

溶解度と飽和

溶解度:溶媒100gに溶ける溶質の最大量。混ぜる前に物質量の比であり、通常の濃度とは単位が違うことに注意。例: NaClの水への溶解度は27g。

溶解度まで溶質が溶けている状態を飽和状態、その溶液を飽和溶液と呼ぶ。

Raoultの法則

成分Aの純物質の蒸気圧を p_A^* 、モル分率を x_A とすると、溶液での分圧は

$$p_A = p_A^* x_A$$

成分AとBの混合物の全蒸気圧はこれらの和で表せるので、

$$p = p_A + p_B = p_A^* x_A + p_B^* x_B$$

(教科書図7.6)

沸点上昇

成分Bが不揮発性(=蒸気圧がほとんど0)であれば、溶液の蒸気圧 p は成分Aの蒸気圧 p_A に等しくなり、 x_B が増えるほど(x_A が減るほど)蒸気圧が小さくなる。つまり、溶質成分Bの濃度が上がると、蒸気圧が低くなり、沸騰しにくくなる。

このため、Bの濃度に比例して沸点が高くなる。

$$\Delta T_b = K_b m_B$$

ΔT_b は沸点の上昇量(K)、 m_B はBの質量モル濃度、比例係数 K_b をモル沸点上昇と呼ぶ。

実在溶液の蒸気圧

A成分同士の分子間相互作用および、B成分同士の分子間相互作用に比べて、A-B間相互作用が弱い場合、2つの成分を混ぜると、分子間の結びつきが弱くなり、蒸発しやすくなる = 蒸気圧が上昇する。このため、溶液の蒸気圧は、Raoultの法則よりも大きくなる。また、混合することで吸熱する。

逆に、異種分子間相互作用が強い場合には、混合すると蒸気圧が下がり、発熱する。

凝固点降下

溶液から、溶媒分子だけが結晶化する場合(例えば、水溶液から、水だけが結晶化する場合)を考える。

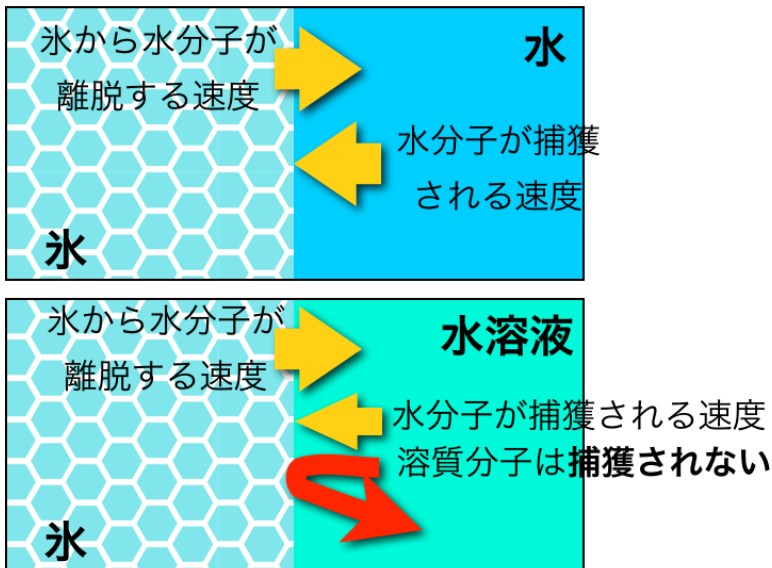
純水と氷の固液平衡(融点、凝固点)では、氷が融けて中の水分子が液体に出ていく頻度と、液体の水分子が氷表面にとらえられて凍る頻度がつりあっている。

ここで、水に溶質分子が溶けている場合を考える。この場合も、氷が融けて中の水分子が液体に出ていく頻度は変わらないが、液体の水分子が氷表面に到達する頻度が下がるので、氷の融解が優勢となる。温度をもう少し下げれば、氷の融解頻度が下がって、水溶液のなかの水が凍る頻度とつりあう。このため、融点(凝固点)は低くなる。

沸点上昇の場合と同様、凝固点は、おおよそ溶質の濃度に比例して低くなる。

$$\Delta T_f = K_f m_B$$

ΔT_f は凝固点の降下量(K)、 m_B はBの質量モル濃度、比例係数 K_f をモル凝固点降下と呼ぶ。



氷に塩をかけると、氷表面の水に塩がとけて、濃厚な食塩水ができる。食塩水中では、氷の凝固点下がるので、氷の表面が強制的に融けはじめ、その時に融解潜熱が奪われるために食塩水の温度が即座に低下するとともに、食塩水の濃度が下がり、やがて平衡に達する。この方法で、氷の温度は -20°C ぐらいまで下げることができる。

固体

原子・分子の並び方で分類される。同じ物質でも、複数の固体状態が存在する。(多形、アモルファス、液晶など)

結晶の作り方

溶質の結晶化: 飽和溶液を作ってから、溶媒を蒸発させる、温度を下げる、etc.

溶媒・純物質の結晶化: 温度を下げる・圧力を加える、etc.

食塩水の場合、塩だけを結晶化させることができるし、水だけを結晶化させることもできる。しかし、食塩水の結晶はできない。溶液の時の分率を保ったまま結晶になることはない。

金属の場合は、混合物の結晶(金属間化合物)ができるが、その場合でも溶液の分率が保たれるわけではない。単位格子内に含まれる原子や分子の個数は限られているので、原子の個数の比率も整数比になる。

結晶化の利用

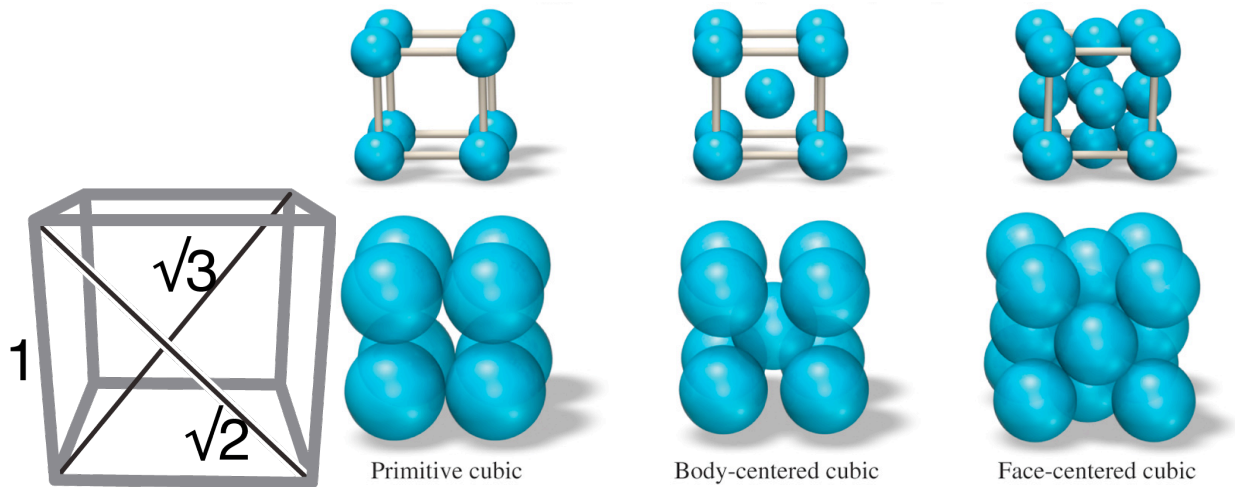
溶液からの結晶化ならエネルギーがわずかで済む。

物質を精製する: 薬を作る場合など。

構造解析: タンパク質の構造解析に結晶化技術が不可欠である。

基本的な結晶

単純立方格子(SCL)、体心立方格子(BCC)、面心立方格子(FCC)など。



単純立方格子: 一辺の長さが原子半径の2倍、単位格子内の原子数1、配位数6

体心立方格子: 立方体対角線の長さが原子半径の4倍、単位格子内原子数____、配位数____

面心立方格子: 面内対角線の長さが原子半径の4倍、単位格子内原子数____、配位数____

一般には、配位数が多いほど安定になるので、結晶は最密充填構造になりやすい。

原子半径を x とすると、

単純立方格子の単位格子の体積は $8x^3$

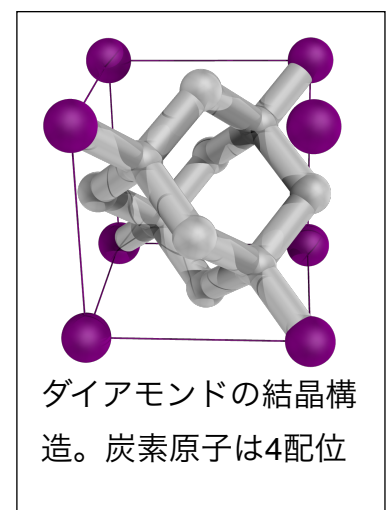
体心立方格子の単位格子の体積は_____

面心立方格子の単位格子の体積は_____

ほかにも結晶構造は無数に存在する。

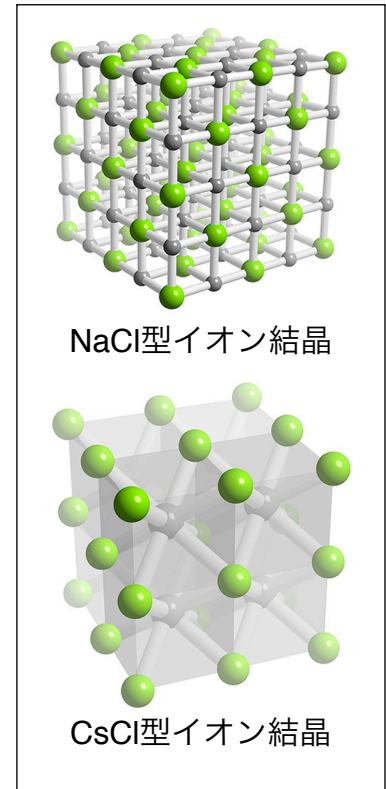
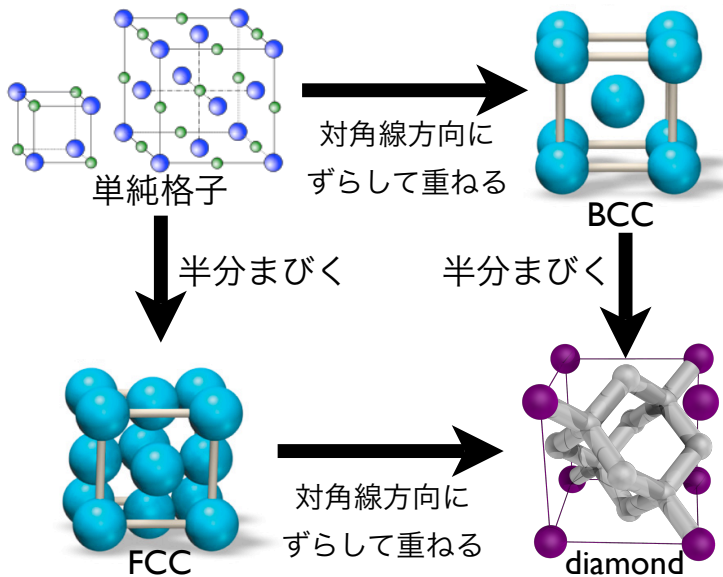
結晶の密度

密度 = (単位格子内の原子の全質量) ÷ (単位格子の体積)



共有結合結晶

ダイヤモンド、水晶など。延性・展性がなく脆い。配位数が小さい。



イオン結晶

陽イオンと陰イオンが交互に並ぶ。

陽イオン同士、陰イオン同士は隣接しない。

NaCl型: 各イオンがFCC、全体としては単純格子類似

CsCl型: 各イオンは単純格子、全体としてはBCC類似

限界イオン半径比

周期が近い元素では、陰イオンのほうが大きい。(NaCl, LiCl, etc.)

対イオンの配位数が大きいほうが安定。(NaCl型6配位 < CsCl型8配位)

陽イオンが小さすぎると、陰イオン同士が接触するため、不安定になる

= 結晶構造が変わる。

NaCl型: _____ CsCl型: _____

アモルファス固体

“非定形の”。ガラスと同義。¹

液体が乱雑な構造のまま、固化した状態。

結晶のような、秩序をもたない乱れた構造をもつ。

結晶化温度より低温の、非常に粘度の高い「液体」。準安定状態。

熔融状態から急冷して作る / 気相から析出させて作る。

黒曜石、アモルファス合金、琥珀、ソーダガラス、シリカガラス、シリカゲルなど。

アモルファス固体な食品も多数ある。飴、米、かつおぶし、アイスクリームなど。

¹ 「アモルファス」は、原子の配列が乱れた様子を指し、構造に着目した呼び方。「ガラス」は、液体の粘性が非常に高くなって、冷え固まった状態を指し、運動に着目した呼び方。