

## ファン・デル・ワールスの補正式（実在気体と理想気体）

実際に体積  $V$  の容器に  $1 \text{ mol}$  の気体を閉じ込め、温度を一定値  $T$  に保ち、容器内の圧力  $P$  を測定し（正確には、気体を体積  $V$  に閉じ込めるのに必要な圧力を求める）、 $PV/RT$  を計算すると、 $1 \text{ mol}$  ではない。すなわち、実在気体は、理想気体の状態方程式  $PV = nRT$  に従わない。

気体を体積  $V$  の容器中に入れると、分子が自由に動く体積は、分子の体積が無視できる場合のみ、 $V$  に等しい。分子が無視できない大きさを持つと、その体積分（この体積を排除体積という）分子が動く際に利用できない。気体の分子  $1 \text{ mol}$  によって排除される体積を  $b$  で表すと、

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

が得られる。 $b$  は各気体に固有の値であり、 $b$  の値は、よい補正が得られるように実験で決められる。高圧下では、気体が圧縮されているため、気体分子自身の大きさの影響はより大きい。これが第 1 のファン・デル・ワールスの補正項である。

この式によると、実在気体においては、本来、 $P(V - b)/RT$  が 1 になるはずである。そのため、 $PV/RT$  を計算すると、1 より大きくなってしまいうケースがある。高圧下で  $PV/RT$  が 1 を超えるケースがあるのは、この理由による。

第 2 のファン・デル・ワールスの補正項は、分子が互いに引き合うという考えに基づく。1 つの分子がその近傍の分子に及ぼす引力は、それらの分子を自分の方に引き込もうとする。すなわち、引力は気体を閉じ込めている圧力と共同して、分子が一緒になるように働く。この効果は気体の各分子の独立性を減少させるもので、圧力は小さくなる。

この効果は、その分子が影響を及ぼすことのできる近くにある分子の数に比例する。いま体積  $V$  の中に気体分子が  $n \text{ mol}$  あれば、単位体積当たりの分子のモル数は  $n/V$  である。任意の分子の近くにある分子数も、 $n/V$  に比例する。この近くにある分子のそれぞれも、その近傍分子を引きつける「任意の」分子として働く。以上から、これらの相互作用の結果、気体の相互に引き合う力の合計は  $(n/V)^2$  に比例する。比例定数を  $a$  で表すと、

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

と書ける（第 1 の補正項も導入してある）。

低圧下では、この第 2 補正項の影響が大きくなる。この式によると、実在気体では、 $\frac{(P + a/V^2)(V - b)}{RT}$  が 1 になるはずである。 $PV/RT$  を計算すると、1 より小さくなるケースがあるのは、この理由による。なお、高温では分子の運動自体が激しくなるので、引力の効果は小さくなる。

(a) 式を書き直すと、

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

と書ける。これをファン・デル・ワールスの式という。