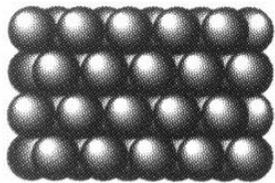


第五章 氣體

- 物質三態：固、液、氣態

固態



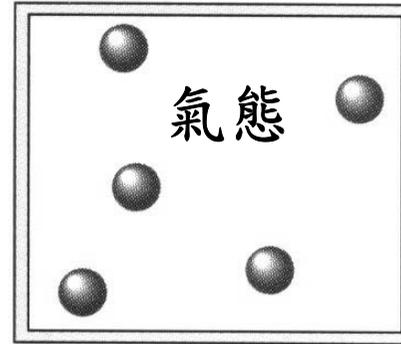
固定體積及形狀
粒子排列整齊
不能移動

液態



有固定體積
無固定形狀
粒子相距近
雜亂運動

氣態

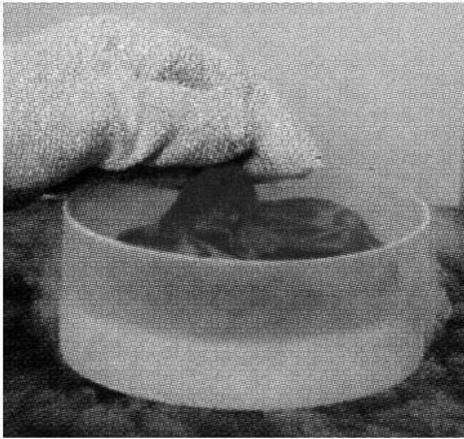


無固定體積及形狀
粒子相距極遠
移動快速

- 固、液態的物理性質與物質種類有關
- 氣體之行為可用簡單定律描述

常見之氣體行為

液態氮會使氣球變小



輪胎打氣胎壓會增加



熱氣球會升空

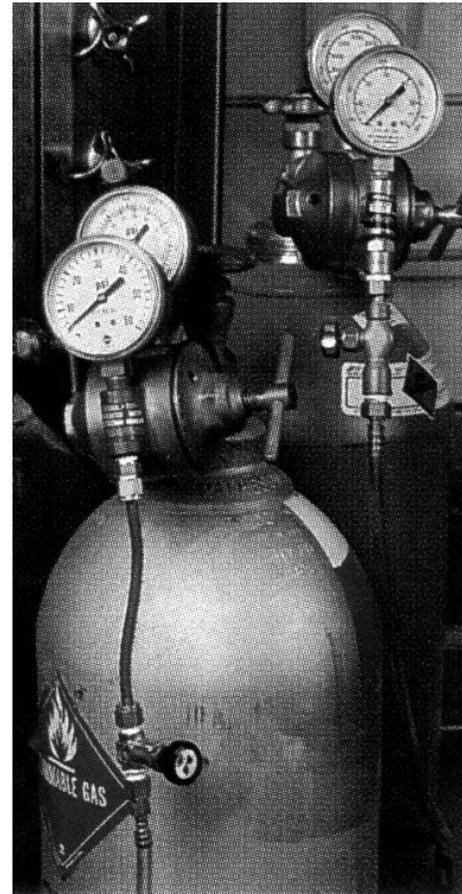


- 氣體定律：描述壓力、體積、溫度和莫耳數間的關係
- 介紹氣體之性質、定律、模型及真實氣體

氣體的性質

- 易壓縮
- 密度低
- 無固定體積及形狀
- 可充滿整個容器
- 易流動、擴散迅速
- 易均勻混合

高壓氣體

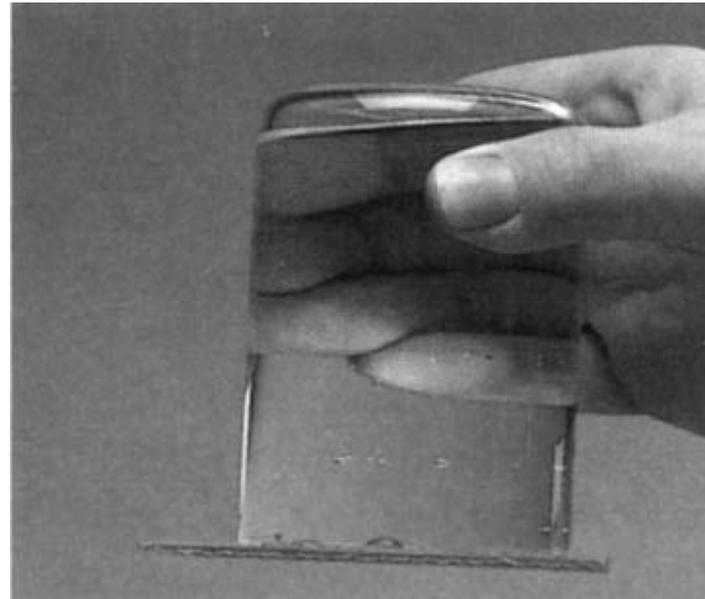


大氣的壓力

抽氣會使罐子凹陷

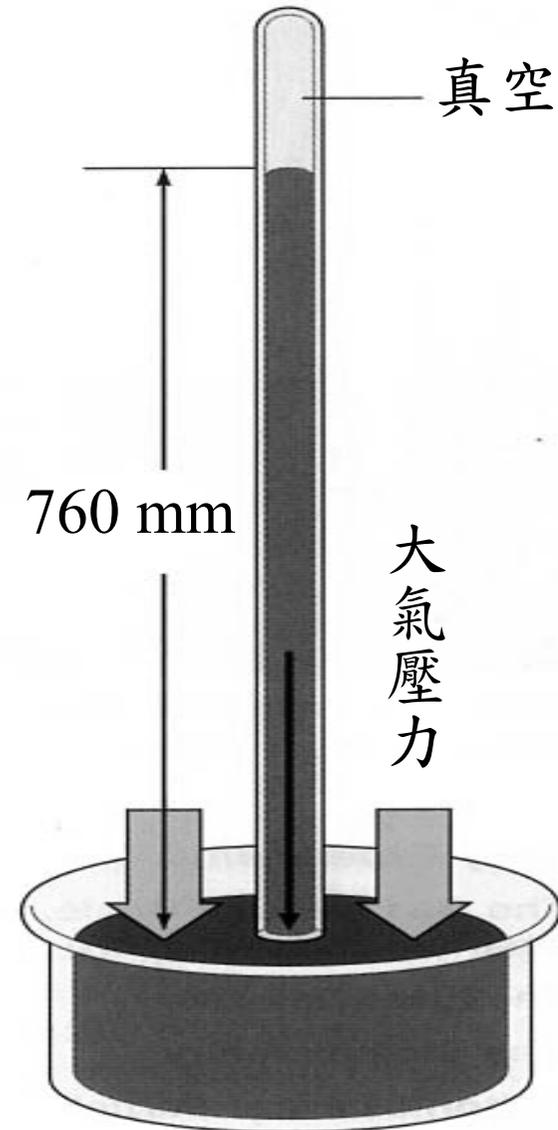


將玻璃片蓋住裝滿水之玻璃杯再倒置，玻璃片不會掉落



測大氣壓力

- 氣壓計：測大氣壓力
- 托里切利 (Torricelli) 發明氣壓計 (1643)
- 裝滿水銀之長玻璃管倒插入水銀槽
- 大氣壓力可支撐760毫米汞柱的高度

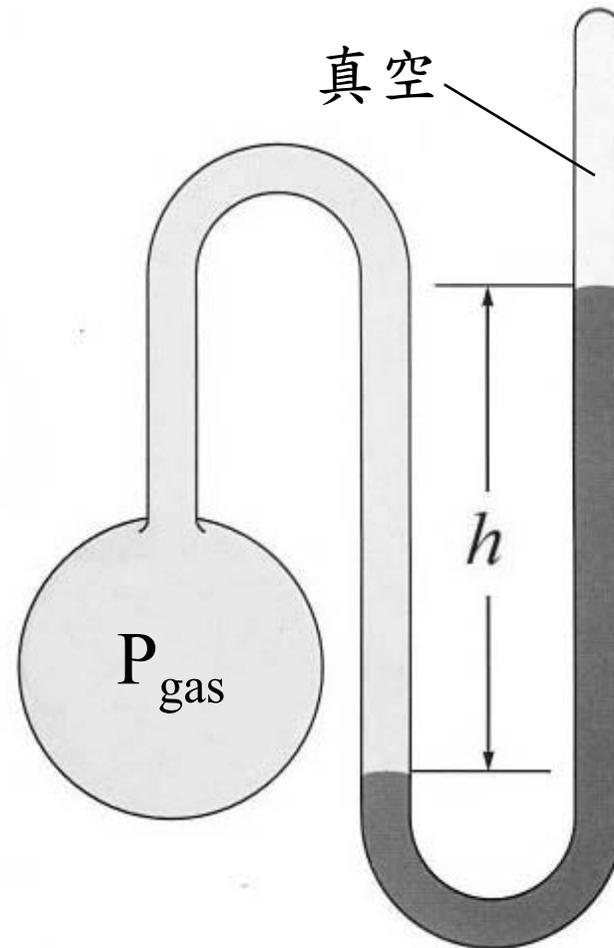


壓力的定義及單位

- 壓力 = 力/面積 $P = F/A$
- 壓力的單位：
帕 (Pa) = 牛頓/平方公尺
- 氣壓的單位：
標準大氣壓 (atm)、毫米汞柱 (mm Hg) 或 torr 、
psi (= 磅/平方英吋)
- $1 \text{ atm} = 760 \text{ torr} = 101,325 \text{ Pa} = 14.7 \text{ psi}$
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

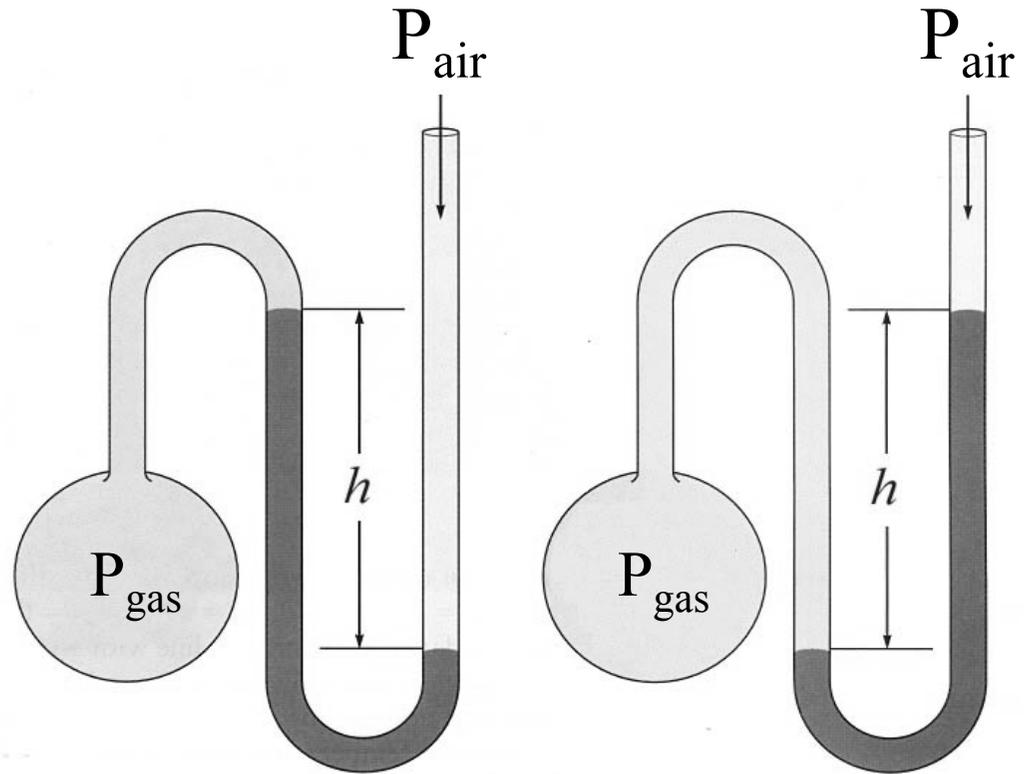
壓力計(閉口式)

- U型管一端封閉，上方真空
- 另一端連接待測氣體
- 兩端水銀柱高度差即為氣體之壓力： $P_{\text{gas}} = h$
- 適於測較小的壓力



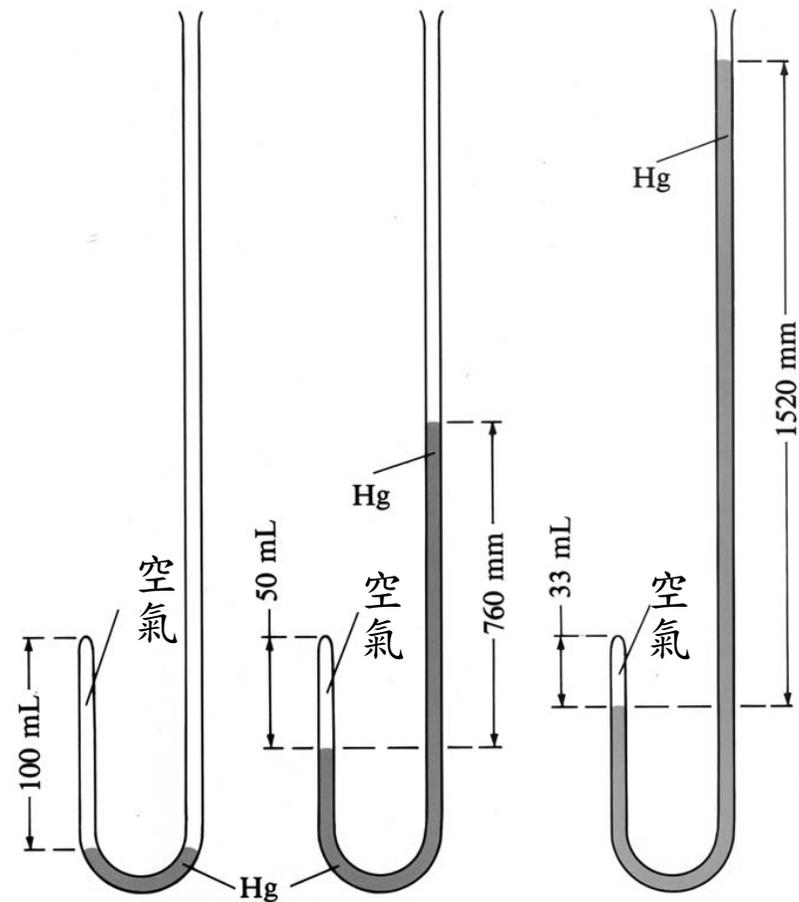
壓力計(開口式)

- 一端開口 (P_{air})
- 另一端連接待測氣體
- 左： $P_{\text{gas}} = P_{\text{air}} - h$
- 右： $P_{\text{gas}} = P_{\text{air}} + h$
- 測壓力 $\sim 1 \text{ atm}$



波以耳(Boyle)定律(1661)：體積與壓力成反比

- 將水銀倒入J-型管較長的一端，空氣被封在較短的管內
- 逐次將水銀倒入J-型管以改變壓力，體積也隨著改變
- 研究空氣之體積和壓力的關係
- 定溫、定量氣體



波以耳(Boyle)定律(1661)：體積與壓力成反比

波以耳當時所作實驗之數據

- 壓力增加，體積變小

- 壓力和體積乘積為定值

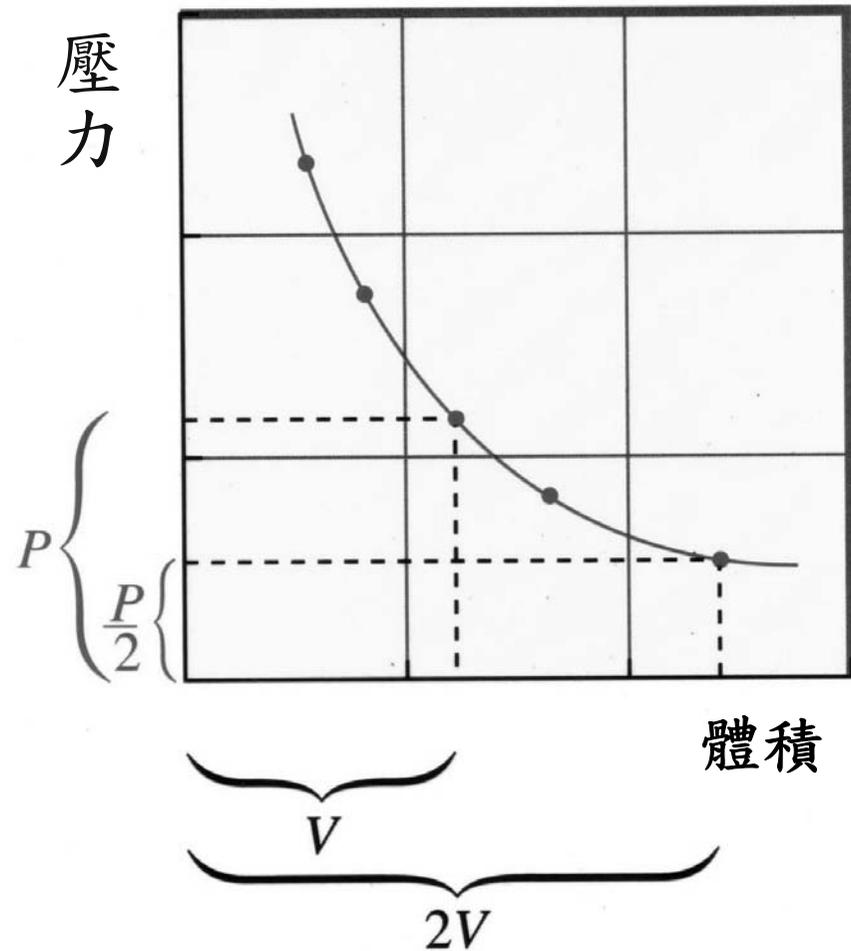
- $PV = k$

k 與溫度及莫耳數有關

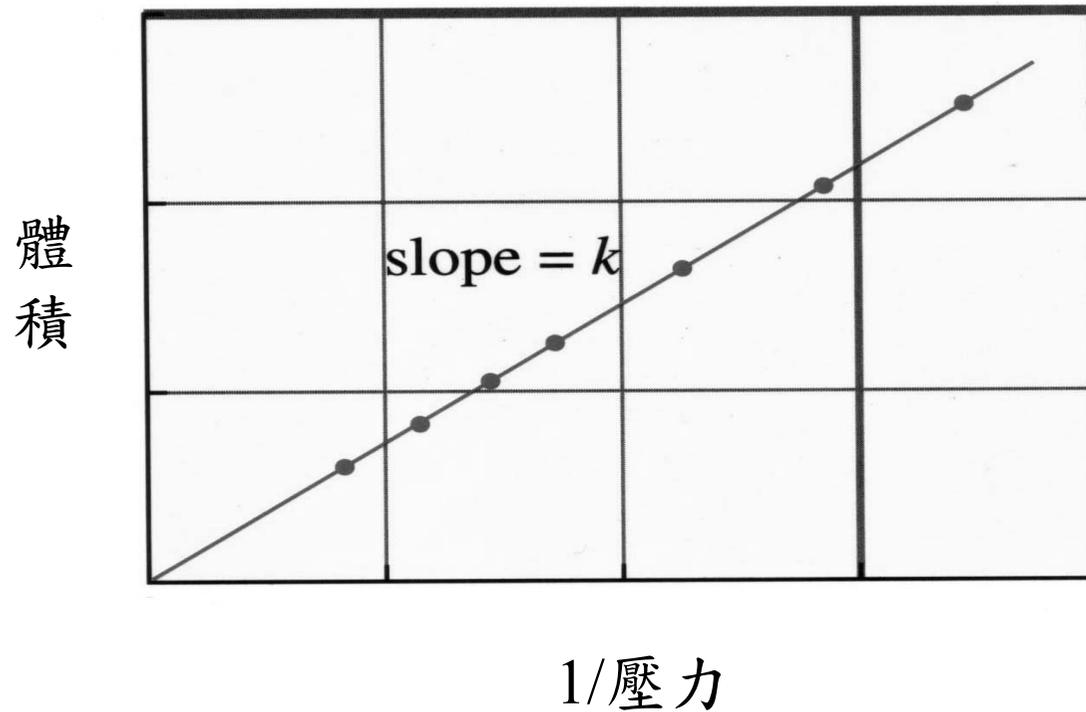
體積 (in ³)	壓力 (inHg)	壓力 × 體積 (inHg × in ²)
48.0	29.1	14.0×10^2
40.0	35.3	14.1×10^2
32.0	44.2	14.1×10^2
24.0	58.8	14.1×10^2
20.0	70.7	14.1×10^2
16.0	87.2	14.0×10^2
12.0	117.5	14.1×10^2

波以耳(Boyle)定律(1661)：體積與壓力成反比

- 壓力和體積之作圖為拋物線
- 體積： $V \rightarrow 2V$
壓力： $P \rightarrow P/2$
- 體積加倍，壓力減半
- 壓力與體積成反比



體積對(1/壓力)之作圖為直線

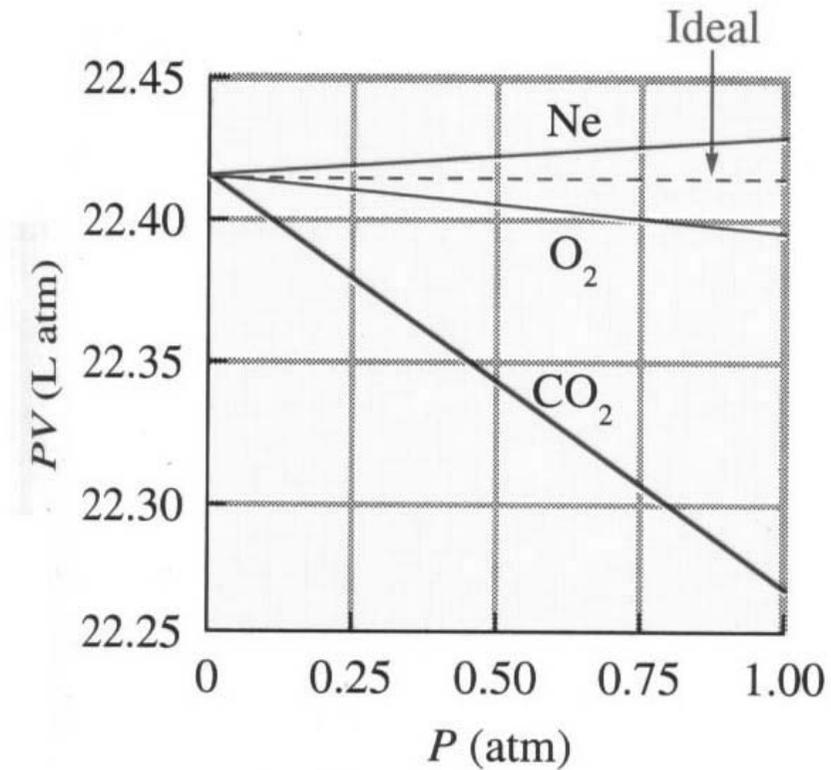


體積和 (1/壓力) 成正比

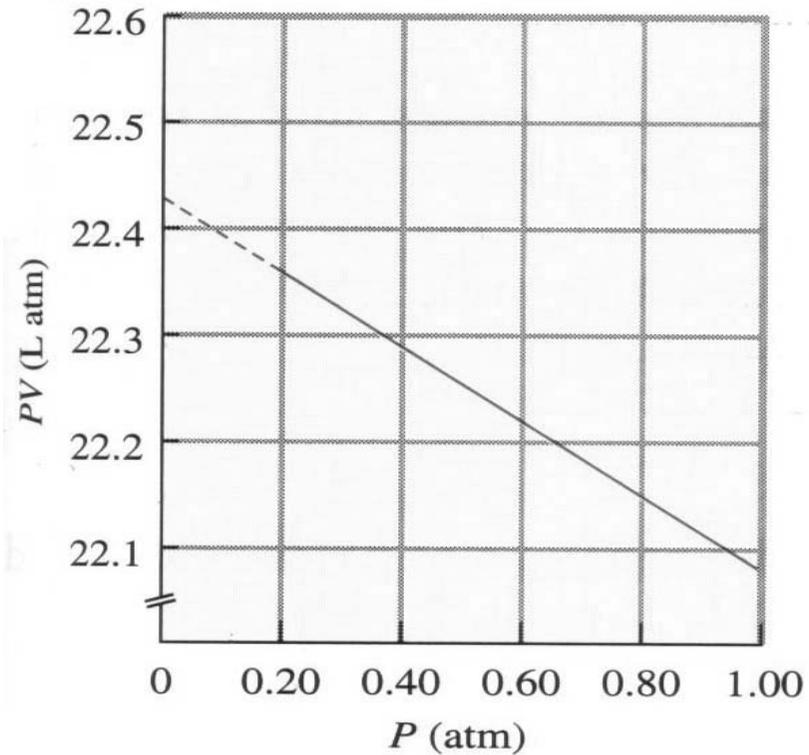
$$V = k/P$$

更精確的實驗顯示 PV 乘積並非定值

- 理想氣體是水平的直線
- 不同氣體偏離理想值之程度不同
 $\text{CO}_2 > \text{O}_2 > \text{Ne}$
- 偏離理想值之程度隨壓力而增加



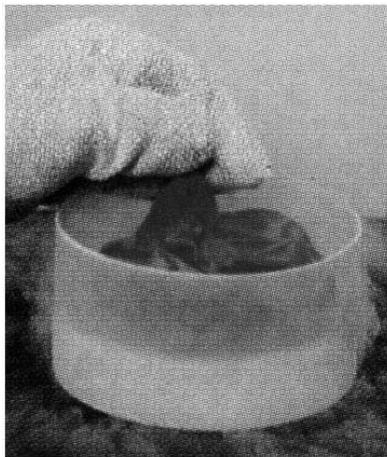
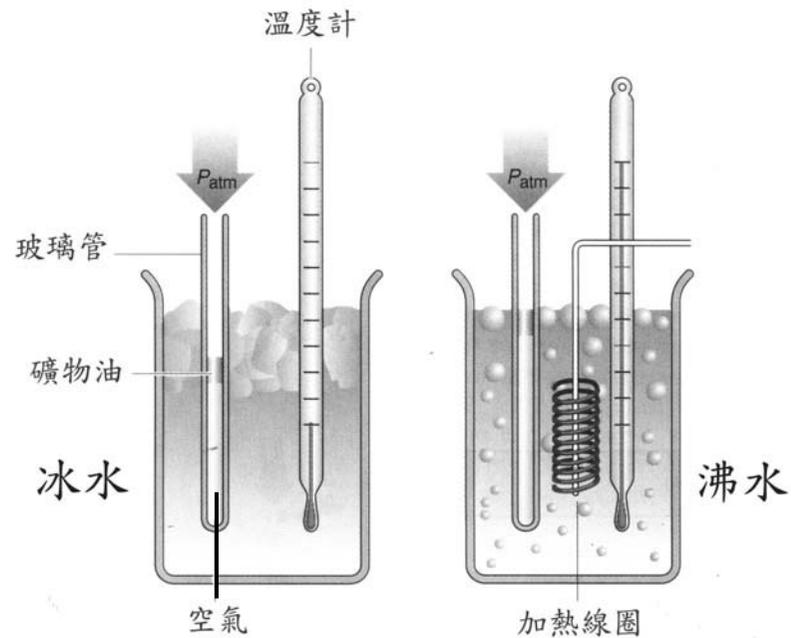
將PV對P作圖，外插至P = 0可得理想值



各種氣體外插都交於至同一點

查理 (Charles) 定律 (1787)：體積與溫度成正比

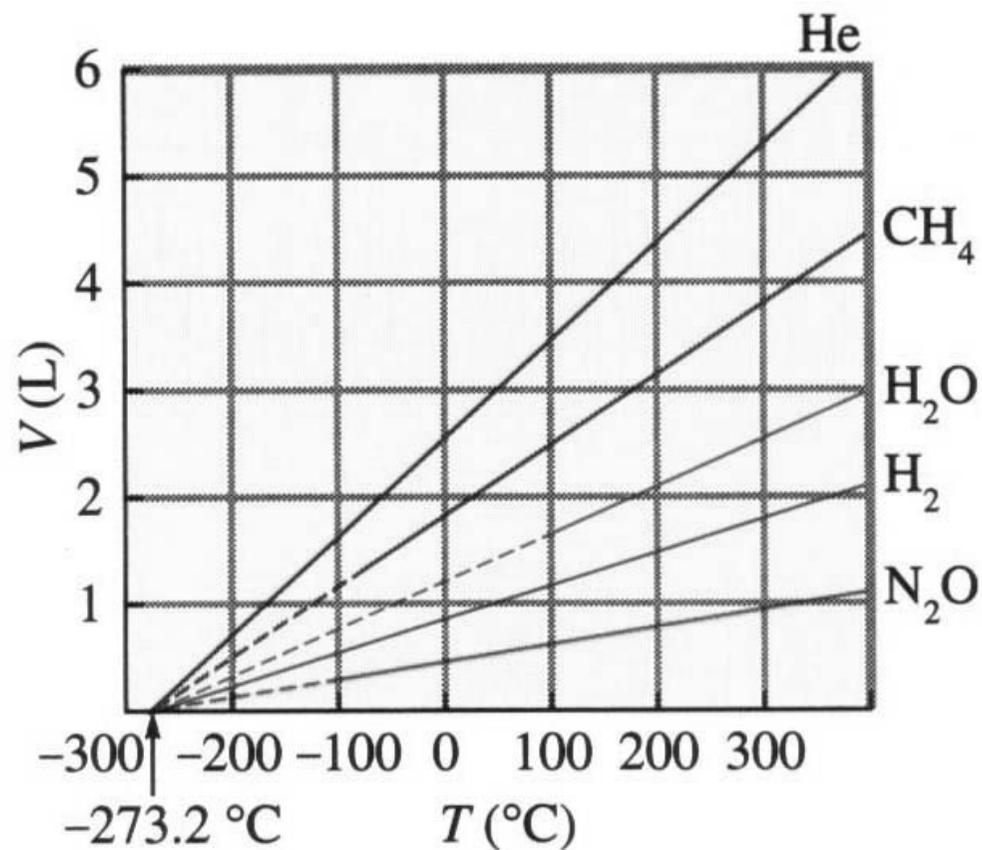
- 將空氣封在玻璃管內
- 上方承受固定大氣壓 P_{air}
- 定壓、定量氣體
- 分別置於冷水和熱水中
- 溫度較高，體積較大



溫度降低，體積縮小

查理 (Charles) 定律 (1787)：體積與溫度成正比

- 體積對攝氏溫度 ($^{\circ}\text{C}$) 作圖為直線
- 圖中各氣體的用量不同
用量愈多，斜率愈大
- 各種氣體外插都交於 -273.15°C
- 絕對零度： $0\text{ K} = -273.15^{\circ}\text{C}$
 - ♣ 絕對零度無法達到
 - ♣ 所有物質尚未達到 0 K
就已經變成液體或固體

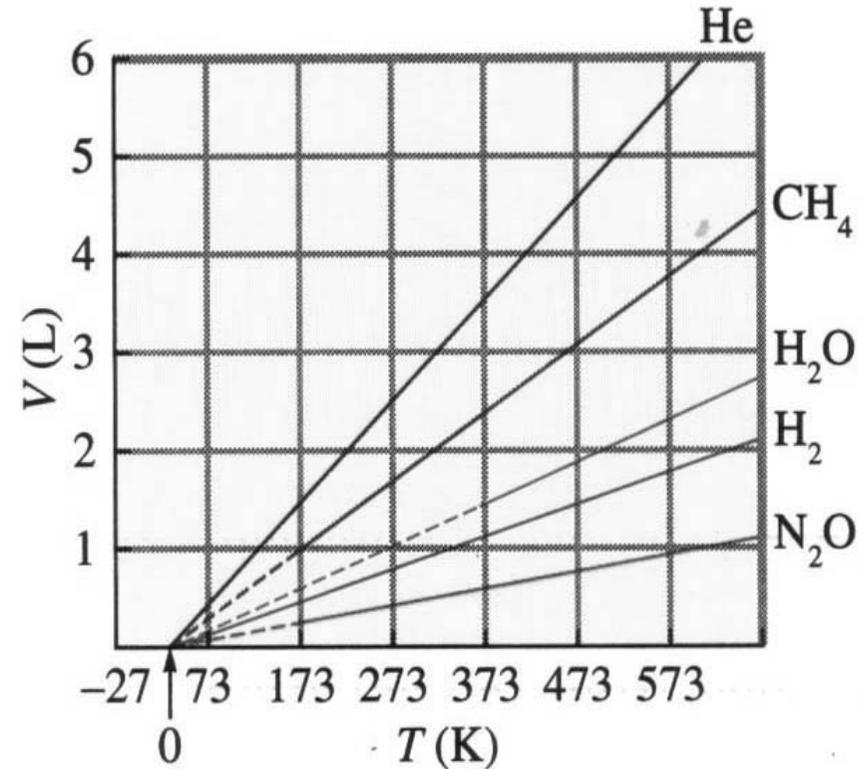


查理 (Charles) 定律 (1787)：體積與溫度成正比

- 凱氏(Kelvin) 溫標或絕對溫標 (K) (1848年)

$$T (\text{K}) = T (^\circ\text{C}) + 273.15$$

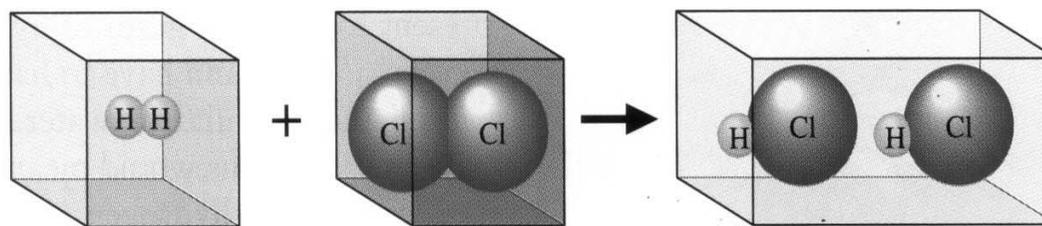
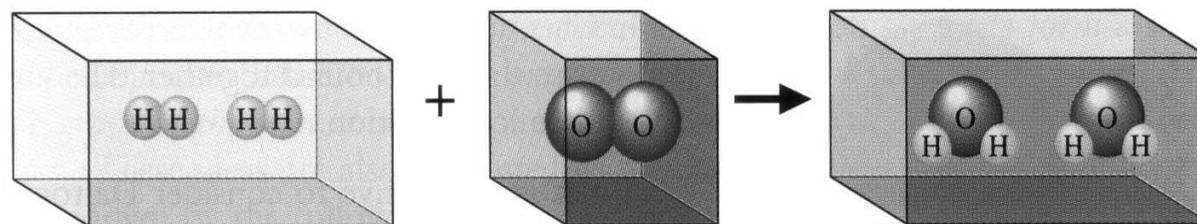
- 將體積和絕對溫標作圖
所有直線都通過原點
- 查理定律： $V = bT$
T 為絕對溫度，b 為常數



給呂薩克 (Gay-Lussac) 定律 (1809)

氣體反應物和產物體積成簡單整數比

- 2 體積 氫 + 1 體積 氧 → 2 體積 水蒸氣
- 1 體積 氫 + 1 體積 氯 → 2 體積 氯化氫



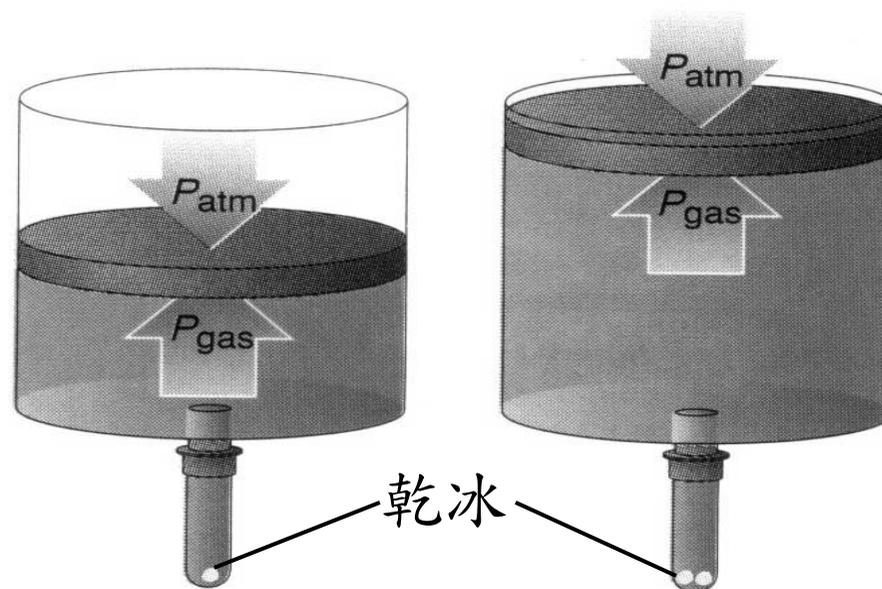
給呂薩克 (Gay-Lussac) 定律 (1809)

氣體反應物和產物體積成簡單整數比

- 給呂薩克定律的解釋
- 分子有一定組成、同體積含同數分子、反應為原子重新排列
- 亞佛加厥假說 (1811)：
同溫、同壓、同體積的氣體含有相同的分子數
- 亞佛加厥 (Avogadro) 定律：
體積與莫耳數成正比

氣體之體積與莫耳數成正比 (定溫、定壓)

- 右管乾冰之質量為左管之 2 倍
- 乾冰完全揮發後，右容器之體積為左容器之 2 倍
- $V = cn$ c 為常數



理想氣體方程式

- 理想氣體方程式： $PV = nRT$
- 結合波以耳、查理、和亞佛加厥定律

$$V = k/P ; V = bT ; V = a n \Rightarrow$$

$$V = R(nT/P) \quad R \text{ 為氣體常數}$$

$$R = 0.08206 \text{ L atm K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

理想氣體方程式

- 理想氣體：遵守狀態方程式 $PV = nRT$ 者
- 三個變數完全決定純物質之狀態
- 理想氣體是一種假想的物質
- 真實氣體在低壓、高溫下可趨近理想氣體
- 多數氣體在 1 atm 以下都很接近理想氣體

理想氣體之計算

- 固定 P 、 V 、 T 、 n 中之兩個變數：

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad n、T \text{ 固定}$$

$$V_1/T_1 = V_2/T_2 \quad n、P \text{ 固定}$$

$$P_1/T_1 = P_2/T_2 \quad n、V \text{ 固定}$$

- $P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2 \quad n \text{ 固定}$

- 莫耳體積： $V/n = RT/P = 22.414 \text{ L at STP}$

反應氣體之化學計量



完全分解15 克 CaCO_3 (分子量100)，生成 CO_2 (1 atm、 100°C) 之體積為：

利用 $PV = nRT$ $n = 15/100$

$$V = nRT/P = [(15/100) \times 0.08206 \times 373.15]/1 = 4.6 \text{ 升}$$

氣體分子量之測定

- 由定溫、定壓之氣體密度決定分子量

- $PV = nRT$

$$n = w/M \quad d = w/V$$

$$d = PM/RT \propto 1/T$$

- $M = (d/P)RT$

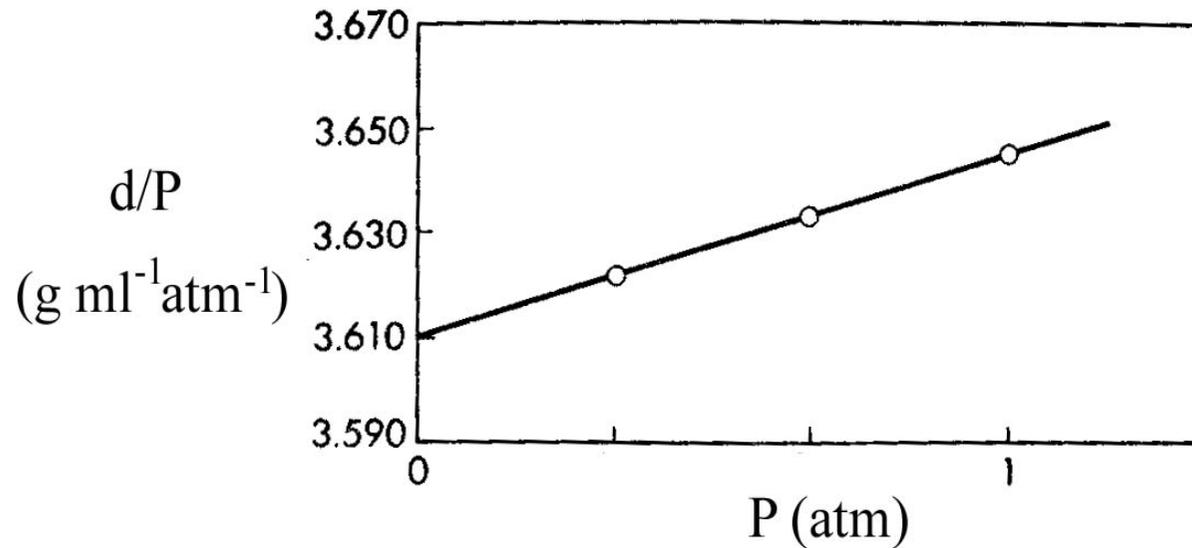
以 d/P 對 P 作圖

外插至 $P = 0$

可得符合理想氣體之 d/P 值



HBr (0°C) 之 d/P 對 P 作圖



外插至 $P = 0$: $d/P = 3.610 \text{ g L}^{-1} \text{ atm}^{-1}$

HBr 分子量 = $(d/P)RT =$

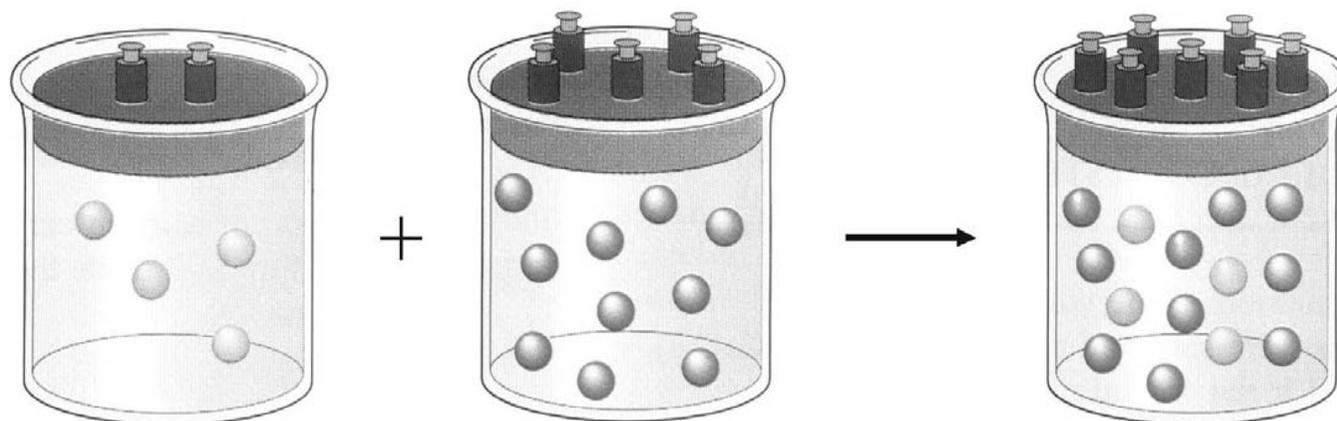
$$3.610 \times 0.08206 \times 273.15 = 80.92 \text{ g mol}^{-1}$$

道耳吞 (Dalton) 分壓定律 (1801)

混合氣體之總壓力為各氣體分壓之總和

$$P_{\text{total}} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots$$

- 壓力：2 單位 + 5 單位 = 7 單位



- 壓力和氣體分子總數有關，與氣體種類無關
- 分子所佔之體積及分子間之作用力應該不重要

道耳吞 (Dalton) 分壓定律 (1801)

- 如果各氣體都是理想氣體

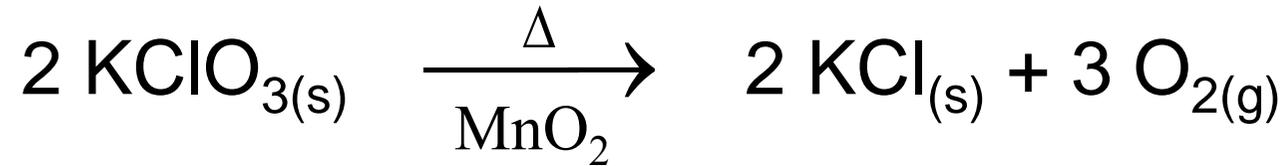
$$P_i = \frac{n_i RT}{V}$$

$$P_{total} = \sum_i P_i = \sum_i \left(\frac{n_i RT}{V} \right) = \frac{n_{total} RT}{V}$$

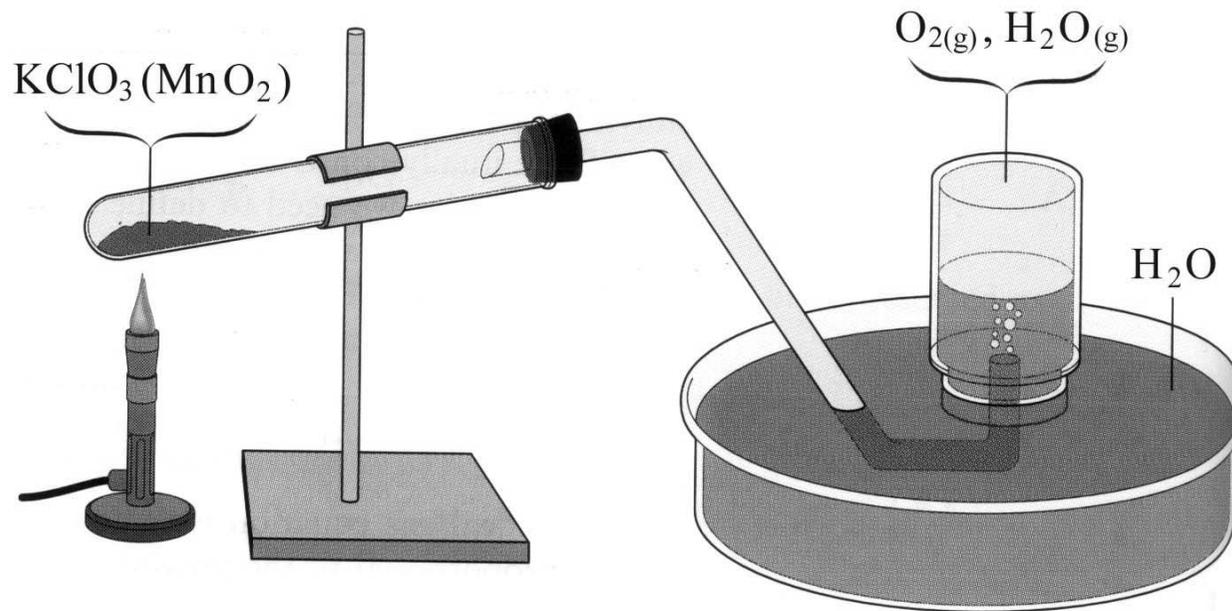
$$\frac{P_i}{P_{total}} = \frac{n_i}{n_{total}} = X_i \quad \text{莫耳分率}$$

$$P_i = X_i P_{total} \quad \text{分壓}$$

排水集氣法收集氣體



■ $P_{\text{atm}} = P(\text{O}_2) + P(\text{H}_2\text{O})$



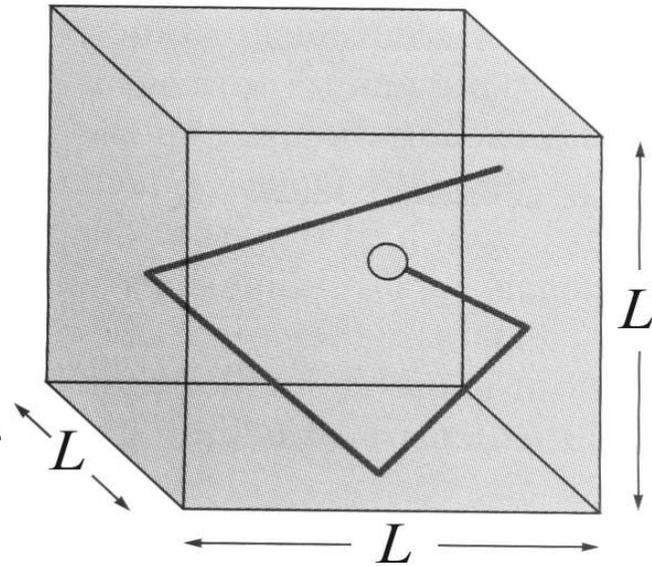
氣體動力論 (十九世紀末)

由 Clausius、Maxwell、Boltzmann 等人發展出來

- 氣體定律：描述及預測氣體之行為
測量定溫、定壓之氣體密度決定分子量
- 解釋氣體定律並預測未來實驗之結果
- 集合個別分子之行為以描述巨觀性質
- 無法證明模型絕對正確
- 任何模型都是近似的，有一定限制
- 簡單模型只能預測近似的行為

氣體動力論之基本假設：

1. 氣體由微小粒子所組成，粒子的大小遠小於粒子間的距離
2. 粒子以各種速度，往各方向不停地作直線運動
3. 粒子間之作用力可忽略
4. 碰撞為彈性（總動能不變）
5. 平均動能與絕對溫度成正比

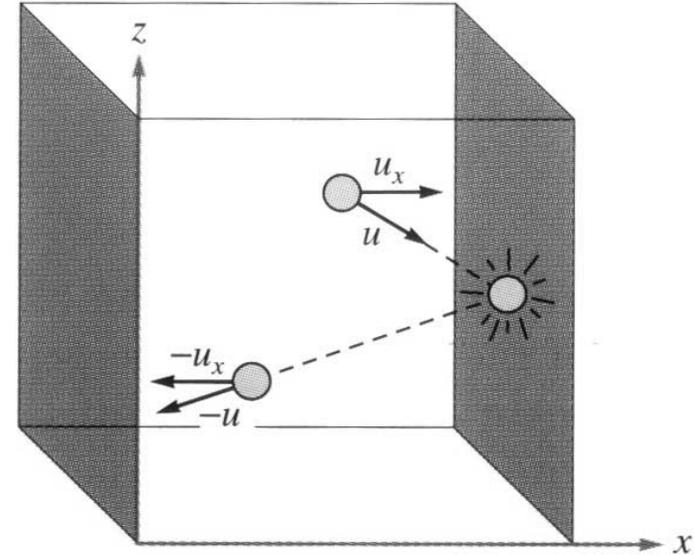


氣體動力論

- 驗證模型：預測與實驗結果吻合的程度
- 粒子不佔體積、粒子間沒有作用力
- 粒子撞擊器壁產生壓力
- 使用物理定律導出氣體的壓力
看是否符合理想氣體方程式？

粒子撞擊器壁

- x 方向之撞擊頻率 = u_x/L
- 每次撞擊之動量改變 = $-2 mu_x$
- 器壁之動量改變 = $2 mu_x$
- 力量 = 每秒之總動量變化
 $F_x = (2 mu_x) \times (u_x/L) = 2mu_x^2/L$
- 同理 $F_y = 2mu_y^2/L$ $F_z = 2mu_z^2/L$
- $F_{\text{total}} = F_x + F_y + F_z = 2mu^2/L$



邊長 L n 莫耳

質量 m 速度 u

$$u^2 = u_x^2 + u_y^2 + u_z^2$$

理想氣體方程式

以 $\overline{u^2}$ 代表“平均”分子 $F = \frac{2m\overline{u^2}}{L}$

壓力 = 平均受力 / 面積

$$\therefore P = \frac{F}{A} = \frac{2m\overline{u^2} / L}{6L^2} = \frac{m\overline{u^2}}{3V} \quad \text{單一平均分子}$$

$$\text{面積} = 6L^2, \quad \text{體積} = L^3$$

理想氣體方程式

總壓力 = 單一分子之壓力 x 分子總數

分子總數 = $n N_A$ N_A 為亞佛加厥數

$$P = nN_A \frac{\overline{mu^2}}{3V} = \frac{2}{3} \left[\frac{n(KE)_{avg}}{V} \right]$$

$$(KE)_{avg} = N_A \left(\frac{1}{2} \overline{mu^2} \right) \quad \text{平均動能/莫耳}$$

理想氣體方程式

$$\frac{PV}{n} = \frac{2}{3}(KE)_{avg} \propto T \quad \text{氣體動力論}$$

$$\frac{PV}{n} = RT \quad \text{理想氣體方程式}$$

$$\therefore (KE)_{avg} = \frac{3}{2}RT$$

溫度：氣體分子平均動能大小的指標

溫度高代表氣體分子移動較快

均方根速度 (root mean square velocity): u_{rms}

$$\overline{u^2} = \frac{\sum_{i=1}^N (u_i)^2}{N} \quad u_{rms} = \sqrt{\overline{u^2}}$$

$$(KE)_{avg} = N_A \left(\frac{1}{2} m \overline{u^2} \right) = \frac{3}{2} RT$$

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

- 平均動能對應之速率

氣體分子之速率分佈

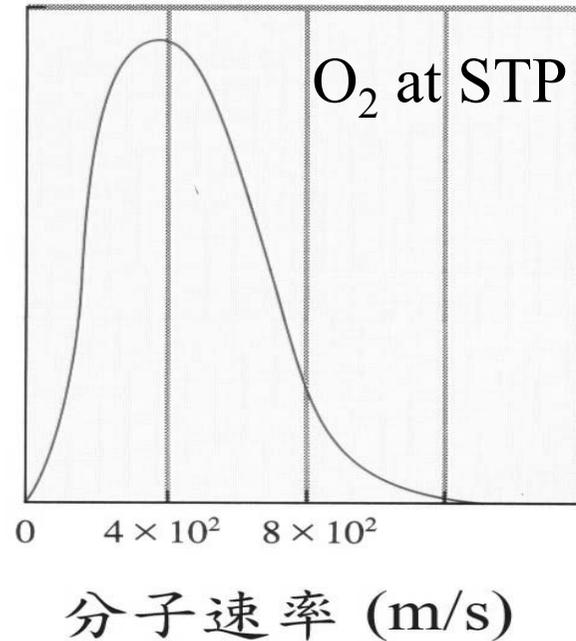
速率 u 之比例 = $f(u)$

$$f(u) = 4\pi u^2 \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-mu^2/2kT}$$

Maxwell 方程式

k : Boltzmann 常數

- 速率 400 m/s 附近之分子數最多 $f(u)$
- 具極大或極小速率之分子數急遽減少



氣體分子之速率分佈

機率最大之速率 (most probable speed) : u_{mp}

$$\frac{df(u)}{du} = 0 \quad \therefore u_{mp} = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

平均速率 : u_{avg}

$$u_{avg} = \int_0^{\infty} uf(u)du = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

均方根速率 : u_{rms}

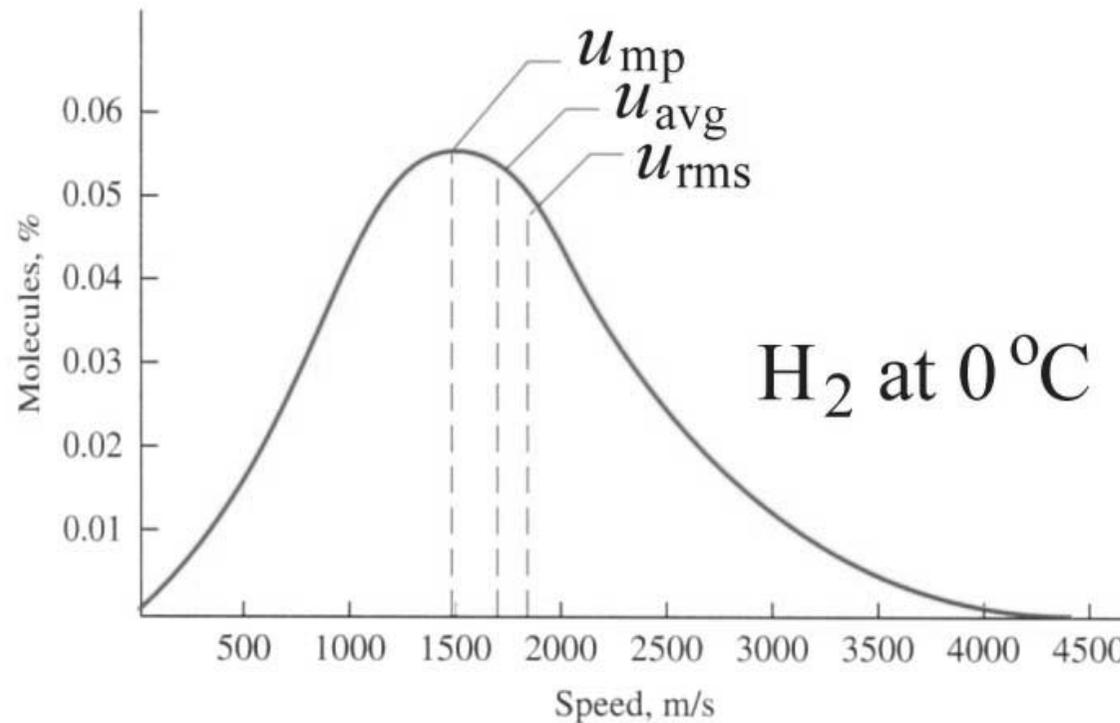
$$\overline{u^2} = \int_0^{\infty} u^2 f(u)du = \frac{3kT}{m} = \frac{3RT}{M} \quad \therefore u_{rms} = \sqrt{\overline{u^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

這三種速率都和 $\sqrt{\frac{T}{M}}$ 成正比

氣體分子之速率分佈

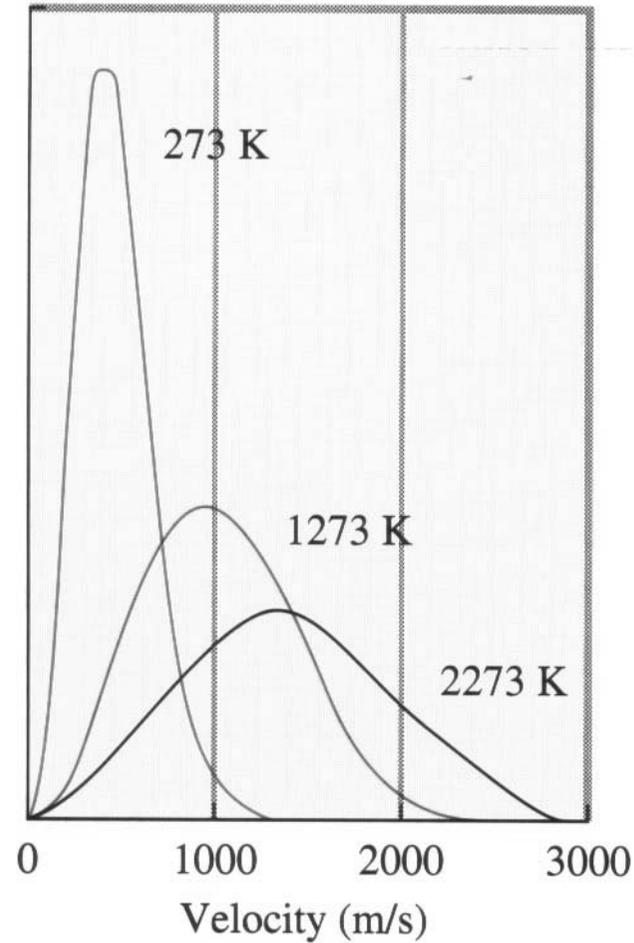
$$u_{\text{mp}} : u_{\text{avg}} : u_{\text{rms}} = \sqrt{2} : \sqrt{8/\pi} : \sqrt{3}$$

$$= 1.000 : 1.128 : 1.225$$



溫度和分子質量對速率分佈的影響

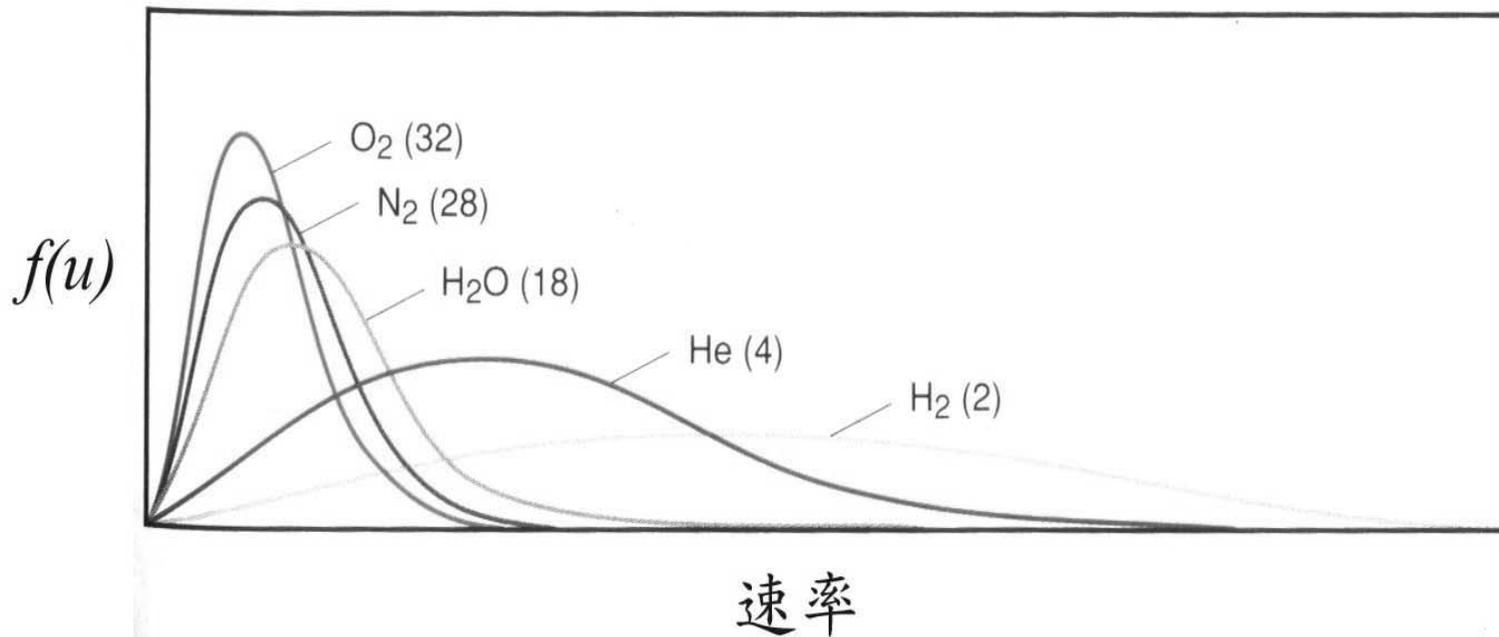
- 速率 $\propto \sqrt{T/M}$
- 速率和溫度平方根成正比
- 溫度愈高，高速率之分子數愈多



氣體分子之速率

- 速率 $\propto \sqrt{T/M}$

速率和分(原)子量平方根成反比

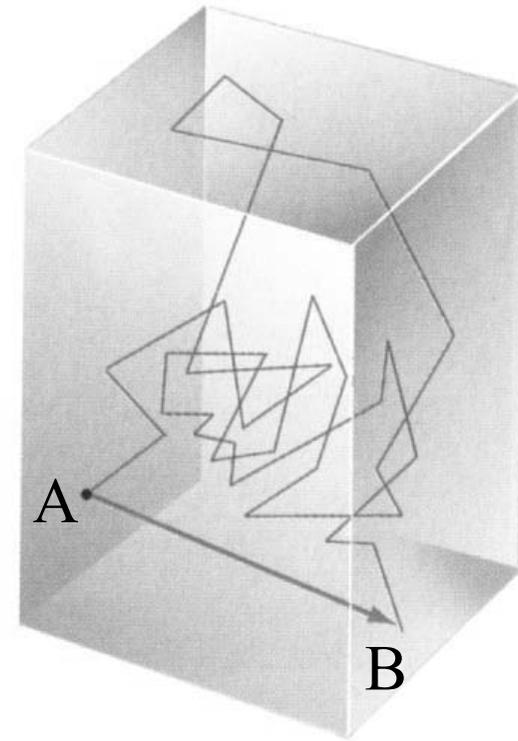


- 質量愈小，高速率之分子數愈多

擴散 (diffusion)

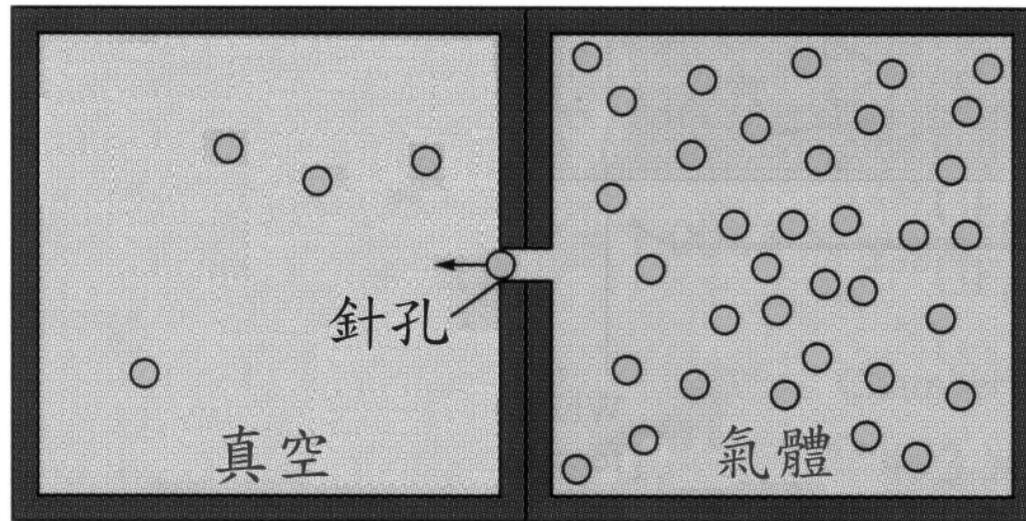
擴散：氣體分子之混合

- 香味(經空氣)傳送需要時間
- 分子經多次碰撞才從A 抵達B



逸散 (effusion)

逸散：氣體分子通過小孔進入一真空容器的過程



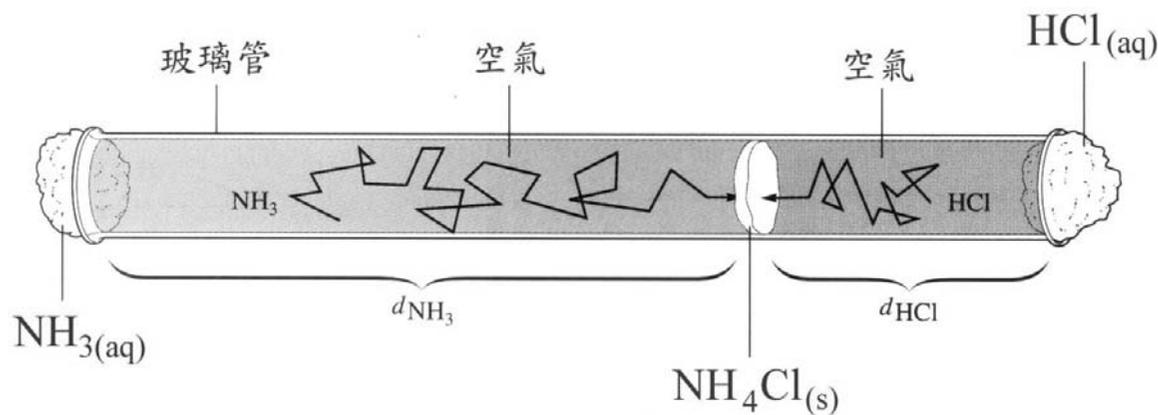
$$\text{擴散速率} \propto \text{平均速率} \propto \sqrt{1/M}$$

格雷姆 (Graham) 定律 (1832)

$$\text{擴散速率} \propto \frac{1}{\sqrt{d}} \propto \frac{1}{\sqrt{M}} \quad d \text{ 為密度}$$

$$\text{分子擴散之距離} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

氨(NH₃)和氯化氫(HCl)氣體之擴散



格雷姆 (Graham) 定律 (1832)

$$\text{分子擴散之距離} \propto \frac{1}{\sqrt{M}}$$

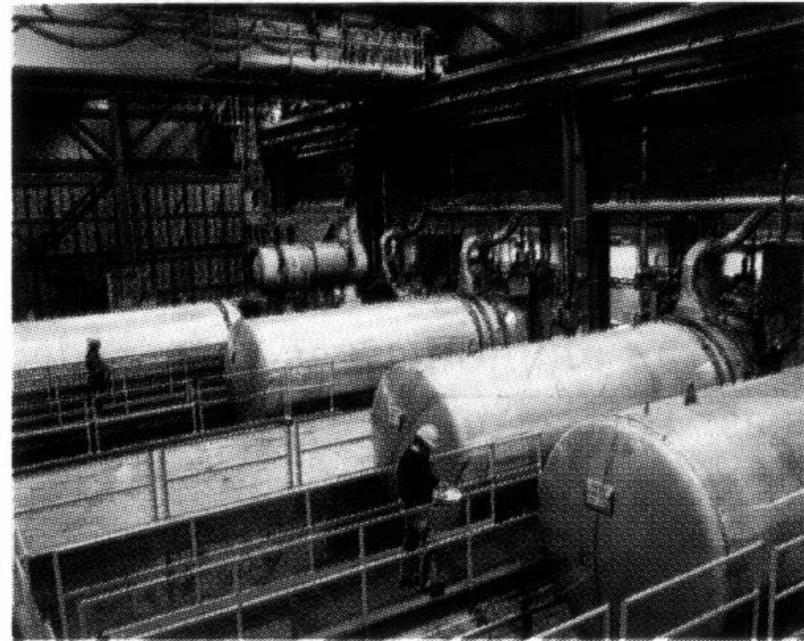
$$\frac{d(\text{NH}_3)}{d(\text{HCl})} = \sqrt{\frac{M(\text{HCl})}{M(\text{NH}_3)}} = \sqrt{\frac{36.5}{17}} = 1.5$$

- 實驗值 = 1.3 不是單純之擴散
- 氨分子較輕，速率較高；
和空氣分子碰撞次數較多；
受到的阻礙較大；擴散距離減少

分離鈾-235和鈾-238

$$\text{擴散速率} : \frac{{}^{235}\text{UF}_6}{{}^{238}\text{UF}_6} = \sqrt{\frac{352.05}{349.03}} = 1.0043$$

- 鈾礦：鈾-238 (99.3%)
鈾-235 (0.7%)
- 經多次逸散可使鈾-235
含量大增
- $(1.0043)^{350} = 4.5$

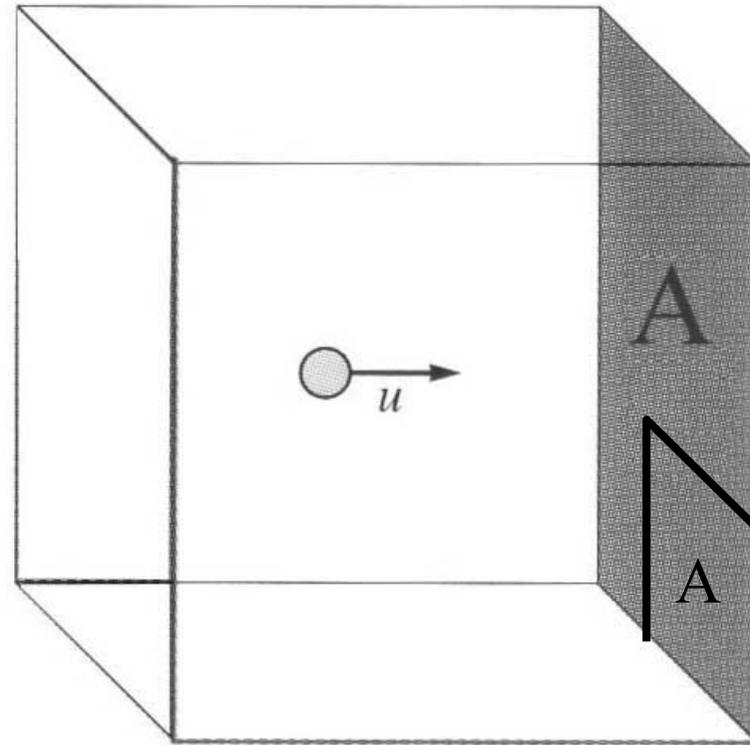


分子撞擊器壁之頻率

撞擊頻率 \propto 器壁面積 (A)

考慮分子撞擊在器壁上
兩個不同的面積

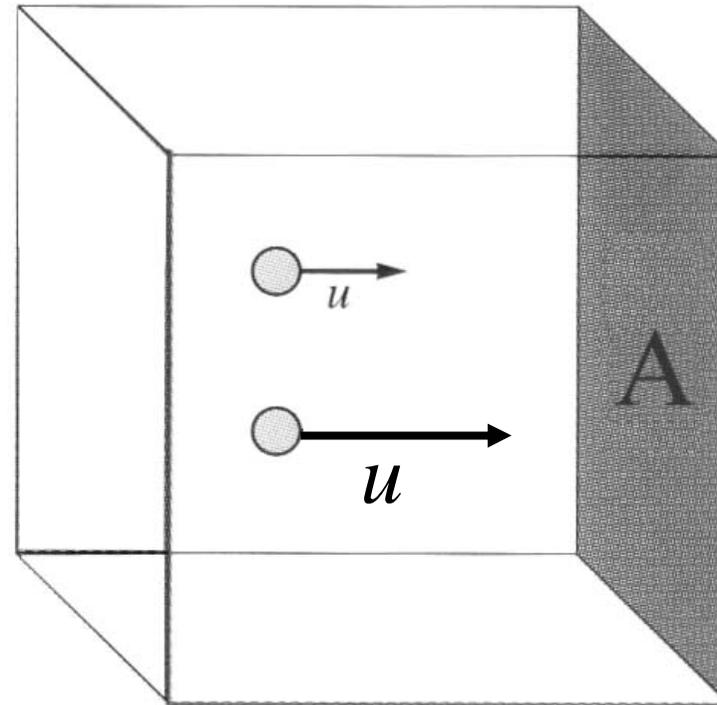
面積加倍，撞擊次數也加倍



撞擊頻率 \propto 平均速率 (u_{avg})

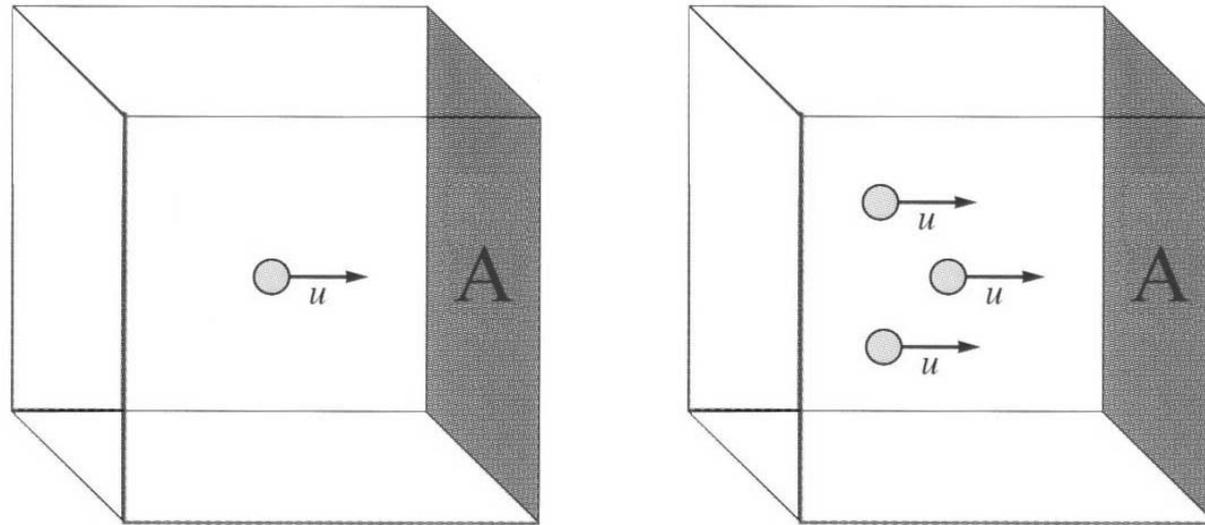
考慮兩個速度不同的分子
撞擊在器壁上的次數

速度加倍，撞擊次數也加倍



撞擊頻率 \propto 粒子濃度 (N/V)

考慮兩個含有不同分子數的容器(其餘條件相同)
濃度加倍，撞擊次數也加倍



分子撞擊頻率與截面積

$$\text{撞擊頻率} \propto (u_{\text{avg}}) \times A \times (N/V)$$

$$\text{撞擊頻率} = (u_{\text{avg}}/4) \times A \times (N/V) = \frac{AN}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

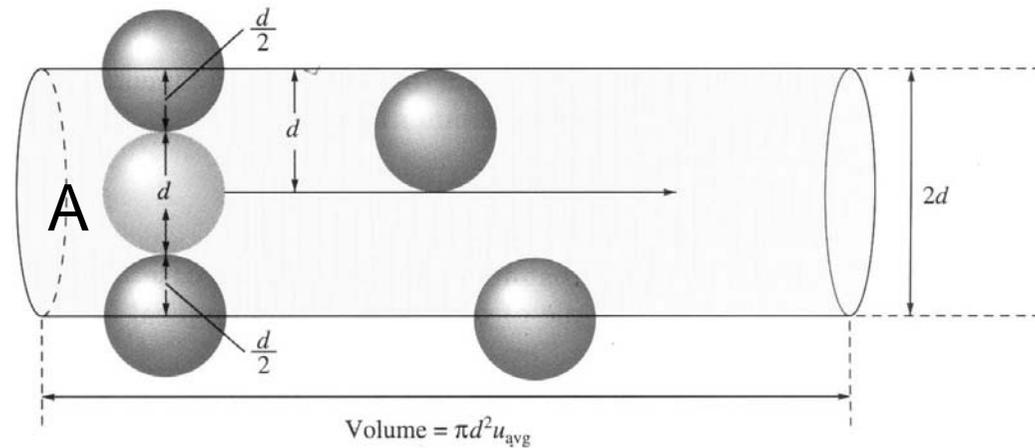
O₂ (1.00 atm & 27°C) 撞擊面積為1.0-cm² 之頻率：

$$A = 1.0 \times 10^{-4} \text{ m}^2 \quad n/V = P/RT = 0.0406 \text{ mol/L}$$

$$N/V = 2.44 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$$

$$Z = \frac{AN}{V} \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = 1.0 \times 10^{-4} \times 2.44 \times 10^{25} \times \sqrt{\frac{8.314 \times 300.15}{2 \times 3.1416 \times 32.0 \times 10^{-3}}} = 2.72 \times 10^{23} \text{ s}^{-1}$$

分子撞擊頻率



分子間之碰撞頻率： z

- 分子直徑 d ；濃度 N/V
- **A** 分子以平均速率 u_{avg} 向右移動；其他分子不動
- 位於半徑 d ，長度 u_{avg} 之圓柱體內之分子在1 秒內都會被 **A** 撞擊

分子撞擊頻率

■ A 分子的碰撞頻率 z = 圓柱體體積 \times 分子濃度

■ $z = \pi d^2 u_{avg} \times (N/V)$

■ 其他分子並非靜止，需以相對速度代替 u_{avg}

$$\overline{u_{rel}} = \sqrt{2} u_{avg} = 4 \sqrt{\frac{RT}{\pi M}}$$

■ $z = (\pi d^2 \overline{u_{rel}}) \times \left(\frac{N}{V}\right) = 4d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \left(\frac{N}{V}\right)$

■ 碰撞頻率與分子之截面積、相對速度和濃度成正比 53

平均自由路程(mean free path)

- 平均自由路程 (mean free path) : λ
- 分子不停地和其它分子發生碰撞
- 分子在兩次碰撞間平均所走的距離為 λ
- 分子每秒平均所走的距離 = u_{avg}
- 分子每秒的碰撞次數 = z

$$\lambda = \frac{u_{avg}}{z} = \frac{1}{\sqrt{2}(N/V)(\pi d^2)}$$

- 平均自由路程與分子之截面積及濃度成反比

總撞擊頻率

總碰撞頻率(兩種分子間)： Z_{12}

- 兩種分子之濃度： N_1/V ， N_2/V
- 每個分子-1 和所有分子-2 之碰撞頻率 = z_1

$$z_1 = (\pi d^2 \overline{u_{rel}}) \times \left(\frac{N_2}{V} \right) \quad d = (d_1 + d_2)/2$$

- 相對平均速度 = $\sqrt{\frac{8kT}{\pi\mu}}$ $1/\mu = 1/m_1 + 1/m_2$
- 同種分子： $\mu = m/2$ ； $u_{rel} = \sqrt{2} u_{avg}$
- 單位體積兩種分子之總碰撞頻率： Z_{12}

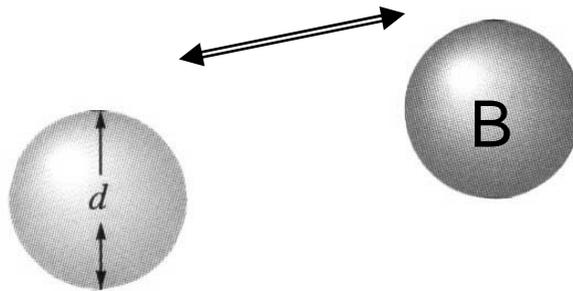
$$Z_{12} = z_1 \times \left(\frac{N_1}{V} \right) = d^2 \times \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}} \times \left(\frac{N_1 N_2}{V^2} \right)$$

同種分子之撞擊頻率

同種分子之碰撞頻率： Z

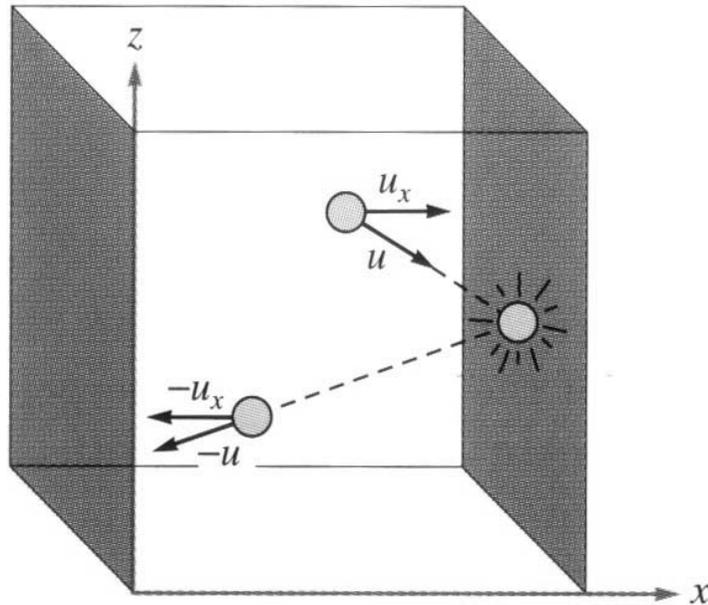
- $Z = (\text{單一分子碰撞頻率} \times \text{單位體積分子總數})/2$
- A-B 間之碰撞重覆計算，所以需除於 2

$$Z = \frac{1}{2} \times z_A \times \left(\frac{N}{V}\right) = 2d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \left(\frac{N}{V}\right)^2$$



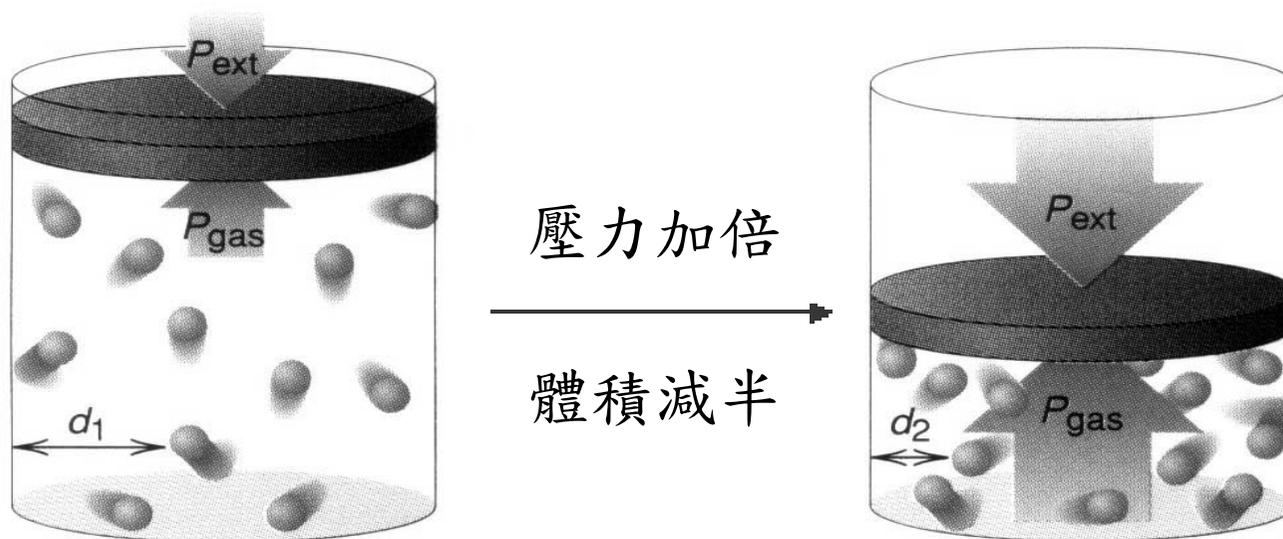
氣體之行為

- 利用氣體動力論解釋氣體之行為(定律)
- 壓力的解釋：
快速移動之氣體粒子撞擊器壁產生壓力



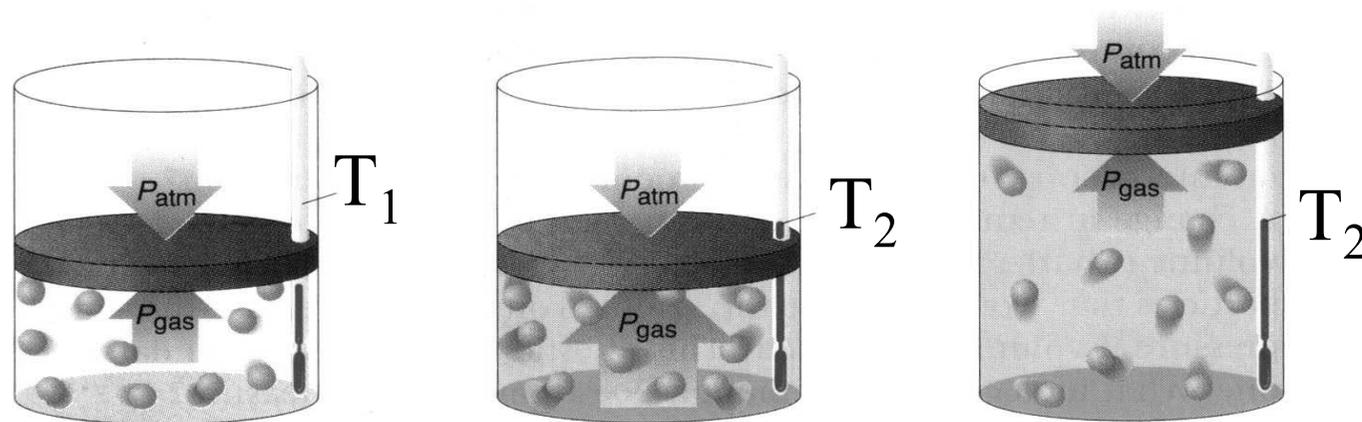
波以耳定律：壓力與體積成反比 (定溫、定量氣體)

- 氣體動力論：氣體之壓力與碰撞頻率成正比
- 體積減半，濃度加倍，碰撞頻率加倍，壓力加倍。



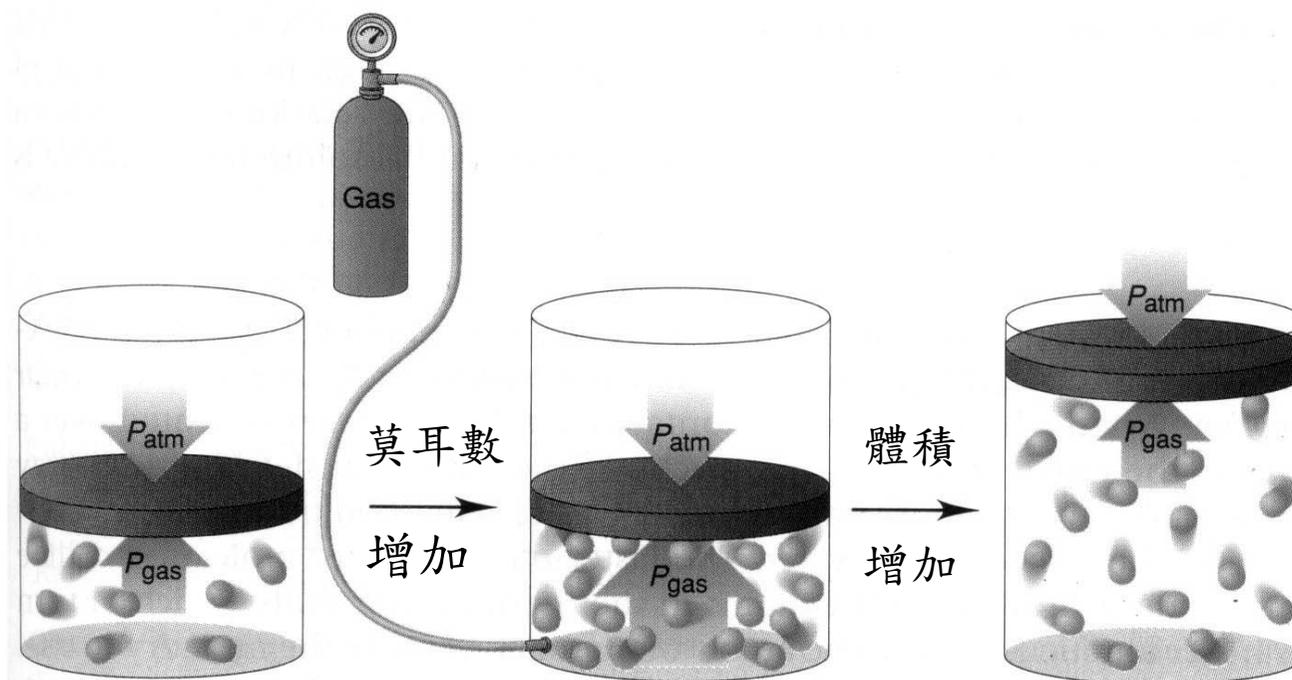
查理定律：體積與溫度成正比 (定壓、定量氣體)

- 氣體壓力與碰撞頻率及撞擊力成正比
- 溫度增加，粒子平均動能(速率)增加，碰撞頻率及撞擊力增加，壓力增加。
- 要維持定壓，體積需增加；碰撞頻率下降以抵消撞擊力之增加



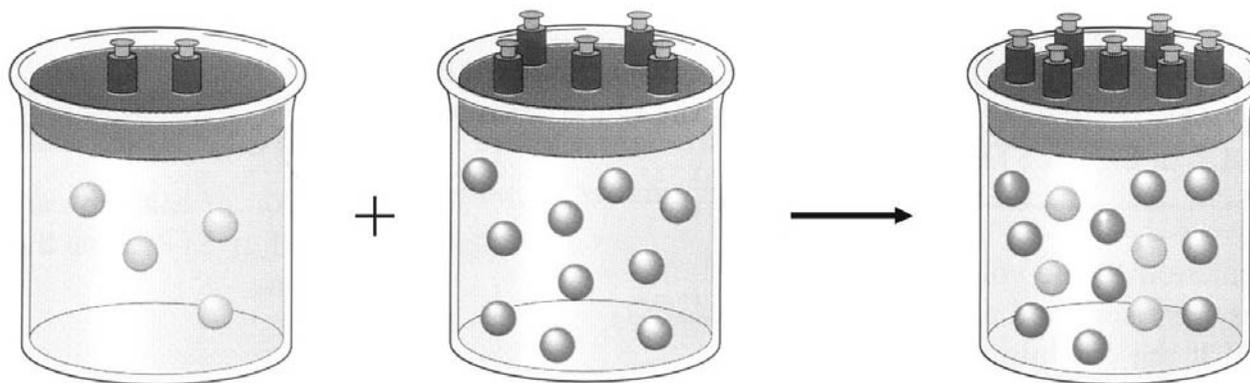
亞佛加厥定律：體積與莫耳數成正比（同溫、同壓）

- 粒子數目增加，碰撞頻率增加，壓力增加。
- 要維持定壓，體積需增加，使碰撞頻率降至原來的值



道耳吞定律：總壓力為各分壓之和(同溫、同體積)

- 粒子間距離極大
- 各成份粒子撞擊器壁的頻率與其單獨存在時相同
- 總壓力為各分壓之和



格雷姆定律：擴散速率與分子量平方根成反比
(同溫、同壓、同體積)

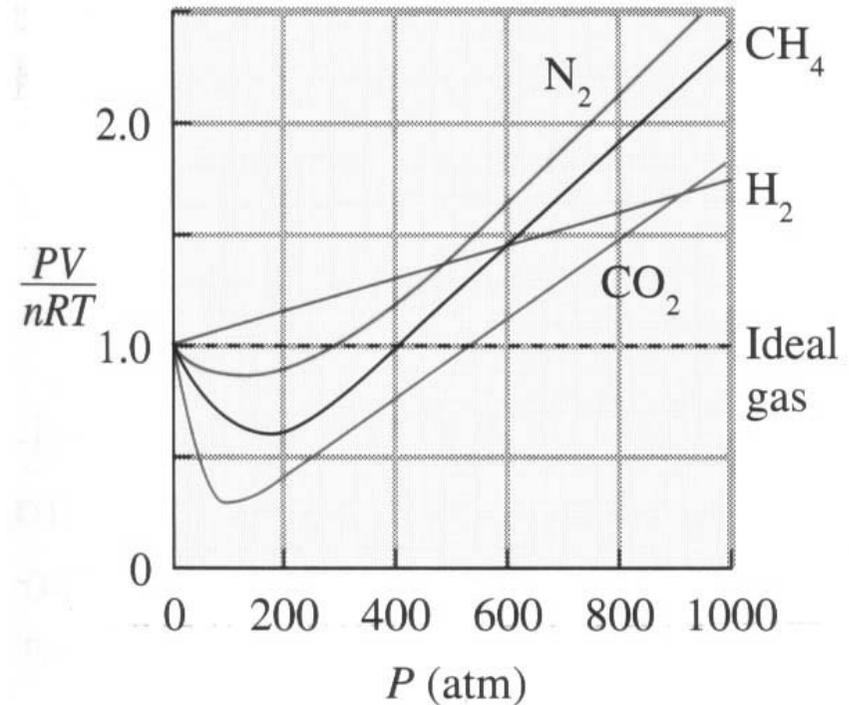
- 擴散現象：氣體分子移動快速且相距極遠，極易通過另一種氣體，造成擴散現象
- 同溫、同壓、同體積的氣體逸散至一真空容器的速率與其平均速率成正比
- 逸散速率 \propto 平均速率 $\propto \frac{1}{\sqrt{M}}$
- 能成功解釋格雷姆定律是氣體動力論的最佳佐證

真實氣體

- 理想氣體是假想的概念：分子不佔體積、分子間沒有作用力
- 沒有一種氣體完全遵守理想氣體的行為
- 許多氣體在低壓、高溫下可逼近理想氣體
- 由真實氣體之 P 、 V 、 T 、 n 值來了解偏離理想行為的程度
- 理想氣體： $PV/nRT = 1$

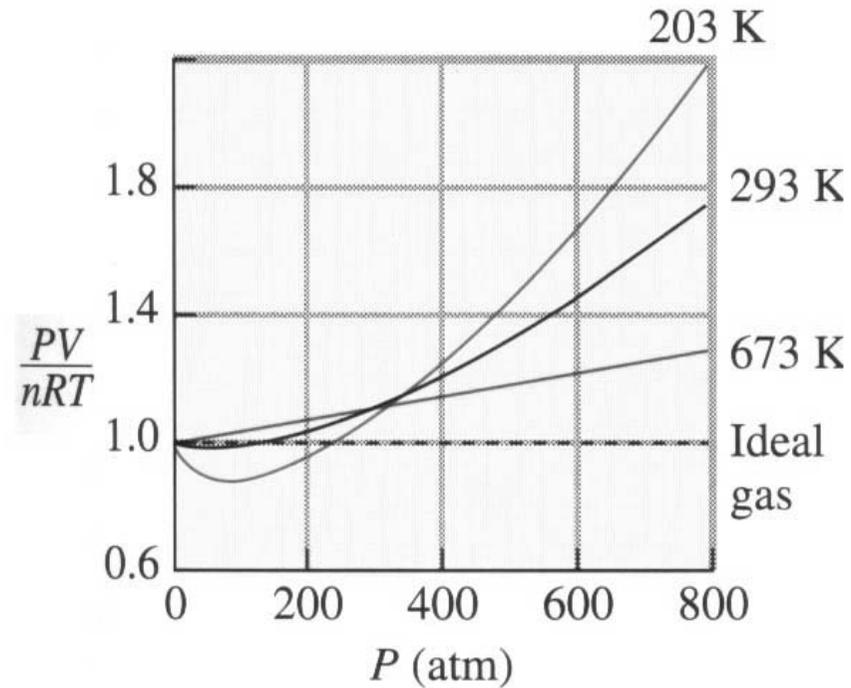
真實氣體之 PV/nRT 對 P 之作圖

- 不同氣體偏離理想氣體之情形各不相同
- 高壓時出現正偏離 ($PV/nRT > 1$) ;
- 低壓時出現負偏離 ($PV/nRT < 1$)
- 所有氣體在 $P \rightarrow 0$ 時都逼近理想氣體



真實氣體之 PV/nRT 對 P 之作圖

- 氣體在不同溫度偏離理想氣體之情形各不相同
- 高溫時較接近理想氣體



修正氣體動力論

1873年，凡得瓦 (J. van der Waals)
修正氣體動力論的假設以解釋真實氣體的行為

- 氣體分子佔有體積之修正：

氣體分子可以移動的體積小於容器的體積

$$P = nRT/(V - nb) \quad b \text{ 為常數}$$

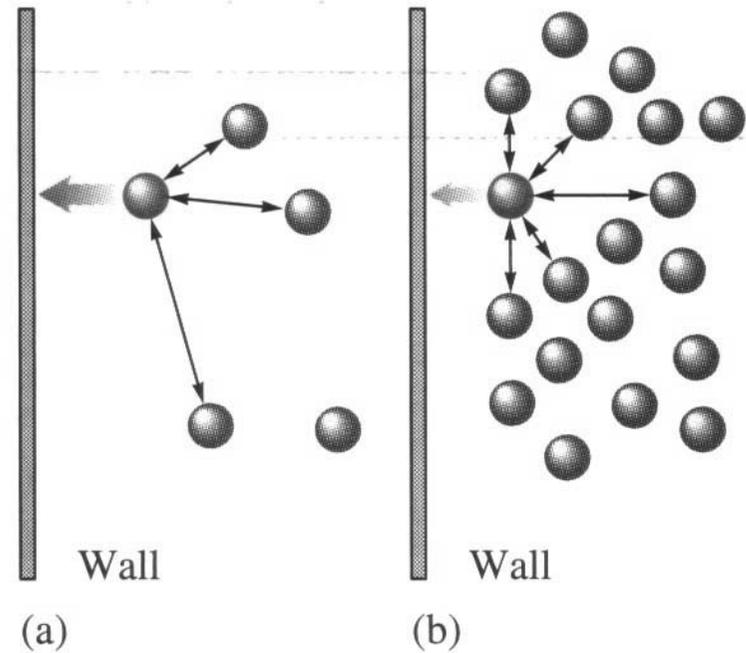
分子間作用力之修正

氣體分子撞擊器壁
受到周圍分子的吸引
碰撞頻率及撞擊力降低
壓力因而減小

分子間之作用力與
可形成之配對數有關

配對數： $N(N - 1)/2 \propto N^2$

分子間之作用力 $\propto (n/V)^2$



$$P = nRT/(V - nb) - a (n/V)^2 \quad a \text{ 為常數}$$

凡得瓦方程式

- 凡得瓦方程式：

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

- 凡得瓦常數：a、b

- 不同氣體之凡得瓦常數各不相同

凡得瓦常數		
氣體	a (atm L ² /mol ²)	b (L/mol)
He	0.034	0.0237
Ne	0.211	0.0171
Ar	1.35	0.0322
Kr	2.32	0.0398
H ₂	0.244	0.0266
N ₂	1.39	0.0391
O ₂	1.36	0.0381
CO ₂	3.59	0.0427
H ₂ O	5.46	0.0305

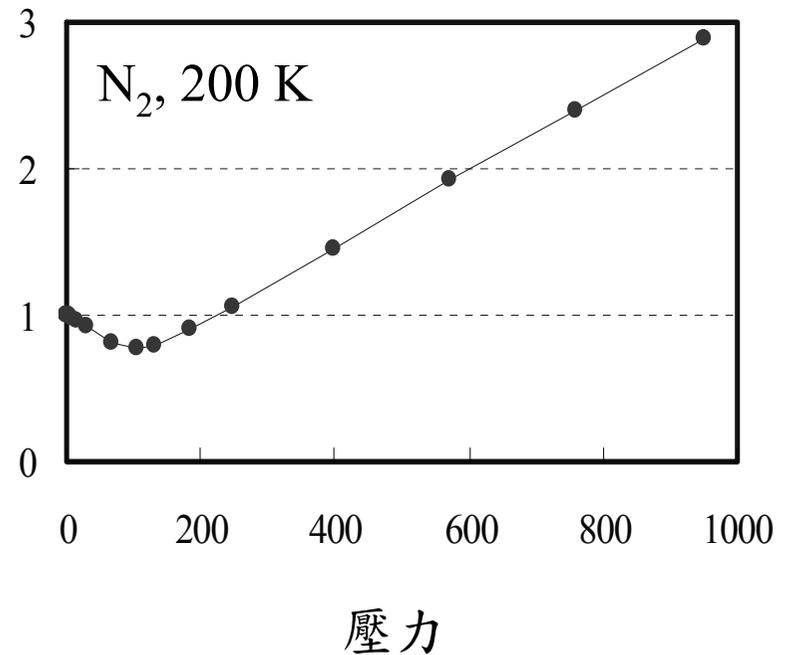
凡得瓦方程式計算PV/nRT對P作圖

- 可以描述偏離理想氣體之情形

$$\frac{PV}{nRT}$$

- 壓力極高時仍會偏離實驗值

- 實驗值：1.6；計算值：2 at 600 atm



凡得瓦方程式

- 壓力極高時，凡得瓦方程式不適用
- 用經驗式狀態方程式描述真實氣體

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \frac{D}{\bar{V}^3} + \dots$$

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad \text{莫耳體積}$$

B 、 C 、 D 、 \dots ：常數；與溫度及氣體種類有關