高校化学 L01 第 73 講 理想気体と実在気体

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 理想気体モデルで無視している二つの要素を説明できる。
- 実在気体が低圧で理想気体に近づきやすい理由を説明できる。
- 高圧・低温で理想気体からのずれが大きくなりやすい理由を説明できる。
- 実在気体の圧力が理想気体の値より常に小さくなるわけではないことを説明できる。

1. 理想気体は何を理想化したモデルか

理想気体でも粒子は存在する

気体の状態方程式では、理想気体について次の関係を用いた。

$$PV = nRT$$

理想気体は、実際の気体粒子がもつ性質の一部を無視したモデルである。粒子は質量をもち、熱運動しながら容器の壁へ衝突して圧力を生じるものとして扱う。

理想気体モデルの二つの仮定

理想気体では、主に次の二つを無視する。

- **粒子自身が占める体積**
- **粒子どうしに働く引力**

「粒子の体積を無視する」とは、気体全体の体積を 0 とする意味ではない。粒子自身が占めるわずかな体積を無視し、気体は容器全体へ広がっていると考える。

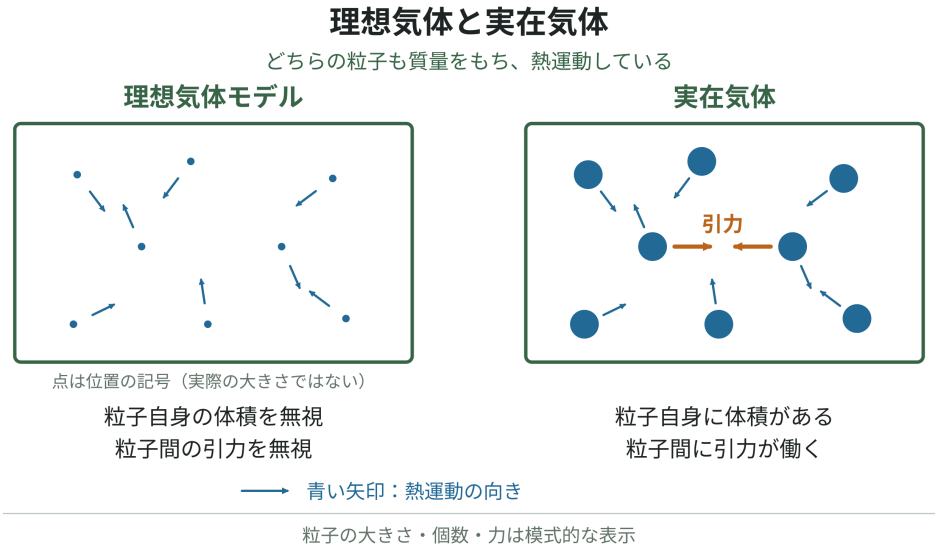


図 1　理想気体モデルと実在気体の粒子の扱い。

実在気体では無視できないことがある

実在気体の粒子には有限の大きさがあり、粒子間には引力が働く。条件によってこれらの影響が十分小さければ、実在気体を理想気体として近似できる。

理想気体の図で粒子を点として表しても、質量がないことや運動していないことを意味しない。点は粒子自身の占有体積を無視するモデル上の表現である。

2. 低圧では理想気体に近づきやすい

粒子どうしが離れると二つの影響が小さくなる

同じ物質量の同じ純粋な気体を同じ温度で比べると、圧力が十分低い状態では気体の体積が大きく、粒子どうしの平均的な距離も大きくなる。 このとき、容器全体の体積に対して粒子自身が占める体積の割合が小さくなる。また、粒子間の引力が気体全体の振る舞いへ与える影響も小さくなるため、理想気体として近似しやすくなる。

高圧では粒子自身の体積を無視しにくい

気体を強く圧縮すると粒子どうしの距離が小さくなり、容器内で粒子自身が占める体積を無視しにくくなる。

粒子そのものが圧縮によって大きくなるのではない。同じ大きさの粒子が、より小さい空間に集まることで、粒子自身の占有体積の割合が大きくなるのである。

3. 低温では分子間力の影響を無視しにくい

熱運動との比較で考える

同じ密度の実在気体を比較すると、温度が低いほど粒子の熱運動は穏やかになる。そのため、粒子間の引力の影響を熱運動に対して相対的に無視しにくくなる。

これは「低温になると同じ距離で働く分子間力そのものが必ず強くなる」という意味ではない。また、低温でも粒子の熱運動が完全に止まると考えてはいけない。

高温・低圧で近似しやすい

一般に、実在気体は**高温・低圧**ほど理想気体に近い振る舞いをしやすい。高温では熱運動に対する粒子間引力の影響が相対的に小さく、低圧では粒子自身の占有体積や粒子間相互作用の影響が小さくなるためである。

ただし、どの程度まで理想気体として近似できるかは気体の種類や条件によって異なる。一律の温度・圧力を境界として決めることはできない。

4. 実在気体の圧力は必ず小さくなるわけではない

分子間力が主に効く場合

同じ物質量 n、絶対温度 T、体積 V で比較すると、粒子間の引力が主に効く条件では、実在気体の粒子が壁へ及ぼす効果が理想気体より小さくなり、実在気体の圧力が理想気体の値より小さくなる傾向がある。

この違いは、理想気体では粒子間の引力を無視していることから生じる。

高密度では逆のずれも起こり得る

強く圧縮された高密度の状態では、粒子自身の占有体積を無視できなくなる。この影響が大きい条件では、実在気体の圧力が理想気体の値より大きくなることもある。

したがって、「実在気体の圧力は理想気体より必ず小さい」という一般化は正しくない。どちらの影響が目立つかは、気体の種類や温度・圧力によって変わる。

©ミライコーチング

気体である範囲で比較する

この講では、実在物質が気体の状態を保っている範囲で理想気体との違いを考える。冷却や圧縮によって液化した物質に、気体の状態方程式をそのまま適用してはいけない。

例題

例題 1

理想気体モデルについて、二人の生徒が次のように述べた。

1. 生徒 A は「理想気体では粒子の体積を無視するので、容器内の気体全体の体積も 0 であり、粒子には質量もない」と述べた。この説明の誤りを指摘し、正しく説明せよ。
2. 生徒 B は「十分高温なら実在気体の粒子間引力は完全に消えるので、どれほど高圧でも必ず厳密に $PV = nRT$ が成り立つ」と述べた。この説明の誤りを説明せよ。

解答・解説

1.
理想気体で無視するのは**粒子自身が占める体積**であり、気体全体が占める容器の体積ではない。気体は容器全体へ広がっており、その体積 V は状態方程式で扱う重要な量である。

また、理想気体の粒子にも質量があり、熱運動して壁へ衝突することで圧力を生じる。粒子を点として扱うことと、質量がないことは別である。

2.
高温では、粒子間引力の影響が熱運動に対して相対的に小さくなり、理想気体として近似しやすくなる。しかし、粒子間力そのものが完全に消えるわけではない。

さらに、高圧では粒子自身の占有体積などを無視しにくくなる。したがって、高温であることだけを理由に、どの圧力でも実在気体が厳密な理想気体になるとはいえない。

©ミライコーチング

例題 2

ある純粋な実在気体を、漏れのない可動ピストン容器に入れて同じ温度に保つ。状態 A の全体積を V とし、ピストンを動かして状態 B では全体積を $\frac{V}{2}$ とした。

気体の漏れ・化学変化・相変化はなく、粒子自身の大きさも変わらないものとする。各状態で温度と圧力は一様である。

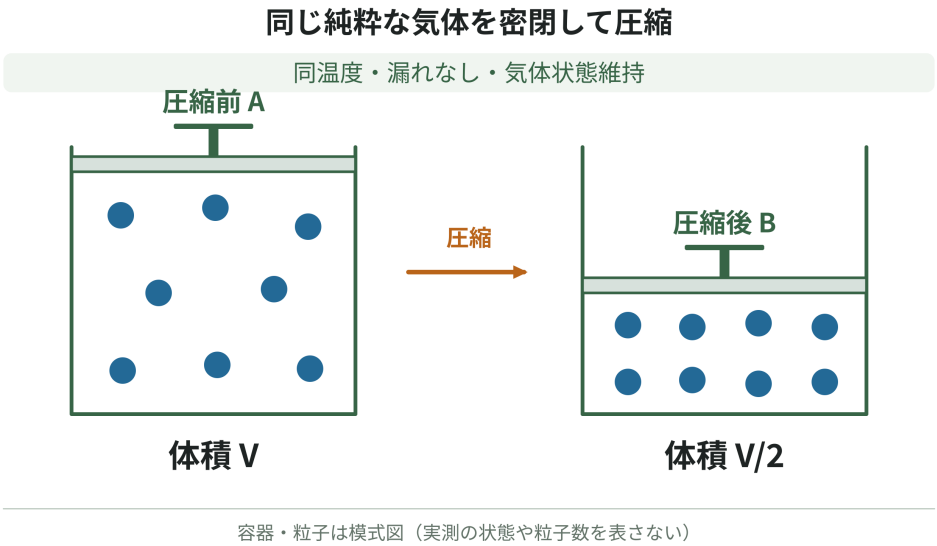


図 2　同じ温度で密閉気体を圧縮する二つの状態。

1. 状態 A から B へ圧縮したとき、粒子数と、粒子自身が占める体積の合計はどうなるか。また、その合計が容器全体の体積に占める割合はどうなるか答えよ。
2. この圧縮によって、粒子自身の体積を無視する理想気体近似が使いにくくなる理由を説明せよ。

解答・解説

1.

密閉容器で漏れがないため、**粒子数は変わらない**。また、粒子自身の大きさも変わらない条件なので、すべての粒子が占める体積の合計も変わらない。

一方、容器全体の体積は V から $\frac{V}{2}$ へ半分になる。同じ粒子占有体積を半分の全体積の中に入れるので、その割合は **2 倍**になる。

2.

圧縮しても粒子自身が大きくなるわけではない。容器の体積が小さくなったことで、全体積に対して粒子自身が占める体積の割合が大きくなる。

そのため、「粒子自身の体積は無視できる」という理想気体モデルの仮定が成り立ちにくくなる。圧縮によるずれの大きさは気体の種類や条件にも依存する。

演習問題

演習 1

同じ物質量の同じ純粋な実在気体を同じ絶対温度で比較する。どちらの状態も気体のままであり、化学変化は起こらない。

1. 低圧の状態と高圧の状態では、一般にどちらが理想気体として近似しやすいか答え、その理由を説明せよ。
2. 高圧で粒子自身の体積を無視しにくくなることについて、「圧力を高くすると粒子そのものが大きくなるからである」と説明するのが誤りである理由を述べよ。

演習 2

同じ純粋な実在気体について、粒子間距離を大きく変えない同程度の密度の状態を考える。どちらも気体の状態を保っているものとする。

1. 高温の状態と低温の状態では、一般にどちらで粒子間引力の影響を熱運動に対して無視しにくくなるか答え、その理由を説明せよ。
2.「低温では、同じ粒子間距離でも分子間力そのものが必ず強くなるから理想気体からずれる」と説明するのが適切でない理由を述べよ。

演習 3

同じ物質量 n、同じ絶対温度 T、同じ体積 V の理想気体と実在気体を比較する。実在気体は気体の状態を保っているものとする。

1.「実在気体の圧力は理想気体の圧力より必ず小さい」という説明が誤りである理由を述べよ。
2. 実在気体が理想気体からずれる主な二つの原因を答え、それぞれがどのような条件で無視しにくくなるか説明せよ。

演習 4

ある実在気体を理想気体として近似して状態方程式を使いたい。気体は化学変化や相変化を起こさない範囲で扱う。

1.

一般に高温・低圧の条件が理想気体近似に適している理由と、近似を使うときの注意を説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

一般には**低圧の状態**の方が理想気体として近似しやすい。 低圧では気体の体積が大きく粒子間距離が大きくなるため、全体積に対する粒子自身の占有体積の割合が小さくなる。また、粒子間引力が気体全体の振る舞いへ与える影響も小さくなる。

2.

圧力を高くしても、粒子自身が大きくなるわけではない。気体を圧縮すると同じ大きさの粒子がより小さい空間に入るため、粒子自身が占める体積の割合が大きくなる。

したがって、高圧で問題になるのは粒子の大きさそのものの増加ではなく、容器全体積に対する粒子占有体積の相対的な大きさである。

解答 2

1.

一般には**低温の状態**の方が、粒子間引力の影響を熱運動に対して無視しにくくなる。 温度が低くなると粒子の熱運動が穏やかになるため、粒子間引力の効果が相対的に目立ちやすくなるからである。

2.

低温になることだけを理由に、同じ粒子間距離で働く分子間力そのものが必ず大きくなるとはいえない。 ここで重要なのは、熱運動が穏やかになることで、もともと存在する粒子間引力の影響を**相対的に**無視しにくくなることである。

解答 3

1.

粒子間引力の影響が主に現れる条件では、実在気体の圧力は理想気体の値より小さくなる傾向がある。しかし、実在気体のずれには粒子自身の有限な体積も関係する。

強く圧縮された高密度の状態では粒子占有体積の影響が大きくなり、実在気体の圧力が理想気体の値より大きくなる場合もある。したがって、実在気体の圧力が必ず小さいとはいえない。

2.

主な原因は**粒子自身が有限の体積をもつこと**と、**粒子間に引力が働くこと**である。 粒子自身の体積は強く圧縮された高圧・高密度の状態で無視しにくくなる。粒子間引力は低温など、熱運動に対して引力の影響が相対的に大きくなる条件で無視しにくくなる。

©ミライコーチング

解答 4

1.

高温では粒子の熱運動が活発で、粒子間引力の影響が相対的に小さくなりやすい。低圧では粒子間距離が大きくなり、粒子自身の占有体積と粒子間引力の影響をどちらも無視しやすくなる。

そのため、一般には高温・低圧ほど理想気体近似を使いやすい。ただし、近似の良さは気体の種類や具体的な条件に依存し、液化などの相変化が起きた状態へ気体の状態方程式をそのまま適用してはいけない。

©ミライコーチング