

# 化学Ⅱ

2013年10月～2014年2月

水曜日1時間目121M講義室

第5回 10月23日

気体(気体分子運動論, 気体の液化)

液体

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書: 乾ら, 「化学, 物質の構造・性質および反応」

前田は前半を担当し5・6章を解説する

1

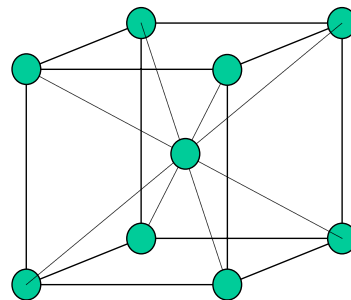
10月18日, 学生番号, 氏名 (用紙は縦に使って下さい)

(1) [章末問題7] 金属Rb(原子量85.5)は一辺が0.572nmの体心立方格子を形成している。これについて, 次の問に答えよ。

(a) 単位格子内に何個のRb原子が存在するか。

(b) 1molあたりの体積はいくらか。

(c) 金属Rbの密度はいくらか。



2

(1) [章末問題7] 金属Rb(原子量85.5)は一辺が0.572nmの体心立方格子を形成している。これについて、次の問に答えよ。

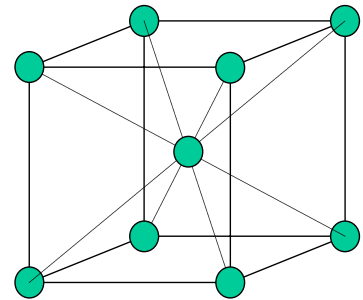
(a) 単位格子内に何個のRb原子が存在するか。

頂点の原子は、8個の単位格子に含まれているので、 $1/8$ の寄与しかない。体心位置にある原子は1個である。

したがって、

$$\frac{1}{8} \times 8 + 1 = 2$$

答え. 2個



(1) [章末問題7] 金属Rb(原子量85.5)は一辺が0.572nmの体心立方格子を形成している。これについて、次の問に答えよ。

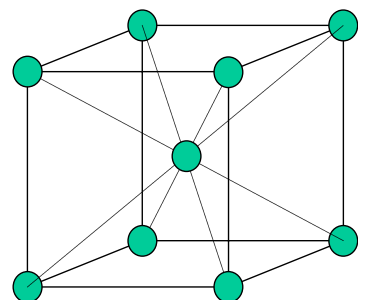
(b) 1molあたりの体積はいくらか。

1molあたりの体積 $V$ 、格子定数 $a$ 、アボガドロ数 $N$ 、単位格子当たりの原子数 $n$ とする。

$V = (\text{単位格子の体積}) \times (\text{Rb原子1molあたりの単位格子の数})$

$$V = a^3 \times \frac{N}{n} = (0.572 \times 10^{-9})^3 \times \frac{6.02 \times 10^{23}}{2}$$

$$= 5.63 \times 10^{-5} \quad m^3 = 56.3 \quad cm^3$$



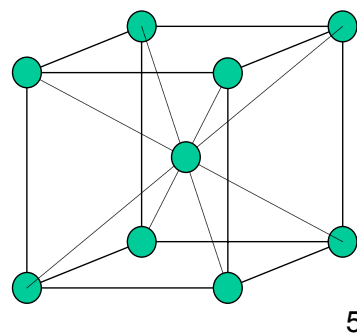
(1) [章末問題7] 金属Rb(原子量85.5)は一辺が0.572nmの体心立方格子を形成している。これについて、次の問に答えよ。

(c) 金属Rbの密度はいくらか。

密度 $d$ , 原子量を $M$ とすると,

$d = (1\text{mol当たりの質量}) / (1\text{mol当たりの体積})$

$$\begin{aligned} d &= \frac{85.5}{56.3} \text{ gcm}^{-3} \\ &= 1.52 \text{ gcm}^{-3} \end{aligned}$$

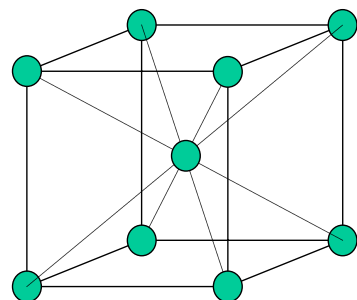


章末問題[6]の解と同じようにすると,

$$\begin{aligned} \text{単位格子の質量} & \quad m = a^3 d \\ \text{原子1個の質量} & \quad m_{\text{Cu}} = \frac{M}{N} \end{aligned}$$

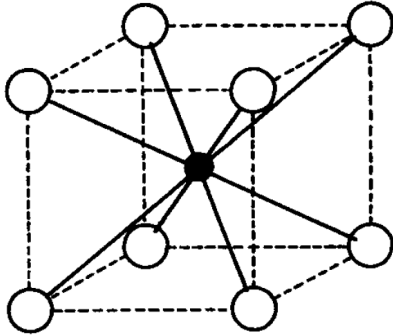
(単位格子の質量) = (原子1個の質量) × (単位格子中の原子の数)

$$\begin{aligned} a^3 d &= \frac{M}{N} \times 2 \\ d &= \frac{2M}{a^3 N} \\ &= \frac{2 \times 85.5}{(0.572 \times 10^{-9})^3 \times 60.2 \times 10^{23}} \\ &= 1.52 \times 10^6 \text{ g/m}^3 \\ &= 1.52 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$



10月16日

(1)[章末問題8]8配位の塩化セシウム型結晶構造における,陽イオンと陰イオンの最小半径比が0.732であることを説明しなさい。

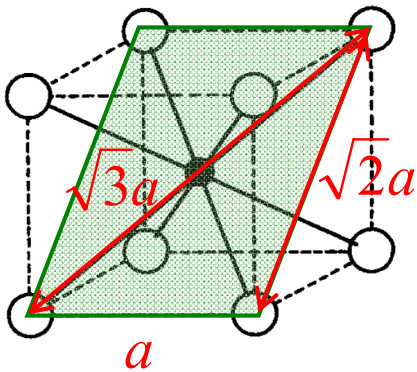


塩化セシウム(CsCl)型

CsとClはそれぞれ8配位をとり,単純立方格子を形成する。

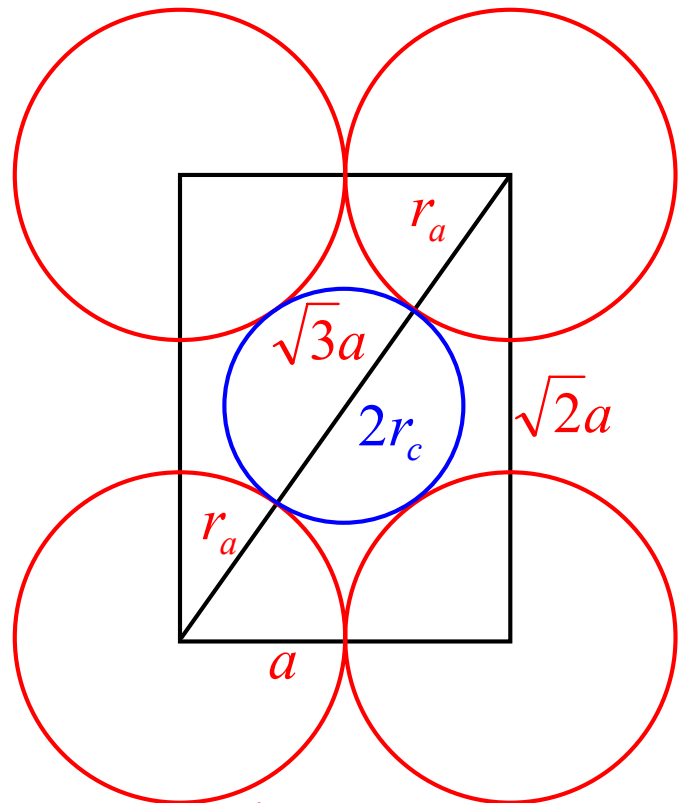
●:Cs(8配位) ○:Cl(8配位)

7



同じ原子7個から構成される体心立方格子ではなく,8個のアニオンと1個のカチオンから構成される塩化セシウム型構造である。

緑色で網掛けした部分の拡大図を右に示す。 $r_a$ はアニオン半径, $r_c$ はカチオン半径, $a$ は格子定数である。



$$\begin{cases} 2r_a = a \\ 2r_a + 2r_c = \sqrt{3}a \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2r_a = a & \text{①} \\ 2r_a + 2r_c = \sqrt{3}a & \text{②} \end{cases}$$

①を②に代入する。

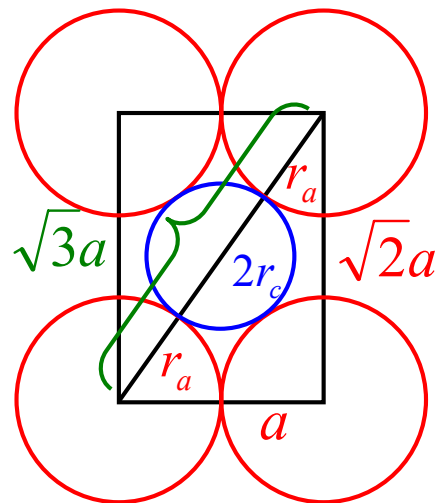
$$a + 2r_c = \sqrt{3}a$$

$$2r_c = (\sqrt{3} - 1)a$$

$$\therefore \frac{r_c}{r_a} = \frac{2(\sqrt{3} - 1)a}{a \cdot 2}$$

$$= \sqrt{3} - 1$$

$$= 0.732$$

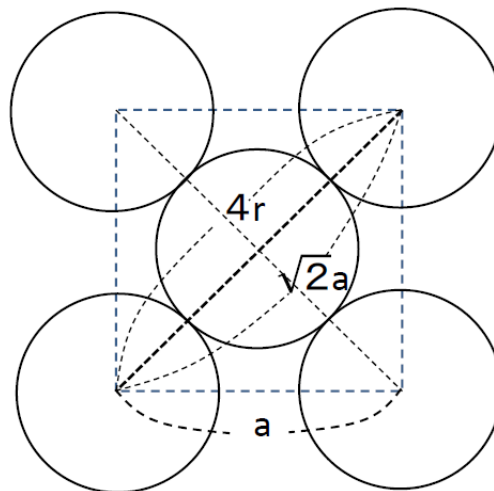


塩化セシウム型構造の  
格子定数と原子半径の  
関係

10月16日

(2)章末問題[6]金属銅は面心立方型の構造をとっている。銅原子を球とみなして、その金属結合半径を求めよ。銅の密度を $8.93\text{g/cm}^3$ とする。(銅の原子量は63.6である)。

銅原子の金属結合半径を $r$ 、  
格子定数を $a$ 、密度を $d$ 、原子  
量(モル原子質量)を $M$ 、  
アボガドロ数を $N$ とする。  
面心立方型構造なので、単位  
格子の中に4個の原子を含む。  
また、半径 $r$ と格子定数 $a$ の関  
係は右図のようである。



③面心立方格子の $a$ (格子定数)と $r$ (原子半径)の関係

$$4r = \sqrt{2}a$$

半径 $r$ と格子定数 $a$ の関係は  $4r = \sqrt{2}a$  である。

単位格子の質量  $m = a^3 d$

原子1個の質量  $m_{Cu} = \frac{M}{N}$

(単位格子の質量) = (原子1個の質量) × (単位格子中の原子の数)

$$a^3 d = \frac{M}{N} \times 4$$

$$\left(\frac{4}{\sqrt{2}}r\right)^3 d = \frac{4M}{N}$$

$$r^3 = \frac{4M}{dN} \times \frac{2\sqrt{2}}{4^3}$$

$$= \frac{2\sqrt{2}M}{4^2 dN}$$

$$= \frac{2 \times \sqrt{2} \times 63.6}{16 \times 8.93 \times 6.02 \times 10^{23}}$$

$$= 2.09 \times 10^{-23}$$

$$r = \sqrt[3]{2.09 \times 10^{-23}}$$

$$= 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$= 0.128 \text{ nm}$$

単位格子の質量  $m = a^3 d$

原子1個の質量  $m_{Cu} = \frac{M}{N}$

$$a^3 d = \frac{M}{N} \times 2$$

$$d = \frac{2M}{a^3 N}$$

$$= \frac{2 \times 85.5}{(0.572 \times 10^{-9})^3 \times 60.2 \times 10^{23}}$$

$$= 1.52 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

$$= 1.52 \text{ g/cm}^3$$

化学 I の内容に引き続き、以下項目を講義し、第8回目に中間テスト、第16回目に期末テストを実施する。

担当教員: 前田史郎

第1回 単位格子, 金属結晶

第2回 金属結晶(続き), 共有結晶

第3回 イオン結晶, 分子結晶

第4回 格子欠陥, 半導体

第5回 気体(気体分子運動論, 気体の液化), 液体, 固体—気体平衡と状態変化

第6回 自由エネルギー, エンタルピーおよびエントロピー

第7回 溶液(非電解質溶液, 電解質溶液)

第8回 中間テスト

担当教員: 久田研次

第9回 化学平衡(1)—平衡状態—

第10回 化学平衡(2)—酸と塩基—

第11回 酸化と還元(1)—可逆電池と可逆電極—

第12回 酸化と還元(2)—電池の起電力と平衡定数—

第13回 化学反応(1)—化学反応の種類—

第14回 化学反応(2)—反応速度と温度—

第15回 化学反応(3)—連鎖反応—

第16回 期末テスト

## 6. 1 気体 構成要素

物質の3態 { 気体……分子  
液体……分子またはイオン  
固体……分子またはイオン

### 気体分子運動論における仮定

(1) **分子の体積を無視する**: 分子には体積がなく, これを質点とみなす。分子はNewton力学にしたがって直線的な運動をする。

(2) **分子間相互作用を無視する**: 分子間の引力や斥力は無視できる。

(3) 分子は衝突に際して, 完全弾性体として行動する。分子どうしは衝突してエネルギーの授受があっても, 分子全体のエネルギーは変わらない。

気体分子は自由にたえず運動しており、多数の分子の中は大きな運動エネルギーを持って直線運動しているもの、わずかな運動エネルギーしか持たないものもあるしかし、このような集団(アンサンブル)を統計力学的に取り扱くと、全ての分子の平均の運動エネルギーは、全ての気体について同一温度では等しく、温度に比例して変わる。

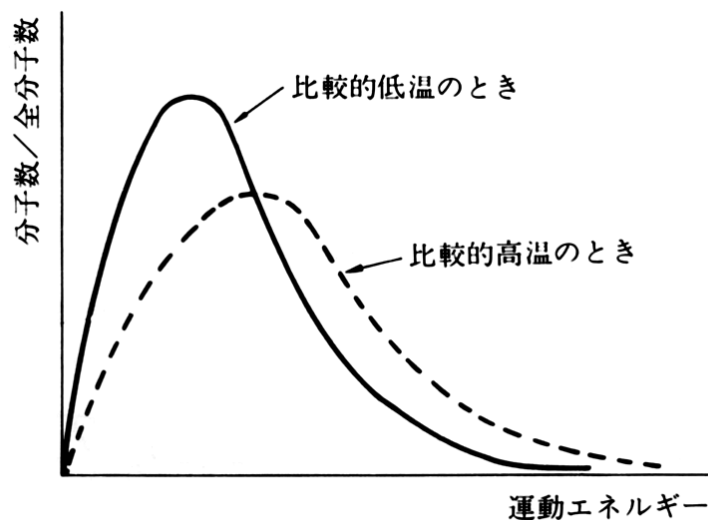


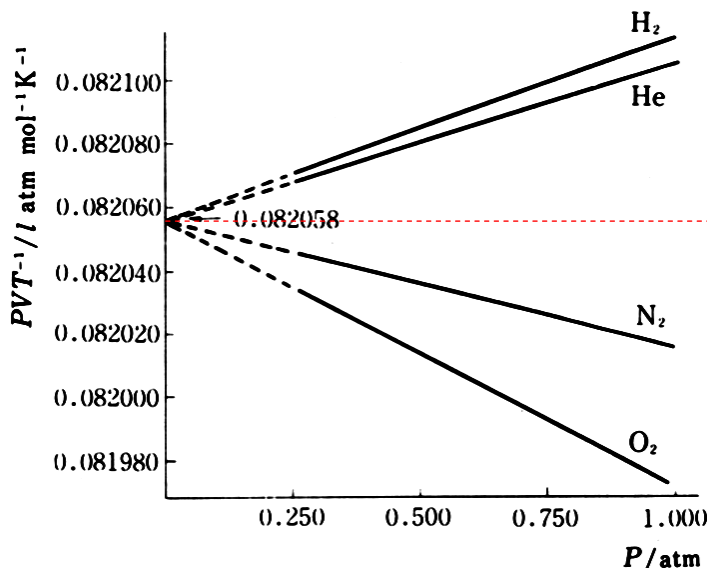
図 6.1 気体分子のエネルギー分布

分子は器壁に衝突して圧力を示すので、体積を一定にすれば気体の圧力も温度の高い方が大きい。1 molの気体をとると、これらの状態量、すなわち温度 $T$ 、圧力 $P$ および体積 $V$ の間には次の関係式が成立する。

完全気体の状態方程式:  $PV = RT$

ここで、 $R$ は気体定数である。



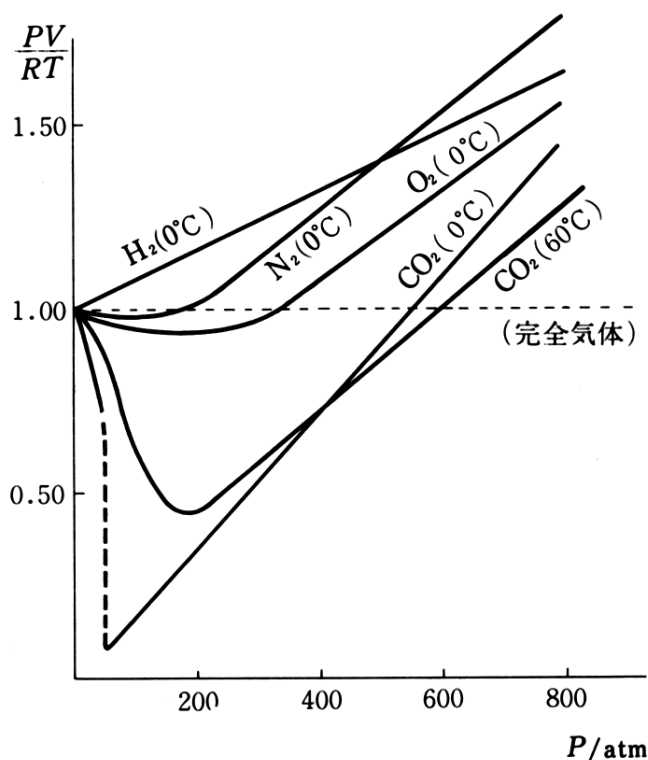


完全気体

(実在気体も圧力が低い極限では、分子間力と分子の体積を無視できるので完全気体と同じ振る舞いをする)

図6・2 実在気体 1 mol の  $PV/T$  と  $P$  の関係

種々の気体 1 mol の圧力  $P$  と、そのときの体積  $V$  および温度  $T$  などを測定して、 $PV/T$  の値を  $P$  に対してプロットすると図 6・2 の実線のようになる。 $P=0$  のところに外挿すると、一点に収束する。完全気体の気体定数： $R=0.082058 \text{ l atm mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $=8.3145 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )。  $1 \text{ l atm}=1.013 \times 10^2 \text{ J}$



完全気体からのずれ

(1) 高圧で、気体の体積が小さくなると、分子の大きさを無視できなくなる。

(2) 温度が低くなると、分子間相互作用(分子間力)を無視できなくなる。

図 6・3 実在気体 1 mol の  $PV/RT$  と  $P$  との関係

1 mol の実在気体の、 $PV/RT$  と  $P$  のプロットは、図 6・3 のように、気体が低温、高圧になるほど完全気体からのずれが大きい。

## ファンデアワールスの式

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

分子の体積の補正

分子間力の補正

(1) 分子の体積がゼロでないことは、体積  $V$  の中を動くのではなく、それよりも小さな  $(V - nb)$  の体積の中だけに制限されていることになる。  $nb$  は分子の占める体積の和と考えることができる。

(2) 圧力は気体分子が壁と衝突することによって生じる。分子間の引力は、分子のモル濃度  $(n/V)$  に比例すると考えられる。そして、分子間力が働くと、衝突の頻度は少なくなる。また、衝突する力も弱くなる。したがって、圧力は濃度の2乗に比例して減少すると考えることができる。  $a$  を気体に固有の定数として、  $-a(n/V)^2$  を分子間力の補正とする。

## ファンデアワールスの式

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

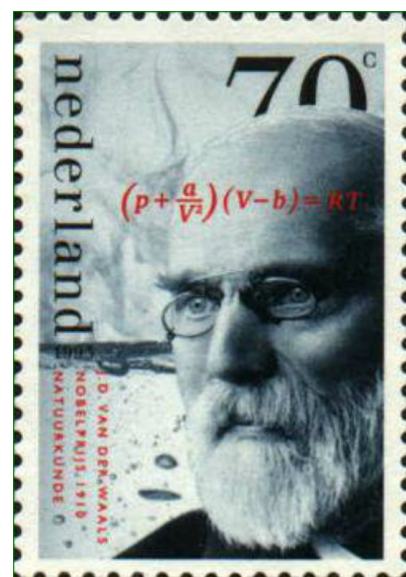


表 6.1 各種気体分子の van der Waals 定数

気 体	$a/l^2 \text{ atm mol}^{-2}$	$b/l \text{ mol}^{-1}$
He	0.0341	0.0237
Ar	1.35	0.0322
N <sub>2</sub>	1.39	0.0391
CO <sub>2</sub>	3.59	0.0427
HC≡CH	4.39	0.0514

1837年－1923年  
1910年 ノーベル  
物理学賞

## 液化(凝縮)

液化が起こるためには、

- (1) 気体分子の間隔が狭まり、
- (2) 分子間力がある程度働くようになり、
- (3) 気体分子の運動エネルギーが十分に小さくなり、分子間力で引き留められるようになる。

点Aから圧縮を始めて、点Bまで来ると圧力は上がらないのに、体積はスムーズに小さくなって行く。そして、C点まで来ると、圧力が上がり始めて、D点まで圧縮するのに大きな力が必要となった。B点で液化(凝縮)が起こった。B点とC点の間は気体と液体が共存している。

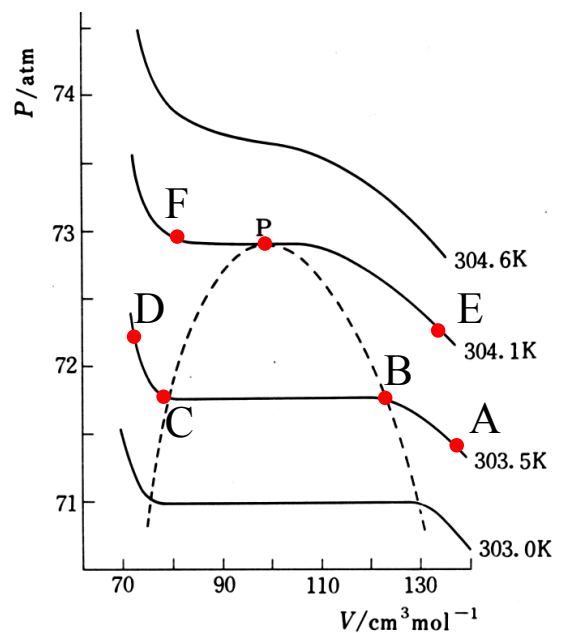


図6.4 各温度における二酸化炭素の状態図

次に、点Eから圧縮を始めて、点Pまで来ても液化は起こらず、圧力は上がって行く。そして、F点まで来ると、圧縮するのに大きな力が必要となった。E点から、P点を経て、F点に達しても液化(凝縮)は起こらない。つまり、ずっと気体のままである。304.1Kより高い温度では、液化は起こらない。この温度を臨界温度 $T_c$ という。臨界温度にある気体を液化させるのに必要な最小の圧力が臨界圧力 $P_c$ と呼ばれる。

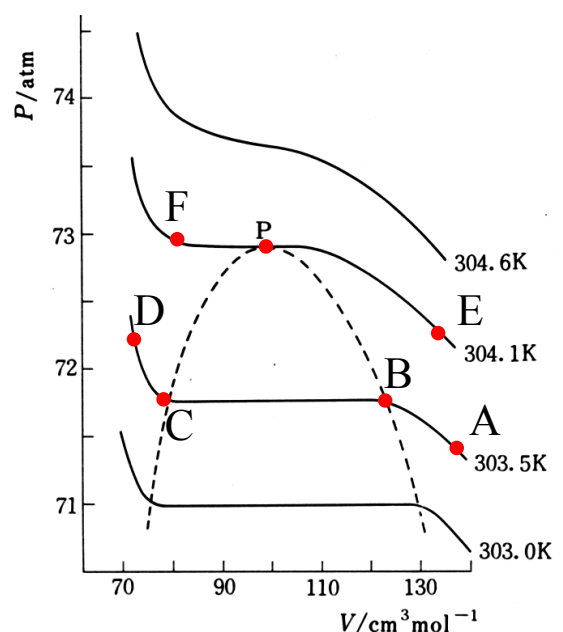


図6.4 各温度における二酸化炭素の状態図

表 6・2 臨界定数

気 体	$T_c/K$	$P_c/atm$
H <sub>2</sub> O	647	217.7
HCl	324	81.6
CO <sub>2</sub>	304	72.9
O <sub>2</sub>	154	49.7
N <sub>2</sub>	126	33.5
H <sub>2</sub>	33	12.8
He	5.2	2.3

表6・2に、いくつかの気体についての $T_c$ と $P_c$ を示す。

## 液化機

気体を細孔を通して膨張させると、平均的な分子間距離が増大する。分子間力に抵抗して分子どうしが引きさかれるためにはエネルギーが必要である。このエネルギーは気体が断熱状態に置かれているときには、気体自身のエネルギーが減少して温度が下がる。これを繰り返し行えば、ついに臨界温度以下となり圧縮によって液化が起こる。

## 6.2 液体

(1) 構成粒子の間隔が十分に狭まり、相互に分子間力が有効に働くようになる。

(2) 個々の粒子がその温度に見合う運動のエネルギーを持っていても、気体の時と異なり勝手には分散しない(流体として振る舞う)。

(3) 構成粒子が至近距離に接していて空間がほとんどないから、それ以上の圧縮に大きな抵抗を示す(固体と同じくらい体積圧縮率が大きい)。

このような状態を液体という。液体と固体をあわせて凝縮系という。

液体では、分子間力が強いためそれほど早く混ざり合わない。

### 蒸発

液体の表面だけで起こる気化の現象をいう。液体では沸点以下の温度で起こり、沸点で沸騰する。固体の場合は、特に昇華と呼ばれる。蒸発は与えられた温度で気相の圧力(蒸気圧)が一定(飽和蒸気圧, 昇華圧)になるまで進行し、そこで平衡状態に達する。

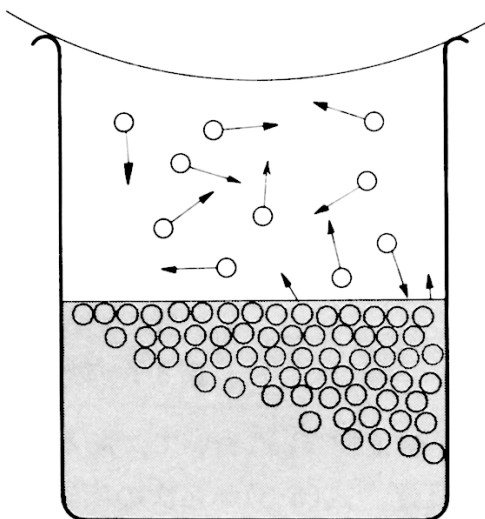


図 6.5 閉鎖系における蒸発

図6.5のような閉鎖系では、液体表面の平均より大きなエネルギーをもつ分子が気化して気相へ飛び出す。気相の密度が高まると、運動エネルギーの小さな分子どうしが集合して凝縮液化を起こす。気化する分子数と液化する分子数が等しくなると、気相での分子の密度(蒸気圧)が一定になったときに、蒸気圧平衡に達したという。

表 6・3 水の蒸気圧

温度 °C	0	5	10	15	20	25	30	50	100	105
蒸気圧 Torr	4.6	6.5	9.2	12.8	17.5	23.8	31.8	92.5	760.0	906.1

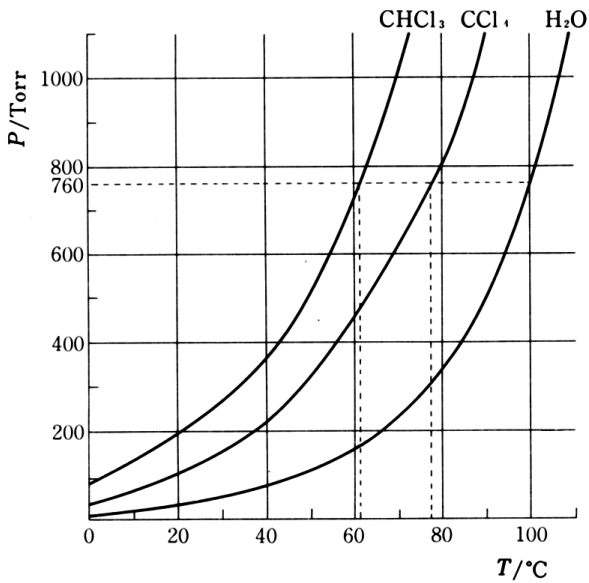


図 6・6 水、クロロホルムおよび四塩化炭素の蒸気圧曲線

図 6. 6に示した蒸気圧曲線は、式(6・3)にしたがう。

$$\log P = -\frac{L_v}{2.303RT} + c \quad (6 \cdot 3)$$

ここで、 $L_v$ はモル蒸発熱、 $R$ は気体定数である。

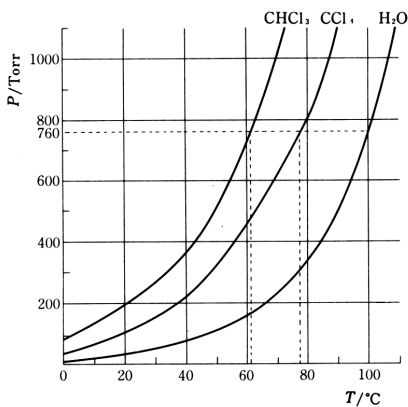


図 6・6 水、クロロホルムおよび四塩化炭素の蒸気圧曲線

縦軸：蒸気圧の対数  
横軸：温度の逆数

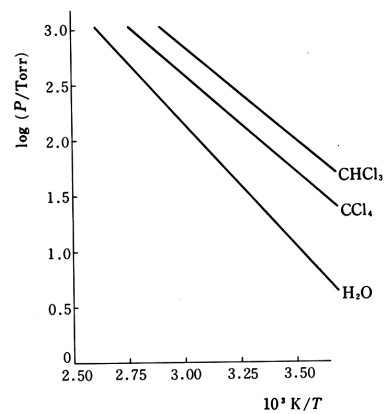


図 6・7 蒸気圧-温度関係

$$\log P = -\frac{L_v}{2.303RT} + c \quad (6 \cdot 3)$$

式(6・3)はクラウジウス-クラペイロン式(6・6)から導かれる。

もし、2つの温度 $T_1$ および $T_2$ において、ある液体の蒸気圧がそれぞれ $P_1$ および $P_2$ であれば、式(6・3)から次の式が導かれる。

$$\log \frac{P_2}{P_1} = \frac{Lv}{2.303R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad \text{式(6・4)}$$

式(6・4)はクラウジウスークラペイロン式(6・6)から導かれる。

10月23日, 学生番号, 氏名 (用紙は縦に使って下さい)

(1) [章末問題3] 蒸気圧を100 Torrに保っているときの水素の沸点を求めよ。ただし、水素分子の蒸発熱は $451.9 \text{ kJkg}^{-1}$ であり、水素の1 atmでの沸点は20.4 Kである。ここで、水素原子の原子量は1.008とする。

[クラウジウスークラペイロン式(6・6)から導かれる式(6・4)を使う。]

(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。