デル・ワールス定数aおよびbを式4−7，式4−8より計算する。

$$a = \frac{27R^2{T_\mathrm{c}}^2}{64p_\mathrm{c}} = 27\times(8.314\times 305.4)^2/(64\times 4.88\times 10^6)$$

$$= 0.557\mathrm{Pa\cdot m^6\cdot mol^{-2}}$$

$$b = \frac{RT_\mathrm{c}}{8p_\mathrm{c}} = 8.314\times 305.4/(8\times 4.88\times 10^6) = 6.50\times 10^{-5}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$$

これらのパラメータを例題 4−2で示した３次式に代入すると，次式となる。

$${V_\mathrm{m}}^3 - 4.80\times 10^{-4}{V_\mathrm{m}}^2 + 8.08\times 10^{-8}V_\mathrm{m} - 5.25\times 10^{-12} = 0$$

試行法で解くと，次のようになる。

$V_\mathrm{m} = 2.24\times 10^{-4}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$ ［答］

③ビリアル状態方程式

表 2−1 の臨界定数より$T_\mathrm{c} =$ 305.4K であり，臨界温度以上の気相領域であるので，式4−13のベルリン型を適用する。Zの値を求め，式 4−9の圧縮因子の定義より，モル体積V_mを求める。

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{-136.1\times 10^{-6}\times 6.89\times 10^6}{8.314\times 344} = 0.672$$

$V_\mathrm{m} = \frac{0.672\times 8.314\times 344}{6.89\times 10^6} = 2.79\times 10^{-4}\mathrm{m^3\cdot mol^{-1}}$ ［答］

④対応状態原理

対臨界値T_rとp_rを求め，図 4−7 よりZ値を読み取る。

$T_r = 344/305.4 = 1.13$　, $p_r = 6.89/4.88 = 1.41$　, $Z = 0.59$
これよりモル体積を求めると，次のようになる。

$V_m = Z\,R\frac{T}{p} = 0.59 \times 8.314 \times \frac{344}{6.89\times10^6} = 2.45 \times 10^{-4}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$　［答］

以上，実測値$2.43 \times 10^{-4}\mathrm{m^3}$・$\mathrm{mol^{-1}}$に近い計算方法は，

対応状態原理：$2.4 \times 10^{-4}\mathrm{m^3}$・$\mathrm{mol^{-1}}$,
ファン・デル・ワールス式：$2.24 \times 10^{-4}\mathrm{m^3}$・$\mathrm{mol^{-1}}$,
ビリアル状態方程式：$2.79 \times 10^{-4}\mathrm{m^3}$・$\mathrm{mol^{-1}}$,
理想気体の状態方程式：$4.15 \times 10^{-4}\mathrm{m^3}$・$\mathrm{mol^{-1}}$

である。対応状態原理がもっとも良好であり，ファン・デル・ワールス式とビリアル状態方程式が次に良好である。理想気体の式は誤差が大きいことが示される。対応状態原理が実験値に良好に一致することは，Z線図が実測の p-V_m-T関係に基づいて作成されていることによる。

演習問題　B

4-B1

式 $4-12$のライデン型を$pV_m = ZRT$を用いて書き改めると，次式が得られる。

$$\frac{Z-1}{p} = \frac{B}{ZRT} + \frac{Cp}{(ZRT)^2} + \cdots\cdots \tag{1}$$

一方，式 $4-13$のベルリン型を変形すると，次式となる。

$$\frac{Z-1}{p} = B' + C'p + \cdots\cdots \tag{2}$$

ここで，式(1)および式(2)を$p \to 0$ の極限で考えると，両式とも右辺第 1 項のみになり，また$Z = 1$となるので，次の関係が得られる。

$$\lim_{p\to0}\left(\frac{Z-1}{p}\right) = \frac{B}{RT} = B' \tag{3}$$

これより，$B' = B/(RT)$が得られる。

4-B2

式 4-7 および式 4-8 より，次の結果が得られる。

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

これらを$Z_c = p_c V_c/(RT_c)$に代入すると，

$Z_c = 3/8 = 0.375$　［答］

となる。物質パラメータを含まない定数であり，Z_cは物質によらないことがわかる。

4-B3

与えられた状態方程式を変形すると次式を得る。

$$V_\mathrm{m} = \frac{RT}{p} + b \tag{1}$$

モル体積を温度一定で圧力で偏微分すると$(\partial V_\mathrm{m}/\partial p)_T = -RT/p^2$となるので，次式を得る。

$$\kappa_T = -\frac{1}{V_\mathrm{m}}\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p^2 V_\mathrm{m}} = \frac{V_\mathrm{m} - b}{p V_\mathrm{m}} = \frac{1}{p}\left(1 - \frac{b}{V_\mathrm{m}}\right) \quad [答] \tag{2}$$

ここで，式（1）よりRT/p＝$(V_\mathrm{m} - b)$を用いた。

一方，モル体積を圧力一定で温度で偏微分すると$(\partial V_\mathrm{m}/\partial T)_p = R/p$となるので，次式を得る。

$$\alpha = \frac{1}{V_\mathrm{m}}\left(\frac{\partial V_\mathrm{m}}{\partial T}\right)_p = \frac{R}{p V_\mathrm{m}} = \frac{V_\mathrm{m} - b}{T V_\mathrm{m}} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{b}{V_\mathrm{m}}\right) \quad [答] \tag{3}$$

理想気体では，$b = 0$となり，等温圧縮率κ_Tは圧力の逆数，定圧膨張率αは温度の逆数になる[答]。すなわち高圧ではκ_Tは小さく（圧縮しにくく）なり，高温ではαは小さく（膨張しにくく）なる。一方，分子の大きさをbとすると，式(2)および式(3)に見られるように，それぞれb/V_mだけ小さくなる。その寄与はV_mの小さな領域でより大きくなり，また分子サイズbが大きい程著しくなる。

4-B4

表 2-1 の臨界定数を用いて, 窒素（1）と二酸化炭素（2）のファン・デル・ワールス定数aおよび bを式 4−7 および式$4-8$で計算する。

$$a_{11} = 27 \times (8.314 \times 190.4)^2/(64 \times 4.60 \times 10^6) = 0.230\mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$$

$$a_{22} = 27 \times (8.314 \times 369.8)^2/(64 \times 4.25 \times 10^6) = 0.938\mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$$

$$b_1 = 8.314 \times 190.4/(8 \times 4.60 \times 10^6) = 4.30 \times 10^{-5}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

$$b_2 = 8.314 \times 369.8/(8 \times 4.25 \times 10^6) = 9.04 \times 10^{-5}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

次に，混合物のパラメータa，bを式 $4-20$ と式 $4-21$ で計算するが，異種分子間のパラメータa_{12}は式 $4-22$ で計算される。

$$a_{12} = \sqrt{0.230 \times 0.938} = 0.464\ \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$$

以上のパラメータを用いて，混合物のパラメータを題意の組成で計算することができる。

$$a = (0.500)^2 \times 0.230 + 2 \times 0.500 \times 0.500 \times 0.464 + (0.500)^2 \times 0.938$$
$$= 0.524\ \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$$

$$b = 0.500 \times 4.30 \times 10^{-5} + 0.500 \times 9.04 \times 10^{-5} = 6.67 \times 10^{-5}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$$

これより例題 4-2 で示した 3 次式を求めると，次式となる。

$${V_\mathrm{m}}^3 - 6.29 \times 10^{-4}{V_\mathrm{m}}^2 + 1.03 \times 10^{-7}V_\mathrm{m} - 6.89 \times 10^{-12} = 0$$

以上，ファン・デル・ワールス式を試行法で解くと，次のようになる。

$$V_\mathrm{m} = 4.25 \times 10^{-4}\mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}} \quad ［答］$$

一方，対応状態原理では表 2-1 を用いて，仮臨界値を式 $4-27$ および式 $4-28$より計算する。

$$p_\mathrm{c}' = 4.60 \times 10^6 \times 0.500 + 4.25 \times 10^6 \times 0.500 = 4.42 \times 10^6\mathrm{Pa}$$

$$T_\mathrm{c}' = 190.4 \times 0.500 + 369.8 \times 0.500 = 280.1\mathrm{K}$$

この仮臨界値を用いてT_{r}とp_{r}を求め，図 $4-7$ よりZ値を読み取る。

$T_{\mathrm{r}} = 343/280.1 = 1.22$，$p_{\mathrm{r}} = 5.07/4.42 = 1.15$，$Z = 0.79$より

$V_{\mathrm{m}} = ZR\,T/p = 0.79 \times 8.314 \times 343/5.07 \times 10^{6} = 4.4410^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$

一方，理想気体として求めると，次の結果を得る。

$$V_{\mathrm{m}} = 8.314 \times \frac{343}{5.07 \times 10^{6}} = 5.62 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$ ［答］

実測値$4.44 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$と比較すると，対応状態原理は一致して良好である。ファン・デル・ワールス式も良好であり，理想気体とすると誤差が大きくなる。

4-B5

式$4-24$より混合物のビリアル係数を求めることができる。

$$B = (0.5)^{2} \times (-2.86 \times 10^{-5}) + 2 \times 0.5 \times 0.5 \times (-9.96 \times 10^{-5}) + (0.5)^{2} \times (-2.92 \times 10^{-4})$$
$$= -1.30 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$

$$Z = 1 + \frac{Bp}{RT} = 1 + \frac{-1.30 \times 10^{-4} \times 5.07 \times 10^{6}}{8.314 \times 343} = 0.769$$

$$V_{\mathrm{m}} = \frac{0.769 \times 8.314 \times 343}{5.07 \times 10^{6}} = 4.33 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$$ [答]

実測値 $4.44 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$と比較するとビリアル状態方程式の適用は良好である。演習問題 4-B4 の結果より，ファン・デル・ワールス式：$4.25 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$，対応状態原理：$4.44 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$と比較すると，対応状態原理が最も良好で，ビリアル状態方程式とファン・デル・ワールス式は同程度に良好に計算できるが，理想気体の状態方程式($5.62 \times 10^{-4}\mathrm{m}^{3} \cdot \mathrm{mol}^{-1}$)は誤差が大きいことが示される。