

気体の性質

電気分解の発見、実験装置の精度の向上のおかげで気体の性質が発見され、錬金術が化学に進化するきっかけとなった。気体の法則が、分子のどんな性質を反映しているかを順に紹介する。

気体とは

密度が低く希薄で、分子同士が十分はなれていて、ほとんど相互作用しないので、熱が伝わりにくい。

圧力とは

壁が受ける、単位面積単位時間あたりの撃力。分子質量と速度と衝突頻度に比例する

温度とは

分子運動の激しさの尺度。絶対温度が4倍になると、分子の平均速度は2倍になる。

理想気体とは

分子同士が衝突せず、引力も働かないと仮定した、仮想的な気体。密度が低く温度が高い時には現実の分子も理想気体に近いふるまいをする。

アボガドロの法則

「同温度、同圧力において、同じ体積に含まれる分子の個数は等しい」

分子数と体積の関係。 $V = C \cdot n$ (Cは定数)

つまり、分子の個数だけが問題で、個々の分子の大きさや重さは気体の体積には関係ない。液体であれば、例えば水1モル(18g)と、エタノール1モル(44g)を比べれば、もちろん後者のほうが体積は3倍ぐらい大きい。液体の中では、分子が密集していて、その体積を決めているのは分子の体積。逆に言えば、気体では分子が密集していないから、個々の分子の体積が問題にならない。逆に言えば、高圧や低温など、気体の密度が高くなる場合には、気体の性質は理想的でなくなる。

アボガドロの法則の分子的解釈

分子量4mの分子Aと、分子量mの分子Bが同じ体積の容器に入っているとす。同じ温度であれば、分子の質量(分子量)mが違って分子の運動エ

ネルギー E_k は同じ(エネルギーの等分配則)。 $E_k = \frac{1}{2}mv^2$ から、Aの速度

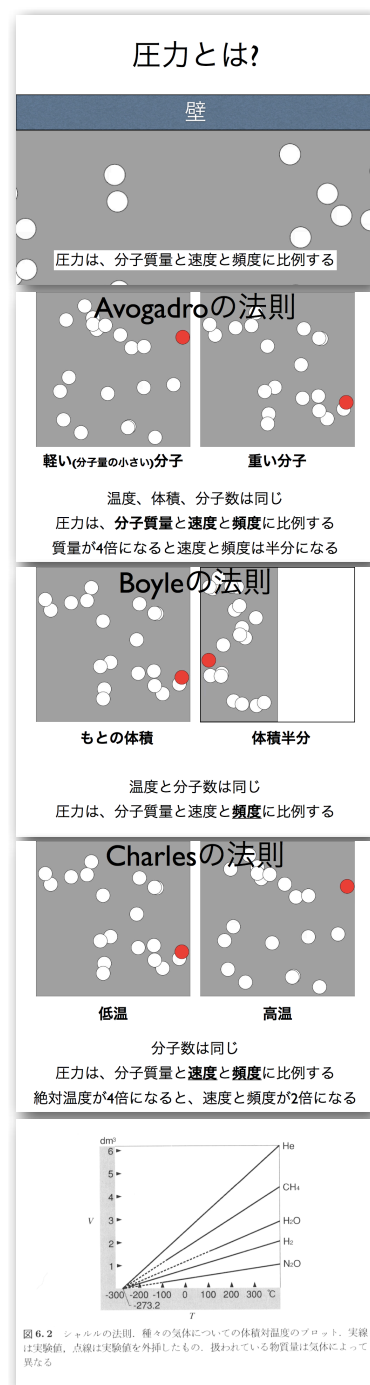
は、Bの速度の半分である。壁に衝突する分子が壁に衝突する時に加える撃力は、分子の運動量=質量×速度に比例するので、Aの撃力はBの倍である。しかし、Aは分子の速度が半分しかないの、衝突頻度が半分になり、結局AとBが壁に加える単位時間あたりの撃力=圧力は等しくなる。つまり、温度と体積が等しいなら、分子量にかかわらず圧力は等しい。

ボイルの法則

「気体は圧力に反比例して収縮する」

圧力と体積の関係。 $p \cdot V = A$ (Aは定数)

圧力とは、単位面積あたりに加わる力。力(単位はN)を面積で割ったもの。圧力の単位は $\text{Pa} = \text{N m}^{-2}$ 。質量1 kgの物体を地球の重力(重力加速度 9.8 m s^{-2})下で支えるのに要する力は9.8 N。大気圧は1013 hPa=101326 Paな



ので、1 m²の面積を大気が押す力は、101326 N、10,000 kg (10トン!) の物体を支える力と同じ。これは宇宙空間から地表までの大気の質量の和である。

ボイルの法則の分子的解釈

分子が壁にヒットすると、壁に撃力が加わる。壁に加わる力は、この撃力の和、圧力はそれを壁の面積で割ったもの。

気体容器の体積を半分にすると?

- 垂直壁: 個々の分子の与える撃力は変わらないが、往復する時間が半分になるので、衝突回数が倍増する。→圧力2倍。
- 水平壁: 個々の分子の与える撃力は変わらないが、面積が半分になる→圧力2倍。

結局すべての壁で圧力が倍増する。

シャルルの法則

「一定体積の気体の圧力は、温度に比例する」

温度と圧力の関係 $p = BT$

シャルルの法則の分子的解釈

分子の運動エネルギーは、温度に比例する。水の温度を10°C上げるのに要したエネルギーの倍のエネルギーを与えれば、水の温度は約20°C上がる。運動エネルギーは物体の速度の二乗に比例する($E_k = \frac{1}{2}mv^2$)から、温度(絶対温度)を2倍にすると、分子の速度は $\sqrt{2}$ 倍になる。気体容器の体積を変えずに絶対温度を倍にすると

- 分子の速度が $\sqrt{2}$ 倍になるので、撃力が $\sqrt{2}$ 倍になる。
- 壁に衝突する頻度が $\sqrt{2}$ 倍になる。

その結果、圧力は2倍になる。

3つの法則の統合

理想気体の状態方程式。Rは気体の種類によらない定数。つまり、どんな物質でも、ある温度、圧力での体積を測定すれば、その中に含まれる分子の数が直ちにわかる。どんな物質でも、気体にすれば、その質量と分子数から、分子量を求めることができる。

標準状態(273K、1気圧)での気体1モルの体積は22.4 L。

$$pV = nRT$$

気体の質量

理想気体の状態方程式には気体分子の分子量は出てこないが、気体の浮力などを考える際には、気体の質量が必要になる。浮力は、ある媒質(空気や水)のなかにある物体が、自身の体積によっておしのける媒質の重さに等しい。例えば人間(60 kg、密度0.95 kg/L、体積は63 L)が水(密度1.0 kg/L)に潜ると、63 L x 1.0 = 63 kg重の浮力が生じる。重力が人を下向きにひっぱる力60 kg重を差し引くと、3 kg重の力で上にひっぱられる。同じ理屈が気体でもなりたつ。大気は窒素(分子量28)が80%、酸素(分子量32)が20%で構成されていて、平均分子量は28.8。大気1モルと、ヘリウム1モルはどちらも標準状態で22.4Lだが、その質量は28.8gと4g。従って、22.4Lのヘリウム風船は、大気28.8 gをおしのけ、28.8 g重の浮力を生む。一方、風船の中には4 gのガスが入っているので、差引24.8g重の上向きの力が生じる。風船自体の質量が24.8g以下なら、その風船は上昇する。熱気球の場合は、大気圧下で、温度を上げることで、体積あたりの分子数(つまり気体の密度)を減らして浮力を得ている。



分圧の法則

多成分の気体では、それぞれの成分が同じ温度・体積での理想気体の状態方程式をみたす。全圧は、それぞれの成分の圧力(分圧)の和になる。

体積 V の容器に、分子 A が n_A モル、分子 B が n_B モル入っている時、 A の分圧は $p_A V = n_A RT/V$ 、 B の分圧は $p_B V = n_B RT/V$ となり、全圧

は $p = p_A + p_B = (n_A + n_B)RT/V$ となる。それぞれの分子が壁に与える撃力の大きさが圧力を生むことを考えると、この式の意味がわかりやすい。

実在気体(理想気体の限界)

現実の物質は、冷やしたり圧縮したりすると、液体や固体になってしまうが、理想気体は分子間の相互作用がないので、気体のまま。理想気体近似が破れる条件 = 気体の密度が高く、分子同士が近い場合。

密度が高い(圧力が高い)時

理想気体では、分子は十分小さいと考えたが、密度が非常に高くなると、分子の体積が無視できなくなる。分子同士が重なりあえないため、分子が実際に動ける空間が狭くなり、結果的に壁との衝突頻度が増える(圧力が高くなる)。

温度が低い時

理想気体では、分子の間には力(引力も斥力も)が働かないと考えたが、温度が低くなると、分子運動が遅くなり、分子同士がファンデルワールス力などの引力で凝集しはじめる。すると、壁との衝突頻度が減る(圧力が低くなる)

実在気体(CO_2)の、理想気体からのずれの大きさを表す次のような指標 z (圧縮因子)をプロットすると、次の図のようになる。

$$z = pV/nRT$$

ファンデルワールスの状態方程式

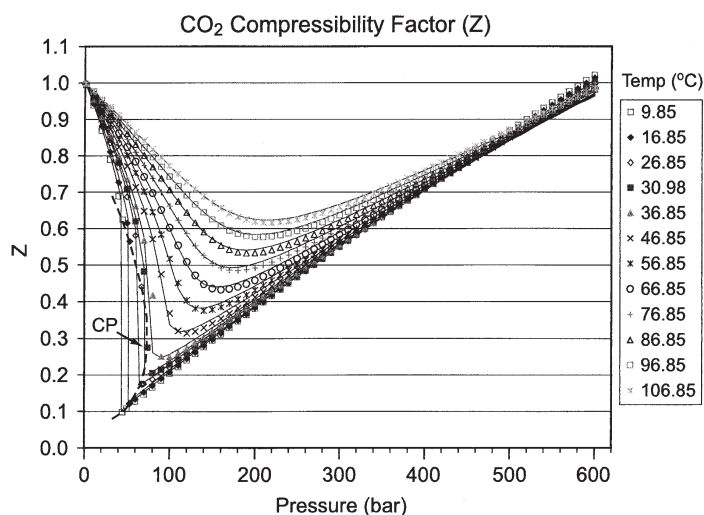
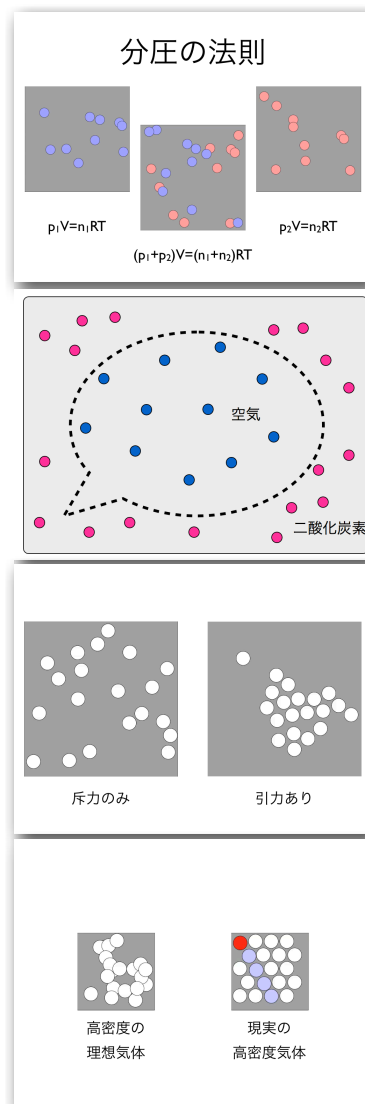
これらの、現実分子の特徴をとりいれて理想気体の状態方程式を補正したのが、ファンデルワールスの状態方程式。分子の体積の寄与を体積から差し引き、引力の寄与を圧力に加える。

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

Redlich-Kwongの状態方程式

van der Waalsの方程式の改良版。右図のグラフの点は実測値、実線はRedlich-Kwongの状態方程式によるフィッティングを表す。

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

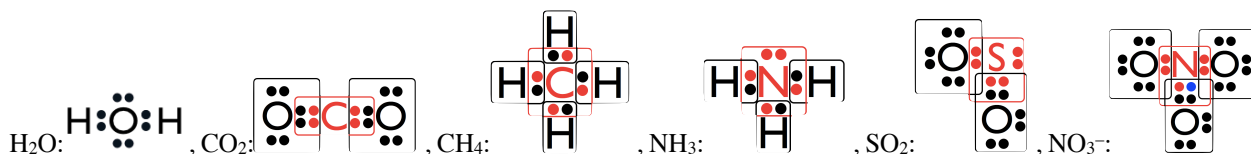


Spycher and Pruess. (2003). CO_2 - H_2O mixtures in the geological sequestration of CO_2 . I. Assessment and calculation of mutual solubilities from 12 to 100 C and up to 600 bar. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 67(16), 17-17. より引用

VSEPRモデルをもう一度!

VSEPR(原子価殻電子対反発モデル)は、分子の形を的確に予測する単純明快なすばらしい方法である。(左巻「基礎化学12講」)以下に、構造予測の手順を再掲する。

1. まず電子式を書く。これにより、原子の並び順と、結合の多重度と、各原子の非結合電子対がわかる。

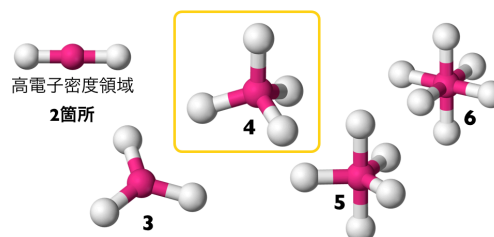


2. それぞれの原子の、高電子密度領域(結合と非結合電子対)の総数を数える。この時、

- 非結合電子対が複数ある場合は、それぞれを別々に数える。(H₂Oは非結合電子対が2箇所)
- 多重結合はそれぞれ一箇所と数える(CO₂は二重結合が2箇所、非結合電子対なし)

3. 高電子密度領域の数から、高電子密度領域の立体配置が決まる。

- 2ヶ所→直線
- 3ヶ所→三角形
- 4ヶ所→正四面体
- 5ヶ所→双三角錐またはピラミッド型
- 6ヶ所→正八面体



上の例では、水の酸素は4ヶ所あるので正四面体、CO₂の炭素は2ヶ所なので直線、CH₄の炭素は4ヶ所なので正四面体、NH₃の窒素は4ヶ所なので正四面体、SO₂の硫黄は3ヶ所なので三角形、NO₃⁻の窒素は3ヶ所なので三角形となる。

4. それぞれの高電子密度領域に、非共有電子対と原子をわりあてる。水の場合は、2ヶ所を水素に、2ヶ所を非共有電子対にわりあてる。

5. 分子の形を問われた時は、非共有電子対の存在は無視し、結合が作る形を答える。つまり、H₂Oの場合、2ヶ所の非共有電子対と2つの水素で、高電子密度領域の立体配置は四面体型になっているが、分子の形としては、2つの水素と酸素の位置関係だけに注目して、へ字型と呼ぶ。同様に、CO₂は直線分子、メタンは正四面体型分子、NH₃は三角錐型、SO₂はへ字型(平面三角形のうち1頂点が非共有電子対だから)、NO₃⁻は正三角形分子である。