

分子科学講義資料4

気体 → いろいろな物体の中で最も規則性が無い
完全気体 → 分子間に相互作用が無い
→ 分子の分布は完全に乱雑

完全気体とは？

古典物理では「ボイル-シャルルの法則に厳密に従い、内部エネルギーが密度によらず温度だけの関数である理想的な気体」とされている

（量子力学的には十分な低温ではボイル-シャルルの法則が成り立たない）

$$pV = nRT$$

$R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$: 気体定数

実在気体は完全気体とは異なる（完全気体の法則からのずれ）
→ 分子間の相互作用の結果

分子間の反発

膨張の一因（分子が接触するくらいの近距離の時のみ重要となる
⇒ 分子間の相互作用は距離 r に対してどのように減衰したのかを思い出してください）
→ 液相への相変態時に重要となる力

分子間の引力

十分に低い温度では気体分子が相互の引力から逃れるだけの運動が得られない
→ 凝集する

分子同士はその直径の数倍程度の距離にいるときは引力を及ぼすが、接触するくらいに近づくと反発する → 大きさを持つ（無限小まで重なったら無限小の点になってしまうはず）

気体分子の分子間相互作用

実在気体 → 厳密には完全気体の法則に従わない
このずれは低温、高圧で重要となる（とくに気体が凝縮して液体となるときに重要）

実在気体の完全気体からのずれ → 分子間に相互作用が働くから
分子間の反発力 → 膨張を助ける

反発力は分子がほとんど接触するときのみ重要な働き
→ 分子の直径と比べて短距離相互作用である
（分子間の距離は非常に短い）

多数の分子が小さな体積を占める高圧の場合に相当する
分子間の引力
→ 圧縮を助ける

比較的長距離の相互作用（分子直径の数倍の所まで）→ 接近するが接触していない

温度が非常に低く、分子の運動がとても遅いとき（相手に捕獲されるくらい）重要となる

2個の分子の間隔に対するポテンシャルエネルギーの依存性を右図に示す

2個の分子が極端に接近

⇒ 強い反発

遠くなると

⇒ 相互作用が消失

中間の位置

⇒ 引力相互作用が優勢

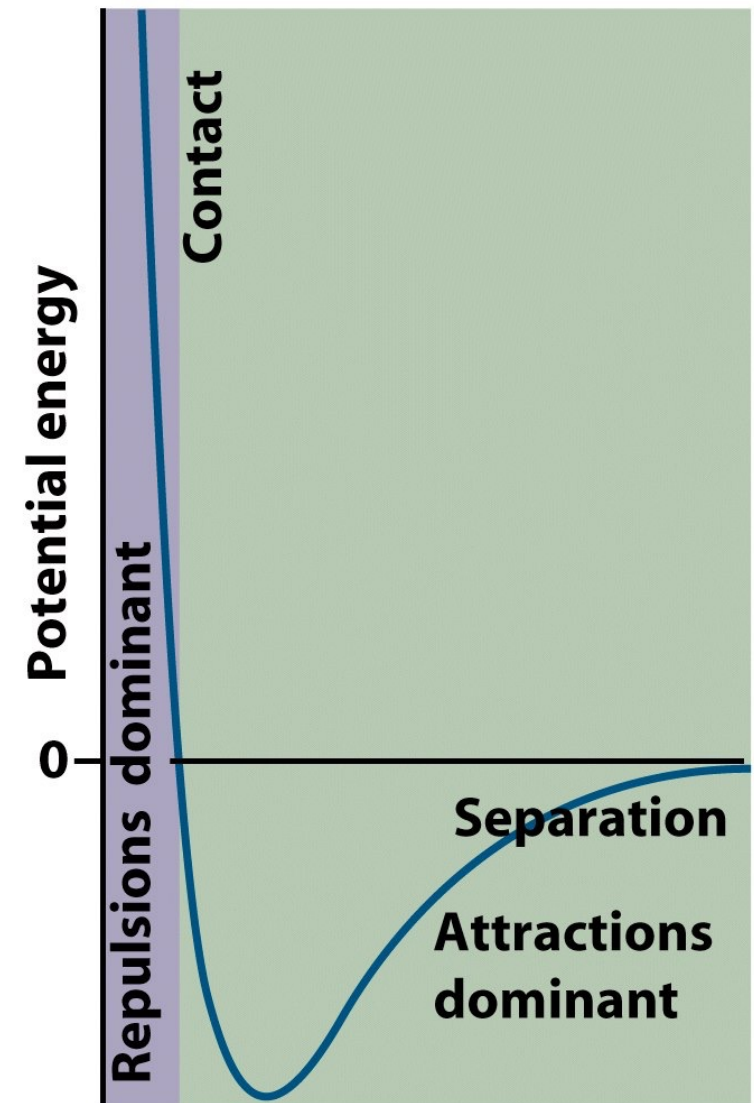


Figure 1-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

低圧力の場合

気体の分子は小数であり、互いに距離を取って存在していることからほぼ完全気体として取り扱うことができる

分子が分子直径の数倍の距離で存在 (中間の圧力)

引力が反発力を凌駕する

→ 分子同士が引き寄せられる力

⇒ 完全気体よりも圧縮されやすい

高圧の場合

反発力優勢

→ 分子を引き離す方向に力が働く

⇒ 理想気体よりも圧縮しづらい

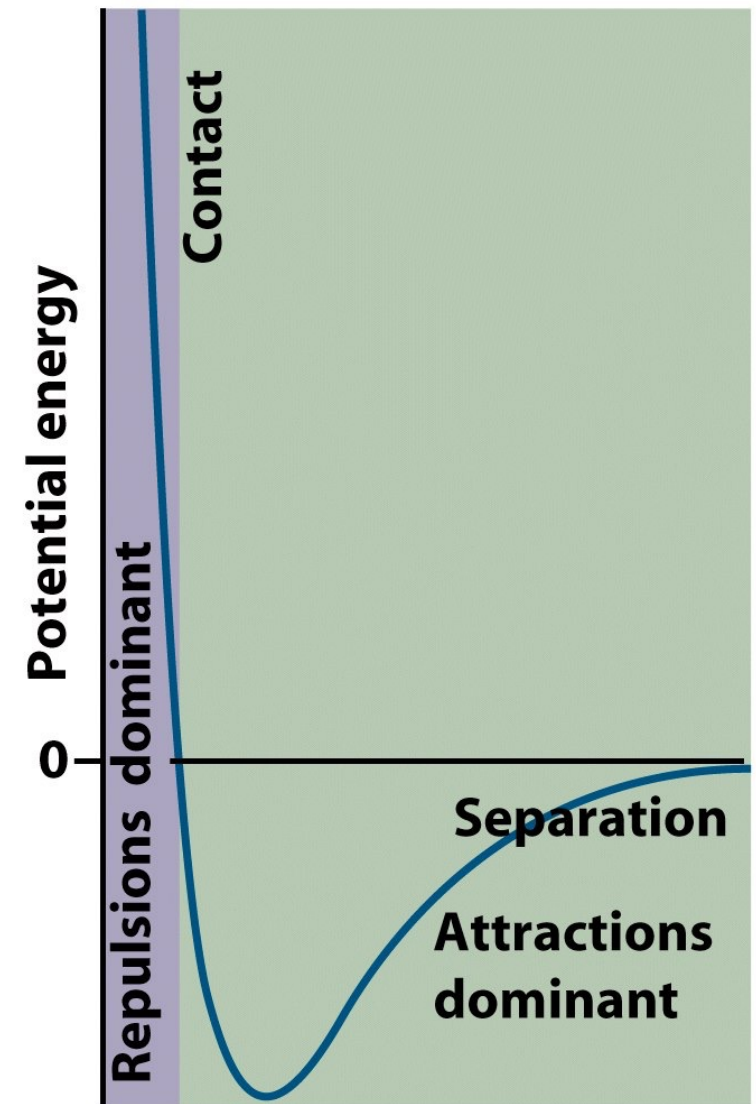


Figure 1-13
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

ビリアル状態方程式

物質の物理的な状態 \Rightarrow 物理的性質で規定される

純粋な気体の状態 体積 V 、物質質量 n 、圧力 p 、温度 T で指定される

実験的にはこれらの変数のうち3つを指定すれば十分となる

\Rightarrow 4つめの変数は先の3つにより固定されるため

\Rightarrow どんな物質でも状態方程式で記述されるという実験的事実がある

状態方程式の一般式

$$p = f(T, V, n)$$

ある物質について T, V, n がわかれば圧力は決まる。

完全気体の状態方程式は特別な例である

$$p = \frac{nRT}{V}$$

完全気体としての挙動からずれる場合でも p, T, V, n の測定値から状態方程式を求めることが可能

求める方法

気体の圧縮因子 Z から始めると便利
圧縮因子 Z とは

$$V_m = \frac{V}{n}$$

の同じ圧力、同じ温度における完全気体のモル体積に対する比

$$Z = \frac{V_m}{V_m^\circ} \quad (1)$$

である

完全気体のモル体積は RT/p に等しいので、

$$pV_m = RTZ \quad (2)$$

となる

完全気体ではどのような条件の下でも $Z = 1$

Z の1からのずれは完全気体からのズレを意味する

右図は 0°C における気体の圧力因子 Z への圧力の影響を示している

極低圧では全ての気体が $Z \approx 1$ であり、完全気体として振る舞っている

高圧下では全ての気体が $Z > 1$ であり、完全気体よりもモル体積が大きくなっている

⇒ 気体分子間の反発力が優勢

中間の圧力ではたいていの気体は $Z < 1$ であり、引力によりモル体積が完全気体よりも小さくなる

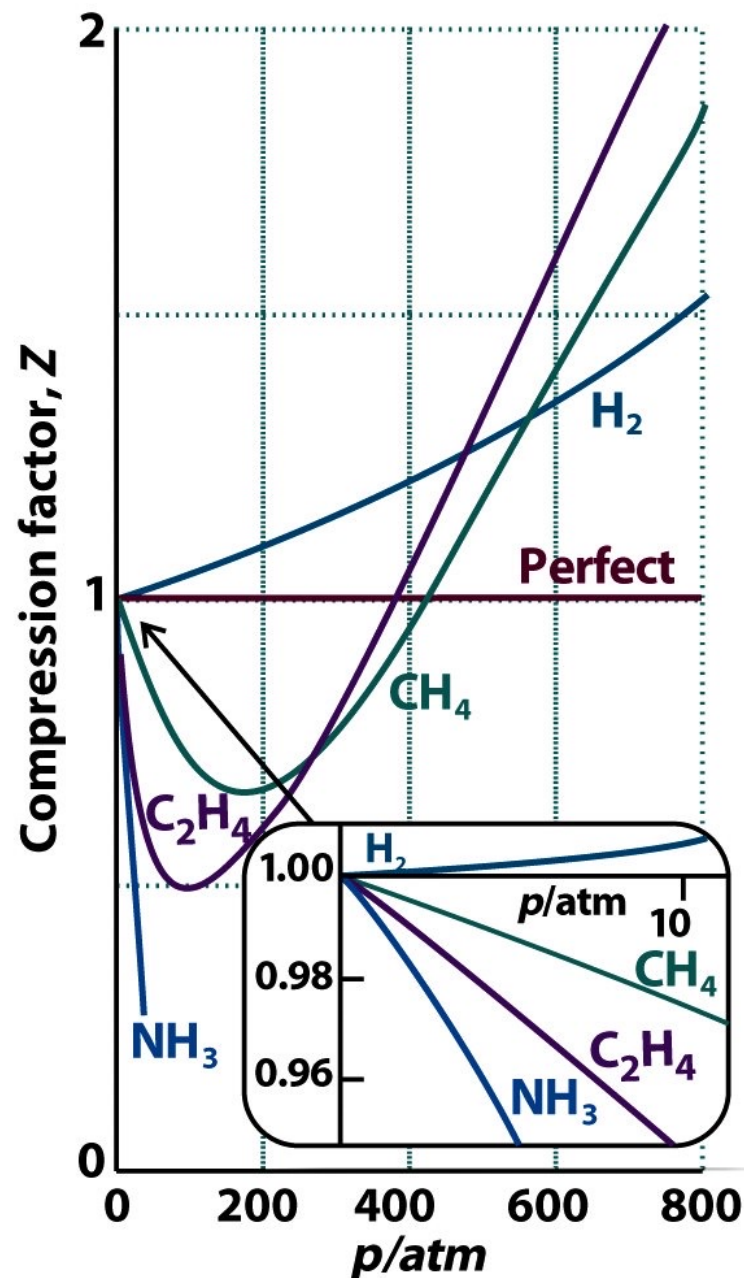


Figure 1-14
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

二酸化炭素の定温の実験データ（等温線）

モル体積が大きく、高温では完全気体の等温線とあまり変わらない

完全気体の法則は

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

の第1項（近似である）

便利な展開式では

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

これらの2式はビリアル状態方程式の2通りの表し方

つまり（ ）の中は先の式のZである

係数B, C・・・はそれぞれ第2、第3・・・ビリアル係数

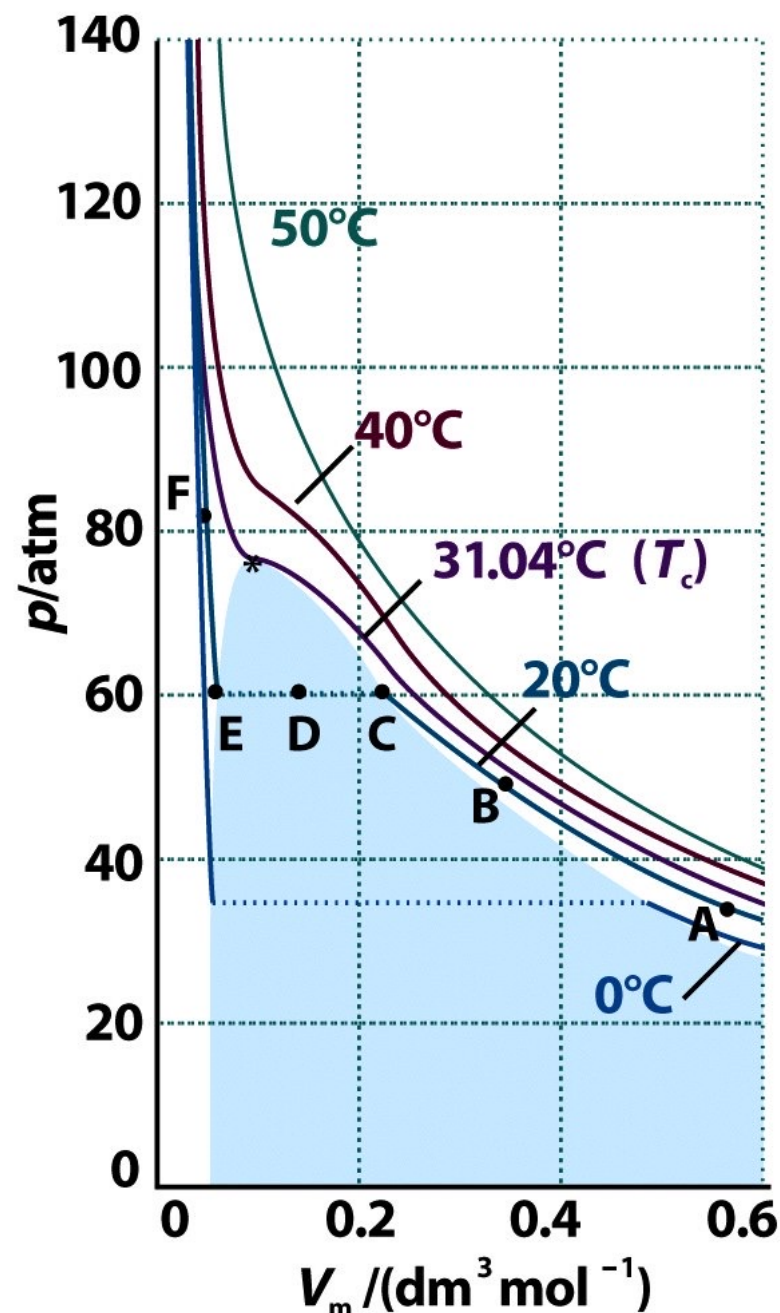


Figure 1-15
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$
の第1項（近似である）

便利な展開式では

$$pV_m = RT \left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \right)$$

これらの2式はビリアル状態方程式
の2通りの表し方

つまり（ ）の中は先の式のZである

係数B, C・・・はそれぞれ第2、第
3・・・ビリアル係数

Synoptic Table 1.4* Second virial coefficients, $B/(\text{cm}^3 \text{mol}^{-1})$

	Temperature	
	273 K	600 K
Ar	-21.7	11.9
CO₂	-149.7	-12.4
N₂	-10.5	21.7
Xe	-153.7	-19.6

*** More values are given in the *Data section*.**

ビリアル係数は温度に依存 \Rightarrow モル体積の大きい条件
定圧で $Z \rightarrow 1$ で勾配が 0 となる温度があっても良い
 \Rightarrow この温度をボイル温度 T_B とする

この温度では実在気体の性質が $p \rightarrow 0$ につれて完全気体の
性質に近づく
 $\Rightarrow B = 0$ となるはず

この温度条件であれば広い範囲で $pV_m \approx RT_B$ となる
ヘリウムの T_B は 22.64 K、空気は T_B が 346.8 K

ファンデルワールスの式

ファンデルワールスの状態式

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

モル体積 $V_m = \frac{V}{n}$ を用いると

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$$

正の定数 a と b をファンデルワールス定数という
気体ごとに固有値があるが温度に依存しない

Synoptic Table 1.6* van der Waals coefficients

	$a / (\text{atm dm}^6 \text{ mol}^{-2})$	$b / (10^{-2} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1})$
Ar	1.337	3.20
CO ₂	3.610	4.29
He	0.0341	2.38
Xe	4.137	5.16

* More values are given in the *Data section*.

Table 1-6
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

例題

CO_2 をファンデルワールス気体として取り扱い、500 K, 100atmにおけるモル体積を求めなさい。

液体における分子相互作用

固体 ⇒ 規則正しい構造
原子が周期構造を形成し、エネルギーがその条件で最も低い値となるように配列を形成する

気体 ⇒ 乱雑な分子の分布
原子または分子が互いに短距離相互作用を示しながら運動している

液体 ⇒ 固体と気体の中間的な状態

液体中の分子の相対的な位置 ⇒ 動径分布関数 $g(r)$ で表すことが出来る

有る分子が別の分子から距離 r の場所で dr の範囲に見いだされる確率として扱う

⇒ 確率は $g(r)r^2dr$ で定義される

液体における分子相互作用

完全結晶 $\Rightarrow g(r)$ は鋭く立ち上がって周期的に繰り返される
(欠陥構造や熱運動による移動おおきな揺らぎが無い場合が条件)
 \Rightarrow 結晶の固体構造は長距離規則性を持つ

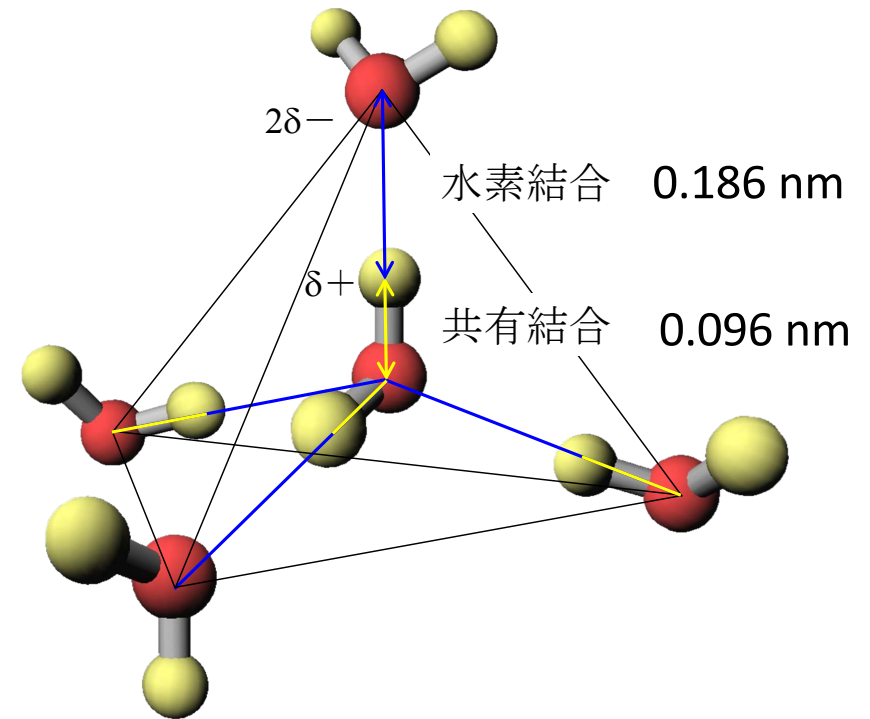
参考) 欠陥構造とは・・・固体構造を形成する原子は周期的な繰り返し構造を形成しており、決まった位置に決まった原子が入るが、この原子のごく一部分が抜けた状態で固体構造を形成する場合や、周期的な繰り返し構造の間の本来は原子が存在できない位置に原子やイオンとして存在するなどの、周期構造の乱れ（歪みなど）

結晶が融解すると \Rightarrow 分子として振る舞う
 \Rightarrow 長距離規則性を失い、分子を見いだす確率が全体で等しくなる

(密な状態は維持するので、分子が移動してもその場所へ違う分子が入ることから1つの分子が他の分子を見いだす確率は変わらない)

1個の H_2O 分子は4面体の頂点を他の H_2O 分子により囲まれている

(H_2O 分子間の水素結合. 共有結合しているOHの延長上に他の H_2O 分子のO原子が来るように配置している. H原子が2個のO原子に「共有」されているとも考えられる. 共有結合の結合距離が0.096 nmなのに対して, 水素結合の距離は0.186 nmと長い.)



100°Cにおける $g(r)$ から分子間力（水素結合）が十分強く、沸点まで局所構造に影響を与えることが分かる
氷の融点では約90%の水素結合が残る。
沸点では80%と減少する

液体－気体の界面

表面張力

液体は表面積を最小にする形をとる傾向にある
(ギブスの自由エネルギーを考えれば分かる)

- ⇒ 最大数の分子が内部に入り、表面に出ている分子の数を最小数とする
 - ⇒ 最大数の分子により取り囲まれる状態ができる (相互作用が最大)
 - ⇒ 均一な状態で密状態となるため球形となる (表面/体積が最小となる)
- しかし、重力が働くために球形を維持することが出来ない

ヘルムホルツエネルギーとギブスエネルギーから表面効果を表す
ある試料の表面積 σ を無限小量 $d\sigma$ 変えるための仕事は

$$dw = \gamma d\sigma$$

比例定数 γ を表面張力という

表面張力の次元はエネルギー/面積で単位は $J \cdot m^{-2}$ だが、通常は $N \cdot m^{-1}$ で示す
($1 J = 1 N \cdot m$)

表面積が減少すればヘルムホルツエネルギーが減少する ($d\sigma < 0$)

$$\Rightarrow dA < 0$$

表面は自然に収縮する

曲面

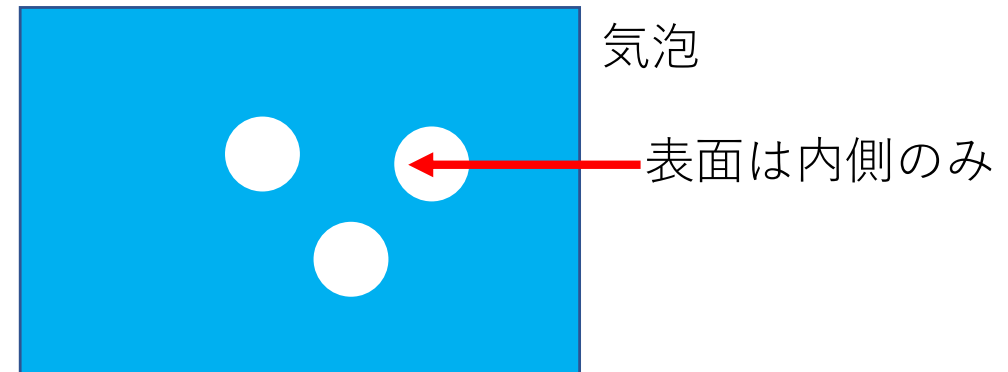
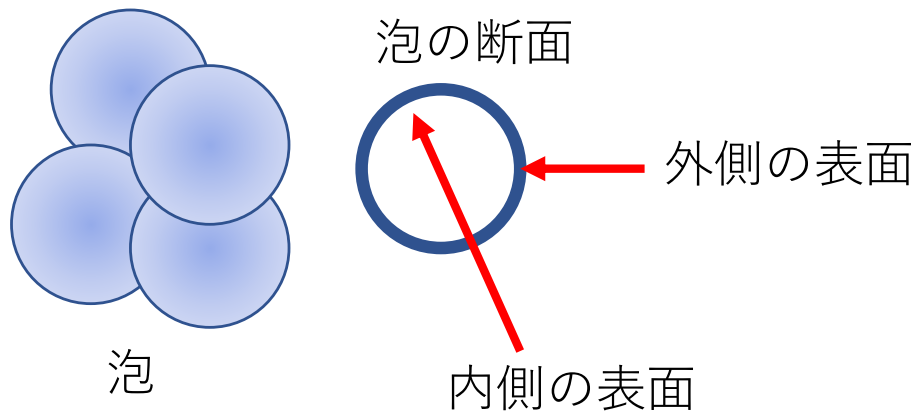
液体の表面を最小にする \Rightarrow 曲がった表面を形成

泡 \Rightarrow 気体（水蒸気や空気など）が薄膜の中に閉じ込められた状態

気体に接触する表面は二つある（外側と内側の表面）

液体中の気泡 \Rightarrow 液体中に生じた気体が詰まった穴

表面は内側のみ



泡の場合には気泡に対して表面積が2倍として取り扱えば良い

小滴（小さな泡）があるとする

内側と外側の気体は同一とする

泡の内側と外側に対して平衡にある小さな体積の液体として扱うことができる

小滴（小さな泡）があるとする
内側と外側の気体は同一とする
泡の内側と外側に対して平衡にある小さな体積の液体として扱うことが出来る

界面の凹の側の圧力 p_{in} 、凸の側の圧力 p_{out} は常に $p_{in} > p_{out}$ である

$$p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad \text{ラプラスの式}$$

内部の圧力 p_{in} は泡の半径を r とすると、外向きの力は圧力×面積であるから $4\pi r^2 p_{in}$

内側の向きの力は外圧 $4\pi r^2 p_{out}$ と表面張力から生じる

【表面張力の計算】

球の半径が dr 増加したとすると

$$d\sigma = 4\pi(r + dr)^2 - 4\pi r^2 = 8\pi r dr$$

(dr^2 は無小となる事から無視した)
この時の仕事は

$$dw = 8\pi\gamma r dr$$

仕事は力×距離であるから半径 r の時に距離 dr だけ変わろうとする力に逆らうためには

$$F = 8\pi\gamma r$$

が必要となる
つまり外側からの力は
であり、内圧と釣り合うことから

$$\text{外圧} + \text{表面張力} = 4\pi r^2 p_{out} + 8\pi\gamma r$$

$$4\pi r^2 p_{in} = 4\pi r^2 p_{out} + 8\pi\gamma r$$

となる

ラプラスの式

$$p_{in} = p_{out} + \frac{2\gamma}{r}$$

から表面が平坦となると圧力差が減少し、0へ向かう

⇒ 小さな気泡であればあるほど圧力差は大きい

例えば、シャンパンの気泡が半径0.10 nmであるとすると圧力差は1.5 kPaとなり、高さ15 cmの水柱を支えるだけの大きさがあることになる

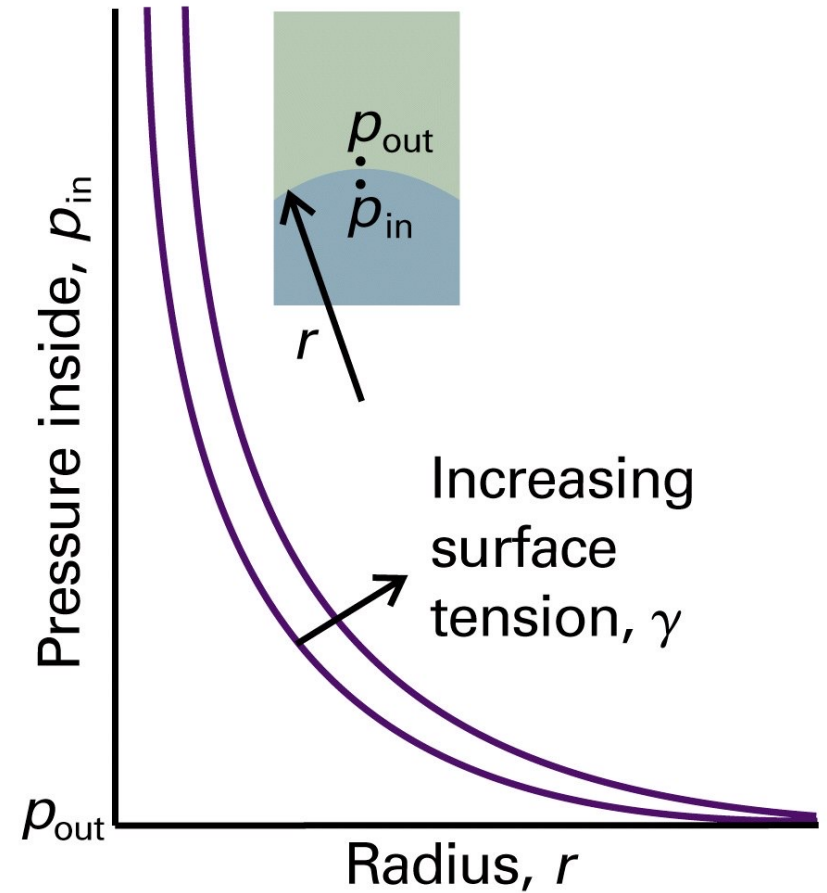


Figure 18-21
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

毛管作用

表面張力

⇒ 液体が毛管の中を上昇する

表面が平坦となる事で圧力差は0となる

⇒ 薄い水の膜が出来るだけ広く表面を被う時にエネルギーは最低となる

ガラスの毛管を水で濡らしたとき、水の膜は壁の内側をはい上がる

⇒ 毛管の中央部がへこむように曲率を持つようになる

⇒ メニスカス

管の内径を r 、液体の質量密度を ρ とし、メニスカスが半球形であると仮定したとき、メニスカスの下の水面と同じ高さの圧力は

$$P - \frac{2\gamma}{r} + \rho gh$$

となり、大気圧よりも低くなる。

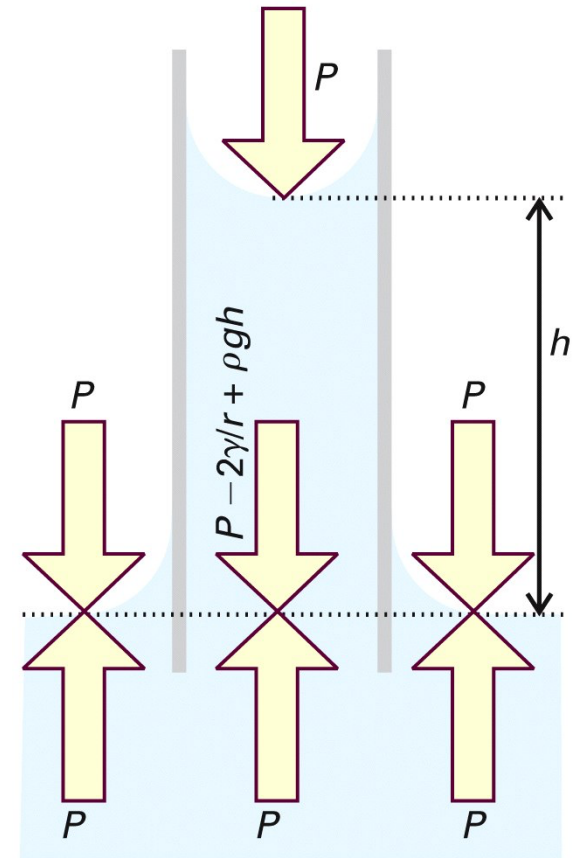


Figure 18-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

質量密度 ρ の液体が高さ h の液柱であったときの圧力は

$$P = \rho gh$$

である。
平衡となった状態では静水圧は圧力差と釣り合うから

$$\rho gh = \frac{2\gamma}{r}$$

であり、液中の高さは

$$h = \frac{2\gamma}{\rho gr}$$

である。また、表面張力は同じように

$$\gamma = \frac{\rho ghr}{2}$$

であることから液中の高さを測定することで表面張力を算出することが出来る。

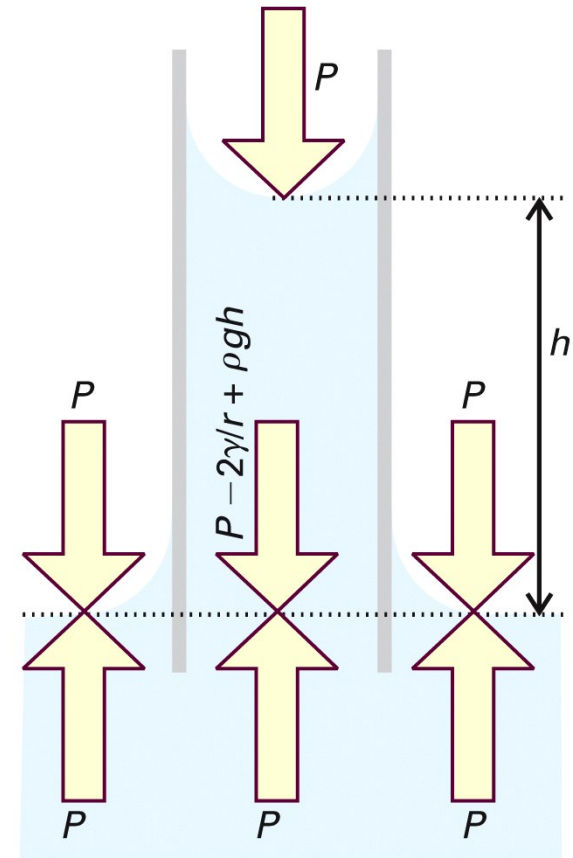


Figure 18-22
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula

$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2}$$

の式を用いて測定した表面張力の温度依存性を左図に示す。

表面張力は温度の上昇に伴い減少する。

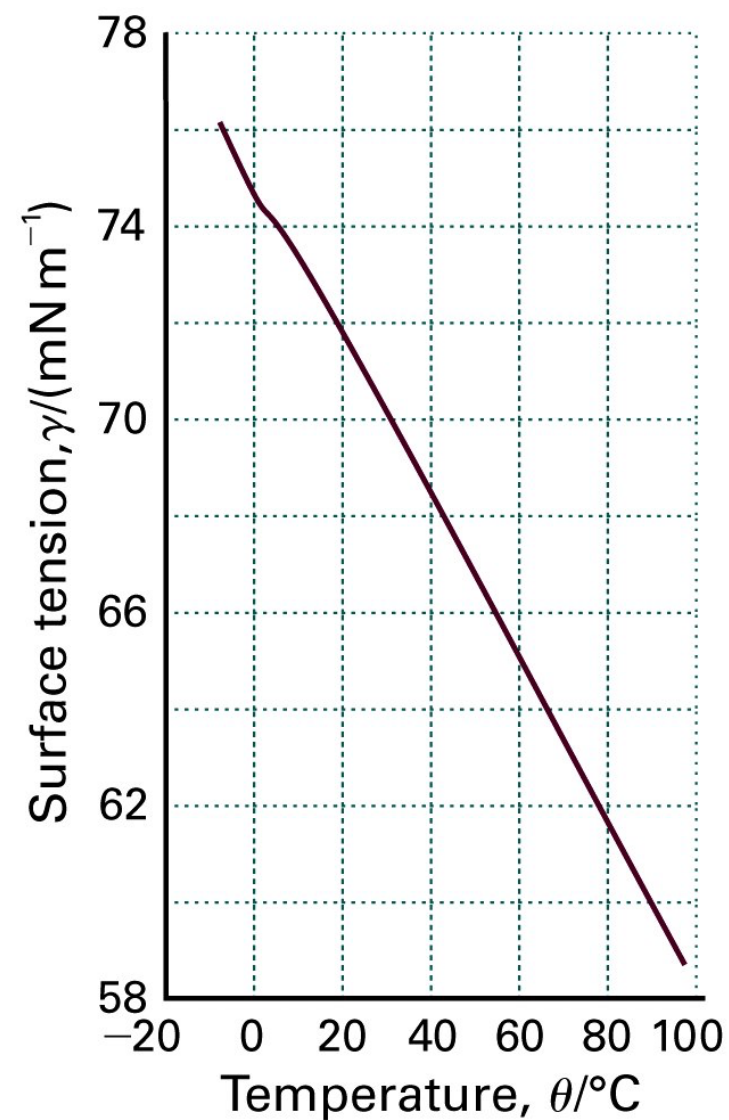


Figure 18-23
Atkins Physical Chemistry, Eighth Edition
© 2006 Peter Atkins and Julio de Paula