

反応物理化学I

マッカーリ・サイモン物理化学(下)

16章 気体の性質

16.1 十分に希薄な場合、 すべての気体は、理想的に振舞う

希薄：分子が十分に離れている → 相互作用・分子の実体積が無視できる
分子の大きさに比べ空間が大

理想気体の状態方程式が成り立つ (1atm, 0℃のとき誤差1%以内)

分子体積および分子間力を持たない気体

$$PV = nRT \cdots (16.1a)$$

$$P\bar{V} = RT \cdots (16.1b) \quad \text{ただし、}\bar{V} = V/n$$

体積、質量、エネルギー → 示量性の変数

「大きい・・・」「小さい・・・」「多い・・・」「少ない・・・」という形容詞

圧力、温度、密度 → 示強性の変数

「高い・・・」「低い・・・」「強い・・・」「弱い・・・」という形容詞

示量性の変数をモル数、粒子数で割ると示強性になる 例) $V/n = \bar{V}$

SI単位系

体積：[m³]または[L]、 圧力：[Pa]、 力：[N]、 温度：[K]

圧力について

表 16-1 圧力を表すいろいろな単位

$$1 \text{ パスカル (Pa)} = 1 \text{ N m}^{-2} = 1 \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-2}$$

$$1 \text{ 気圧 (atm)} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$= 1.01325 \text{ bar}$$

$$= 101.325 \text{ kPa}$$

$$= 1013.25 \text{ mbar}$$

$$= 760 \text{ Torr}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 0.1 \text{ MPa}$$

$$\text{M (メガ)} = 10^6$$

$$\text{K (キロ)} = 10^3$$

$$\text{h (ヘクト)} = 10^2$$

$$\text{d (デシ)} = 10^{-1}$$

$$\text{c (センチ)} = 10^{-2}$$

$$\text{m (ミリ)} = 10^{-3}$$

$$\mu \text{ (マイクロ)} = 10^{-6}$$

$$\text{n (ナノ)} = 10^{-9}$$

$$\text{\AA (オングストローム)} = 10^{-10} \text{ m}$$

温度について

$P \rightarrow 0$ のとき、理想気体の状態方程式(16.1b)より

$$T = \lim_{P \rightarrow 0} \frac{P\bar{V}}{R} \cdots (16.3) \quad \bar{V} > 0 \text{ のため、} T > 0$$

摂氏温度 t と華氏温度 T の関係

$$t / ^\circ\text{C} = T / \text{K} - 273.15 \cdots (16.4)$$

(水の三重点 273.16 K から 1 K を規定)

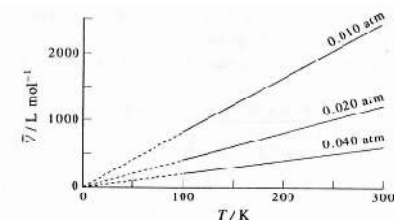


図 16-1 Ar(g) のモル体積の実験値(実線)を T/K の関数として 0.040 atm, 0.020 atm, 0.010 atm の場合についてプロットした図。三つの圧力での軸を補外すると、すべて原点を通る(破線)。

気体定数について

$T = 273.15 \text{ K}$ で $P \rightarrow 0$ とすると
 $P\bar{V} = 22.414 \text{ L atm mol}^{-1}$
 したがって、
 $R = P\bar{V}/T = 0.082058 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

表 16・2 いろいろな単位で表した気体定数 R の値

$R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$= 0.083145 \text{ dm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$= 83.145 \text{ cm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$= 0.082058 \text{ L atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$= 82.058 \text{ cm}^3 \text{ atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

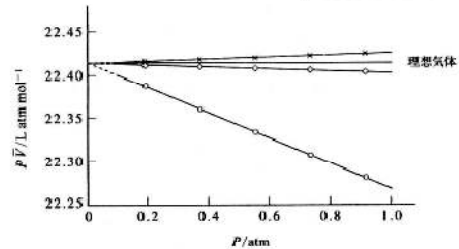


図 16・2 $\text{H}_2(\text{g})$ (\times), $\text{N}_2(\text{g})$ (\diamond), $\text{CO}_2(\text{g})$ (\circ) について $T = 273.15 \text{ K}$ で、 $P\bar{V}$ の実測値を P に対してプロットした図。3 種類すべての気体のデータを $P \rightarrow 0$ へ補外すると $P\bar{V} = 22.414 \text{ L atm mol}^{-1}$ の値になる(理想的挙動)。

16.2 ファン・デル・ワールス方程式は2パラメーターの状態方程式の一例である

高圧領域における理想気体の状態方程式からのずれ
 分子種が及ぼす影響

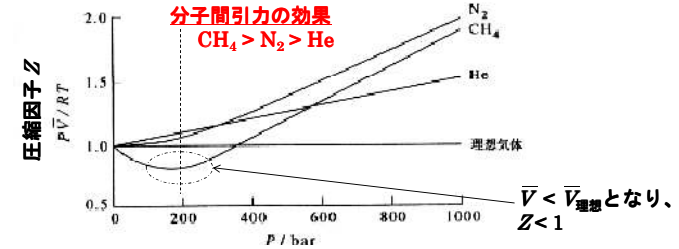


図 16・3 1 モルのヘリウム、窒素、メタンについて、300 K における、圧力に対する $P\bar{V}/RT$ のプロット。この図から、理想気体方程式 $P\bar{V}/RT = 1$ が高圧で成立しないことがわかる。

高圧領域における理想気体の状態方程式からのずれ
 温度が及ぼす影響

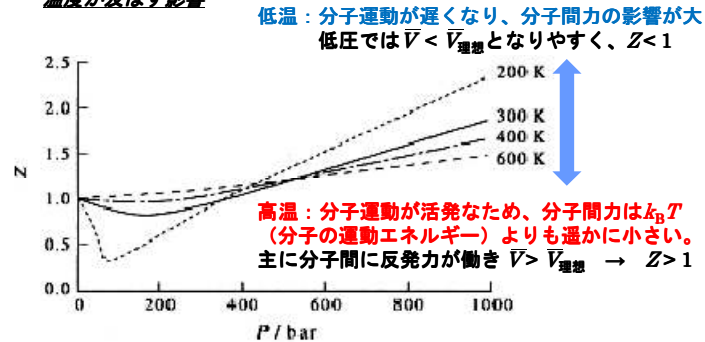


図 16・4 いろいろな温度におけるメタンの圧縮因子の圧力依存性。この図から、高温になると分子間引力の効果が薄れてくることがわかる。

高圧では、分子間力の影響を無視できない。~~理想気体~~
 ファン・デル・ワールス方程式の利用

ファン・デル・ワールス方程式

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT \quad \dots (16.5)$$

$$\text{式(16.5)から } P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2}$$

$$\text{したがって } Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{V - b} - \frac{a}{RTV} \quad \dots (16.6)$$

高圧では $\bar{V} - b$ が小で
 第1項が支配的

低圧では a の影響大で
 第2項が支配的

(図16.3, 16.4 参照)

a, b : ファン・デル・ワールス定数
 (a は分子間引力、 b は分子の大きさ
 に対する補正, 表16.3参照)

表 16・3 いろいろな物質のファン・デル・ワールス定数

化学種	$a/\text{dm}^6 \text{ bar mol}^{-2}$	$a/\text{dm}^6 \text{ atm mol}^{-2}$	$b/\text{dm}^3 \text{ mol}^{-1}$
ヘリウム	0.034 598	0.034 145	0.023 733
ネオン	0.216 66	0.213 82	0.017 383
アルゴン	1.348 3	1.330 7	0.031 830
クリプトン	2.283 6	2.253 7	0.038 650
水素	0.246 46	0.243 24	0.026 665
窒素	1.366 1	1.349 3	0.038 577
酸素	1.382 0	1.363 9	0.031 860
一酸化炭素	1.473 4	1.454 1	0.039 523
二酸化炭素	3.655 1	3.607 3	0.042 816
アセチレン	4.304 4	4.248 1	0.037 847
メタン	2.302 6	2.272 5	0.043 067
エタン	5.581 8	5.508 8	0.065 144
エタン	4.611 2	4.550 9	0.058 99
プロパン	9.391 9	9.269 1	0.090 494
ブタン	11.888	11.706	0.116 41
2-メチルプロパン	13.328	13.153	0.116 45
ペンタン	19.124	18.874	0.145 10
ベンゼン	18.876	18.629	0.119 54

その他の状態方程式

レドリック-ウォン方程式
$$P = \frac{RT}{\bar{V} - B} - \frac{A}{T^{1/2}\bar{V}(\bar{V} + B)} \quad (16\cdot7)$$

(A, B: 定数)

ペン-ロビンソン方程式
$$P = \frac{RT}{\bar{V} - \beta} - \frac{\alpha}{\bar{V}(\bar{V} + \beta) + \beta(\bar{V} - \beta)} \quad (16\cdot8)$$

(α, β: 定数)

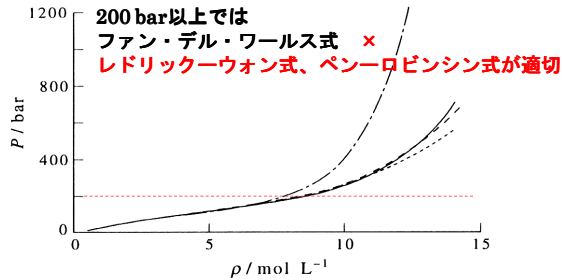


図 16-5 400 K のエタンについて、実測の圧力対密度の関係(——)とファン・デル・ワールズ方程式(---), レドリック-ウォン方程式(----), ペン-ロビンソン方程式(- - -)による予測との比較。

16.3 ファン・デル・ワールズ状態方程式は
気体状態と液体状態の両方を記述できる

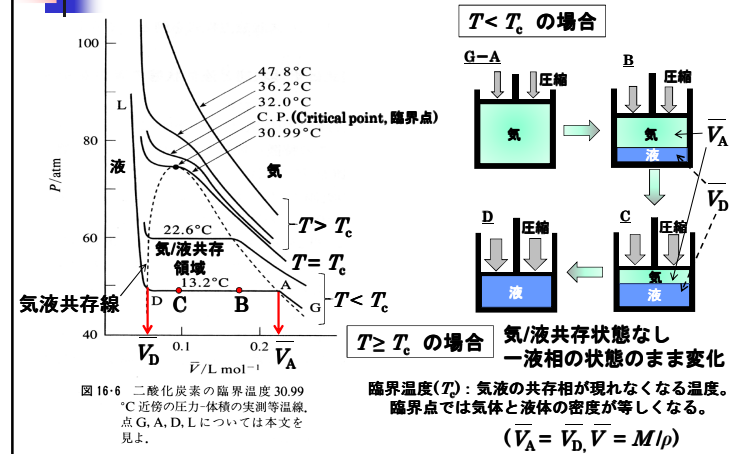


図 16-6 二酸化炭素の臨界温度 30.99 °C 近傍の圧力-体積の実測等温線。点 G, A, D, L については本文を見よ。

ファン・デル・ワールズ式の等温線 $T < T_c$ の場合

ファン・デル・ワールズ式は、
気/液共存領域の P vs \bar{V} 関係を
表すことができない。

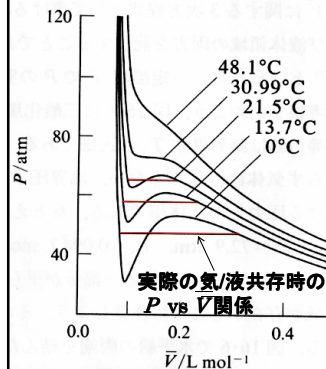


図 16-7 ファン・デル・ワールズ方程式 (式 16-5) から計算した二酸化炭素の臨界温度近傍の圧力-体積の等温線。

$\Delta ABX = \Delta XCD$ となる
X 軸に平行な線 AD が本来の
気液共存状態の等温線

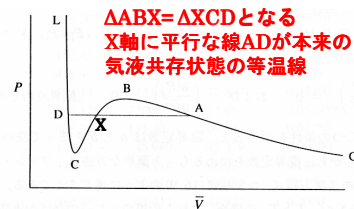


図 16-8 臨界温度以下の温度における典型的なファン・デル・ワールズの圧力-体積の等温線。水平線はループ部分の上下の面積が等しくなるように引いてある。

ファン・デル・ワールズ式(例題 16-2)

$$\bar{V}^3 - \left(b + \frac{RT}{P}\right)\bar{V}^2 + \frac{a}{P}\bar{V} - \frac{ab}{P} = 0 \quad (16\cdot9)$$

$T > T_c$ の場合、 \bar{V} に 3 つの解 (ただし、1 つは実数、残りは虚数)

$T < T_c$ および $P \approx P_c$ の場合、 \bar{V} に 3 つの解 (図 16-8 の D, X, A)

$T = T_c$ の場合、 \bar{V} の 3 つの解が同じ一つの実数

臨界点 $T = T_c$ および $P = P_c$ のときの \bar{V} の解から、ファン・デル・ワールズ式は

$(\bar{V} - \bar{V}_c)^3 = 0$ のように表すことができる。したがって、

$$\bar{V}^3 - 3\bar{V}_c\bar{V}^2 + 3\bar{V}_c^2\bar{V} - \bar{V}_c^3 = 0 \quad (16\cdot10)$$

式(16.9)と(16.10)は同じであるため

$$3\bar{V}_c = b + \frac{RT_c}{P_c} \quad ① \quad 3\bar{V}_c^2 = \frac{a}{P_c} \quad ② \quad \bar{V}_c^3 = \frac{ab}{P_c} \quad ③ \quad (16\cdot11)$$

③÷②より $\bar{V}_c = 3b$ (16-12a)

これを②に代入すると $P_c = \frac{a}{27b^2}$ (16-12b)

\bar{V}_c と P_c を①に代入すると $T_c = \frac{8a}{27bR}$ (16-12c)

その他の臨界定数の求め方

臨界点が変わ曲点であること(以下)を利用して臨界定数の式が導出可能

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \bar{V}}\right)_T = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \bar{V}^2}\right)_T = 0 \quad \left(\text{ただし、} P = \frac{RT}{\bar{V}-b} - \frac{a}{\bar{V}^2}\right)$$

表 16・4 いろいろな物質の臨界定数の実験値

化学種	T_c/K	P_c/bar	P_c/atm	$\bar{V}_c/\text{L mol}^{-1}$	$P_c \bar{V}_c/RT_c$
ヘリウム	5.1950	2.2750	2.2452	0.05780	0.30443
ネオン	44.415	26.555	26.208	0.04170	0.29986
アルゴン	150.95	49.288	48.643	0.07530	0.29571
クリプトン	210.55	56.618	55.878	0.09220	0.29819
水素	32.938	12.838	12.670	0.06500	0.30470
窒素	126.20	34.000	33.555	0.09010	0.29195
酸素	154.58	50.427	50.768	0.07640	0.29975
一酸化炭素	132.85	34.935	34.478	0.09310	0.29445
塩素	416.9	79.91	78.87	0.1237	0.28517
二酸化炭素	304.14	73.843	72.877	0.09400	0.27443
水	647.126	220.55	217.66	0.05595	0.2295
アンモニア	405.30	111.30	109.84	0.07250	0.23945
メタン	190.53	45.980	45.379	0.09900	0.28735
エタン	305.34	48.714	48.077	0.1480	0.28399
エチレン	282.35	50.422	49.763	0.1290	0.27707
プロパン	369.85	42.477	41.922	0.2030	0.28041
ブタン	425.16	37.960	37.464	0.2550	0.27383
2-メチルプロパン	407.85	36.400	35.924	0.2630	0.28231
ペンタン	469.69	33.643	33.203	0.3040	0.26189
ベンゼン	561.75	48.758	48.120	0.2560	0.26724

(16・12 a, b, c)を利用してファン・デル・ワールズ定数を T_c, P_c で表すと

$$a = \frac{27(RT_c)^2}{64P_c} \quad b = \frac{RT_c}{8P_c} \quad (16 \cdot 14)$$

例題 16・3 ファン・デル・ワールズ方程式について、比 $P_c \bar{V}_c/RT_c$ を計算せよ。

解答: 式(16・12 b)に式(16・12 a)を掛けて、つぎに式(16・12 c)の R 倍で割ると、

$$\frac{P_c \bar{V}_c}{RT_c} = \frac{1}{R} \left(\frac{a}{27b^2} \right) (3b) \left(\frac{27bR}{8a} \right) = \frac{3}{8} = 0.375 \quad (16 \cdot 13)$$

が得られる。

例題 16・4 表 16・4 の臨界定数のデータを用いて、エタンのファン・デル・ワールズ定数を求めよ。

$$\begin{aligned} \text{解答: } a &= \frac{27(0.083145 \text{ dm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1})^2 (305.34 \text{ K})^2}{64(48.714 \text{ bar})} \\ &= 5.5817 \text{ dm}^6 \text{ bar mol}^{-2} = 5.5088 \text{ dm}^6 \text{ atm mol}^{-2} \end{aligned}$$

および

$$\begin{aligned} b &= \frac{(0.083145 \text{ dm}^3 \text{ bar mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) (305.34 \text{ K})}{8(48.714 \text{ bar})} \\ &= 0.065144 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

16.4 ファン・デル・ワールズ方程式は 対応状態の原理に従う

$a=3P_c \bar{V}_c^2$ (16・11)および $b=\bar{V}_c/3$ (16・12a)を
ファン・デル・ワールズ式(16・5)に代入

$$\left(P + \frac{3P_c \bar{V}_c^2}{\bar{V}^2}\right) \left(\bar{V} - \frac{1}{3} \bar{V}_c\right) = RT$$

$P_c \bar{V}_c$ で両辺を割ると

$$\left(\frac{P}{P_c} + \frac{3}{\bar{V}^2}\right) \left(\frac{\bar{V}}{\bar{V}_c} - \frac{1}{3}\right) = \frac{RT}{P_c \bar{V}_c} = \frac{RT}{\frac{3}{8} RT_c} = \frac{8}{3} \frac{T}{T_c}$$

$$P_c \bar{V}_c = 3 RT_c/8 \quad (16 \cdot 13) \text{より}$$

換算量 $P_R = P/P_c$, $\bar{V}_R = \bar{V}/\bar{V}_c$, $T_R = T/T_c$ を利用すると

$$\left(P_R + \frac{3}{\bar{V}_R^2}\right) \left(\bar{V}_R - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3} T_R \quad (16 \cdot 15)$$

特徴 ・ 特定の気体に固有の量 (例えば、 a, b など) が存在しない
・ 異種の気体でも、 P_R, \bar{V}_R, T_R のうち2つが同じであれば
残りの一つも等しい

対応状態の原理

すべての気体は、対応する条件(P_R, T_R, \bar{V}_R の値が同じ)で比較すると、
同一の性質を示す。

P_R, T_R, \bar{V}_R が同じ気体は、「対応状態にある」という。

対応状態の原理を利用した圧縮因子 Z の式

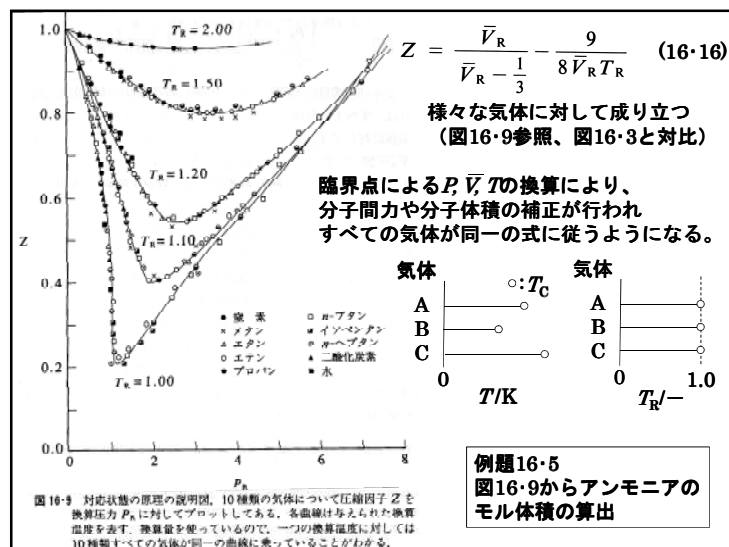
$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V}-b} - \frac{a}{RT\bar{V}} \quad (16 \cdot 6)$$

$a=3P_c \bar{V}_c^2$ (16・11)と $b=\bar{V}_c/3$ (16・12a)を代入

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = \frac{\bar{V}}{\bar{V} - \frac{1}{3} \bar{V}_c} - \frac{3P_c \bar{V}_c^2}{RT\bar{V}} = \frac{\bar{V}/\bar{V}_c}{\bar{V}/\bar{V}_c - 1/3} - \frac{3P_c \bar{V}_c}{RT} \times \frac{\bar{V}_c}{\bar{V}}$$

$P_c \bar{V}_c = 3 RT_c/8$ (16・13)を代入し、換算量を導入すると

$$Z = \frac{\bar{V}_R}{\bar{V}_R - \frac{1}{3}} - \frac{9}{8 \bar{V}_R T_R} \quad (16 \cdot 16)$$



16.5第二ビリアル係数は分子間ポテンシャルの決定に使うことができる

ビリアル状態方程式

$$1/\bar{V} \text{ の多項式 } Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{\bar{V}} + \frac{B_{3V}(T)}{\bar{V}^2} + \dots \quad (16-17)$$

($\bar{V} \rightarrow \infty$ で $Z \rightarrow 1$)

$$P \text{ の多項式 } Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \dots \quad (16-18)$$

($P \rightarrow 0$ で $Z \rightarrow 1$)

Z だけでなくエネルギーやエントロピーも $1/\bar{V}$ や P の多項式
(ビリアル展開)で表される

$B_{2V}(T), B_{2P}(T)$: ビリアル係数 (n =正の整数)
 $n=2$ の場合、第二ビリアル係数

$$B_{2V}(T) = RTB_{2P}(T) \quad (16-19)$$

Z の算出については、第3項までで十分
第二ビリアル係数が最も理想性からのずれに関与

表 16-5 25 °C のアルゴンの場合の Z のビリアル展開、式(16-17)における最初の数項

P/bar	$Z = P\bar{V}/RT$
	$1 + \frac{B_{2V}(T)}{\bar{V}} + \frac{B_{3V}(T)}{\bar{V}^2} + \text{残りの項}$
1	$1 - 0.00064 + 0.00000 + (+0.00000)$
10	$1 - 0.00648 + 0.00020 + (-0.00007)$
100	$1 - 0.06754 + 0.02127 + (-0.00036)$
1000	$1 - 0.38404 + 0.08788 + (+0.37232)$

影響が
ほとんどない

第二ビリアル係数の決定

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B_{2P}(T)P + B_{3P}(T)P^2 + \dots$$

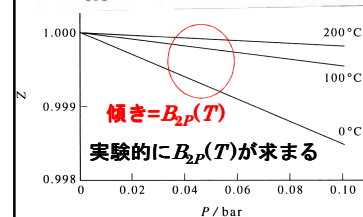


図16-10 $\text{NH}_3(\text{g})$ の 0 °C, 100 °C, 200 °C における低圧領域での Z の P に対するプロット。式(16-18)と式(16-19)によると直線の傾きが $B_{2P}(T)/RT$ に等しい。それぞれの傾きから、 $B_{2P}(0^\circ\text{C}) = -0.345 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B_{2P}(100^\circ\text{C}) = -0.142 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $B_{2P}(200^\circ\text{C}) = -0.075 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ が得られる。

$B_{2V}(T)=0$ となる温度
ボイル温度

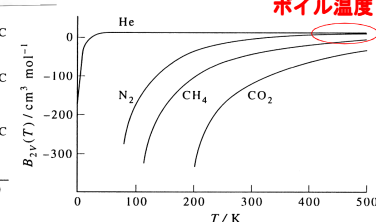


図16-11 数種の気体の第二ビリアル係数の温度に対するプロット。 $B_{2V}(T)$ は低温においては負であり、温度とともにある点まで増加するが、その後緩やかな極大をとる。(ここでは、ヘリウムの場合だけ見えている。)

ボイル温度では、
分子間相互作用が反発力=引力となり
互いに打ち消しあい、理想的に振舞う

分子間相互作用とビリアル係数の関係

2個の分子間の相互作用 \propto 分子中心間の距離 r

(簡易化のため分子の回転は無視。
ただし、極成分子では無視できない)

ポテンシャルエネルギーを $u(r)$ とすると

$$B_{2V}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty [e^{-u(r)/k_B T} - 1] r^2 dr \quad (16\cdot20)$$

N_A : アボガドロ数 k_B : ボルツマン定数 ($=R/N_A$)

$u(r)=0$ のとき $B_{2V}(T)=0 \rightarrow$ 式(16・17)より $Z=1$
すなわち分子間相互作用がなければ理想的挙動となる。

$u(r)$ は、 r の大きな領域では引力が働く

$$u(r) \longrightarrow -\frac{C_6}{r^6} \quad (16\cdot21)$$

マイナスの符号は引力を示す。
 C_6 : 分子の種に固有の係数

r の小さな領域では反発力が働く

$$u(r) \longrightarrow \frac{C_n}{r^n} \quad (16\cdot22)$$

n : 正の整数(しばしば $n=12$)
 C_n : 分子種により異なる係数

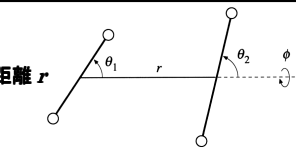


図 16・12 相互作用する2個の直線分子。一般に、2分子間の相互作用はおのおのの中心間の距離(r)およびその向き(θ_1, θ_2, ϕ)に依存する。

したがって、分子間ポテンシャルエネルギーは、(16・21)と(16・22)の和。
 $n=12$ とすると

$$u(r) = \frac{C_{12}}{r^{12}} - \frac{C_6}{r^6} \quad (16\cdot23)$$

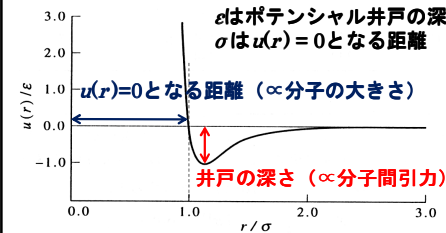
または、

$$u(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (16\cdot24)$$

レナード・ジョーンズポテンシャル

ただし、 $C_{12}=4\epsilon\sigma^{12}$ および $C_6=4\epsilon\sigma^6$ ϵ, σ : レナード・ジョーンズパラメーター

ϵ はポテンシャル井戸の深さ \rightarrow 分子間引力の目安
 σ は $u(r)=0$ となる距離 \rightarrow 分子の大きさの目安



例題16・6 ϵ について

図 16・13 レナード・ジョーンズポテンシャル $u(r)/\epsilon = 4[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6]$ を r/σ に対してプロットした図。ポテンシャルの井戸の深さが ϵ であり、 $r/\sigma=1$ のとき $u(r)=0$ であることがわかる。

式(16・24)を(16・20)に代入すると

$$B_{2V}(T) = -2\pi N_A \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{4\epsilon}{k_B T} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \right\} - 1 \right] r^2 dr \quad (16\cdot25)$$

換算温度 $T^* = k_B T/\epsilon$ とし、 $r/\sigma = x$ ($r = \sigma x$, $dr = \sigma dx$) とすると

$$B_{2V}(T^*) = -2\pi\sigma^3 N_A \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{4}{T^*} (x^{-12} - x^{-6}) \right\} - 1 \right] x^2 dx \quad (16\cdot26)$$

両辺を $2\pi\sigma^3 N_A/3$ で割ると

$$B_{2V}^*(T^*) = -3 \int_0^\infty \left[\exp \left\{ -\frac{4}{T^*} (x^{-12} - x^{-6}) \right\} - 1 \right] x^2 dx \quad (16\cdot27)$$

ただし、換算第二ビリアル係数 $B_{2V}^*(T^*) = B_{2V}(T^*) / (2\pi\sigma^3 N_A)$

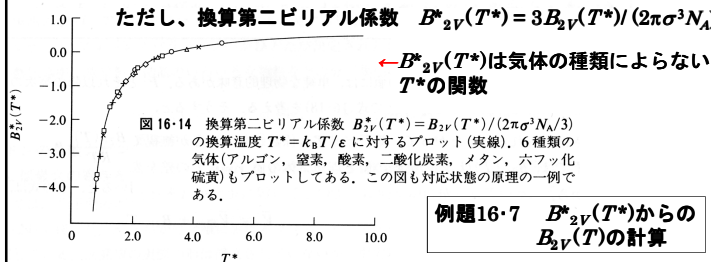


図 16・14 換算第二ビリアル係数 $B_{2V}^*(T^*) = B_{2V}(T^*) / (2\pi\sigma^3 N_A/3)$ の換算温度 $T^* = k_B T/\epsilon$ に対するプロット(実線)。6種類の気体(アルゴン、窒素、酸素、二酸化炭素、メタン、六フッ化硫黄)もプロットしてある。この図も対応状態の原理の一例である。

$B_{2V}^*(T^*)$ は気体の種類によらない T^* の関数

例題16・7 $B_{2V}^*(T^*)$ からの $B_{2V}(T)$ の計算

$B_{2V}(T)$ の物理的意味

(16・18)の高次の項を無視できる条件では、

$$\frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + B_{2P}(T)P = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{RT} P \quad (16\cdot19)より$$

RT を両辺にかけ、 $\bar{V}_{理想} = RT/P$ とすると

$$\bar{V} = \bar{V}_{理想} + B_{2V}(T)$$

したがって $B_{2V}(T) = \bar{V} - \bar{V}_{理想}$ (低圧条件下) (16・27)

例題16・8 B_{2V} の算出

16.6 ロンドンの分散力がレナードジョーンズポテンシャルの r^{-6} 項に対してしばしば最大の寄与をする

双極子-双極子相互作用

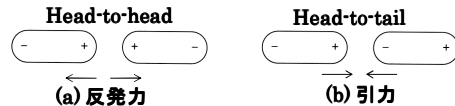


図 2つの永久双極子の向きによる引力と反発力

気相中で分子は回転し、向きは平均化され、
双極子-双極子相互作用は平均的にゼロとなると考えられる。
しかし、(b)の方が(a)よりも低エネルギーであるため起こりやすい

2個の分子の全平均相互作用

$$u_{d-d}(r) = - \frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2(3k_B T)} \frac{1}{r^6} \quad (16.28)$$

引力的

ϵ : 真空の誘電率、 μ_1, μ_2 : 分子1と2の双極子モーメント (単位:C m)

双極子-誘起双極子相互作用 全ての分子は分極可能

分子1 分子2 原子もしくは分子が、電場と相互作用するとき、
電子は一方に片寄り、核はそれと反対方向に片寄る。
この誘起双極子モーメント $\mu_{誘起}$ 、電場 E とすると

$$\mu_{誘起} = \alpha E \quad (16.29) \quad \alpha: \text{分極率}$$

分極率 α 大 $\left\{ \begin{array}{l} \text{粒子の電化分布が電場によって変形しやすいもの} \\ \text{粒子の大きさ (分極率体積 } \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0} \text{) が大きいもの} \\ \text{同族では電子数が多いもの} \\ \text{イオン化エネルギーが小さいもの} \end{array} \right.$

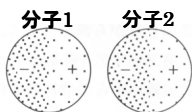
イオン化エネルギー 大 \rightarrow 電子の最密充填度合い 大 (表16.7参照)

誘起双極子モーメントと永久双極子モーメントは、head-to-tailの
関係であるため引力の相互作用であり

$$u_{誘起}(r) = - \frac{\mu_1^2\alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} - \frac{\mu_2^2\alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \quad (16.30)$$

分子1の永久双極子と
分子2の誘起双極子 分子1の誘起双極子と
分子2の誘起双極子

永久双極子を持たない2分子の相互作用



$$(16.28) \quad U_{d-d}(r) = 0$$

$$(16.30) \quad U_{誘起}(r) = 0$$

しかし、(16.24) $U(r) \neq 0$

レナードジョーンズポテンシャル
 \rightarrow ロンドンの分散引力

電子は内部の核の正電荷と他原子の電子との相互作用を
完全には遮蔽できていない
分極により相互作用エネルギーをさらに低下

$$u_{分散}(r) = - \frac{3}{2} \left(\frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right) \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \frac{1}{r^6} \quad (16.31)$$

分極率体積

I_1, I_2 : 分子1および2のイオン化エネルギー

$U_{分散}(r)$ は、粒子の大きさとともに増加

レナードジョーンズポテンシャルの引力相互作用の中身

$$\text{式(16.24)} \quad u(r) = \frac{c_{12}}{r^{12}} - \frac{c_6}{r^6}$$

式(16.30) 永久-誘起双極子

$$-\frac{c_6}{r^6} = U_{d-d}(r) + U_{誘起}(r) + U_{分散}(r)$$

式(16.28) 永久-永久双極子

式(16.31) ロンドン分散力

したがって、同種の粒子同士の場合

$$c_6 = \frac{2\mu^4}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T} + \frac{2\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} + \frac{3}{4} \frac{I\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \quad (16.32)$$

永久-
永久双極子

永久-
誘起双極子

ロンドン分散引力

例題 16・11 2個の HCl(g) 分子について $u_{\text{誘起}}(r)$ の r^{-6} 項の係数の値を計算せよ。

解答: 式(16・30)の二つの項は同種分子に対しては等しい。表 16・7 のデータを用いると、

$$\begin{aligned} -r^6 u_{\text{誘起}}(r) &= \frac{2\mu^2(\alpha/4\pi\epsilon_0)}{4\pi\epsilon_0} \\ &= \frac{(2)(3.44 \times 10^{-30} \text{ C m})^2(2.63 \times 10^{-30} \text{ m}^3)}{1.113 \times 10^{-10} \text{ C}^2 \text{ s}^2 \text{ kg}^{-1} \text{ m}^{-3}} \\ &= 5.59 \times 10^{-79} \text{ J m}^6 \end{aligned}$$

となる。この結果は例題 16・10 で得た $-r^6 u_{\text{d-d}}(r)$ の結果のほぼ 30 % になっていることがわかるだろう。

例題 16・12 2個の HCl(g) 分子間の $u_{\text{分散}}(r)$ の r^{-6} 項の係数値を計算せよ。

解答: 表 16・7 のデータを使うと、

$$\begin{aligned} -r^6 u_{\text{分散}}(r) &= \frac{3}{2} \left(\frac{2.043 \times 10^{-18} \text{ J}}{2} \right) (2.63 \times 10^{-30} \text{ m}^3)^2 \\ &= 1.06 \times 10^{-77} \text{ J m}^6 \end{aligned}$$

となる。この値は $-r^6 u_{\text{d-d}}(r)$ の約 6 倍、 $-r^6 u_{\text{誘起}}(r)$ の 20 倍の大きさになっている。同様の計算から、 NH_3 、 H_2O 、 HCN のようなきわめて極性の強い分子を除いて、分散項が双極子-双極子項や双極子-誘起双極子項よりもずっと大きいことがわかる。

16.7 ファン・デル・ワールス定数は分子パラメーターを使って書き表される

剛体球ポテンシャルによる $B_{2V}(T)$ の導出

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (16\cdot33)$$

$r < \sigma$ 斥力 $r = \sigma$ 相互作用なし $r > \sigma$ 引力を無視 (高温時に成り立つ)

σ σ : 球の直径 r

式(16・33)を式(16・20)に代入

$$\begin{aligned} B_{2V}(T) &= -2\pi N_A \int_0^\infty [e^{-u(r)/k_B T} - 1] r^2 dr \\ &= -2\pi N_A \int_0^\sigma [0 - 1] r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^\infty [e^0 - 1] r^2 dr \\ &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} \quad (16\cdot34) \end{aligned}$$

(直径 σ の球の体積の4倍 $\times N_A$ 個) 温度に依存しない

第2ビリアル係数の高温極限值 一定 (図16・11, 16・14参照)

長方形井戸型ポテンシャルによる $B_{2V}(T)$ の導出

$$u(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ -\epsilon & \sigma < r < \lambda\sigma \\ 0 & r > \lambda\sigma \end{cases} \quad (16\cdot35)$$

$r < \sigma$ 斥力 $\sigma < r < \lambda\sigma$ 引力 $r > \lambda\sigma$ 相互作用なし

σ $\lambda\sigma$ $\sigma(\lambda-1)$ ϵ r

式(16・35)を(16・20)に代入

$$\begin{aligned} B_{2V}(T) &= -2\pi N_A \int_0^\sigma [0 - 1] r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^{\lambda\sigma} [e^{\epsilon/k_B T} - 1] r^2 dr \\ &\quad - 2\pi N_A \int_{\lambda\sigma}^\infty [e^0 - 1] r^2 dr \\ &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} (\lambda^3 - 1) (e^{\epsilon/k_B T} - 1) \\ &= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} [1 - (\lambda^3 - 1) (e^{\epsilon/k_B T} - 1)] \quad (16\cdot36) \end{aligned}$$

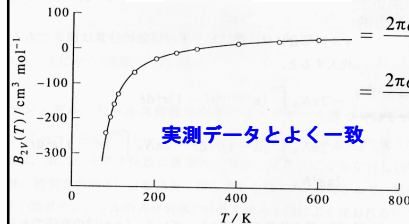


図 16・17 窒素の長方形井戸型第二ビリアル係数の比較。窒素の長方形井戸型ポテンシャルのパラメーターは $\sigma = 327.7$ pm, $\epsilon/k_B = 95.2$ K, $\lambda = 1.58$ である。白丸は実験データを表す。

引力的井戸がない場合、 $\lambda=1, \epsilon=0 \rightarrow (16\cdot34)$ と同じ

$$B_{2V}(T) = \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3}$$

ファン・デル・ワールス定数の導出

ファン・デル・ワールス式

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \frac{1}{(1 - b/\bar{V})} - \frac{a}{\bar{V}^2} \quad (16\cdot37)$$

$1/(1-x)$ の二項展開 (数学章第I参照)

$$S_N = 1 + x + x^2 + \cdots + x^N \quad \text{とすると}$$

$$xS_N = x + x^2 + \cdots + x^{N+1}$$

$$S_N - xS_N = 1 - x^{N+1}$$

$$\text{したがって } S_N = \frac{1 - x^{N+1}}{1 - x}$$

すなわち $|x| < 1$ の場合、 $N \rightarrow \infty$ となるにつれて $x^{N+1} \rightarrow 0$

$$\frac{1}{1 - x} = \sum_{n=0}^{\infty} x^n = 1 + x + x^2 + x^3 + \cdots \quad |x| < 1$$

式(16・37)より、 $x = b/\bar{V}$ とすると

$$P = \frac{RT}{\bar{V}} \left(\frac{1}{1-x} \right) + \frac{a}{\bar{V}^2} = \frac{RT}{\bar{V}} (1+x+x^2+\dots+x^N) - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

$$= \frac{RT}{\bar{V}} + \frac{RT}{\bar{V}} \cdot \frac{b}{\bar{V}} + \frac{RT}{\bar{V}} \left(\frac{b}{\bar{V}} \right)^2 + \dots + \frac{RT}{\bar{V}} \left(\frac{b}{\bar{V}} \right)^N - \frac{a}{\bar{V}^2}$$

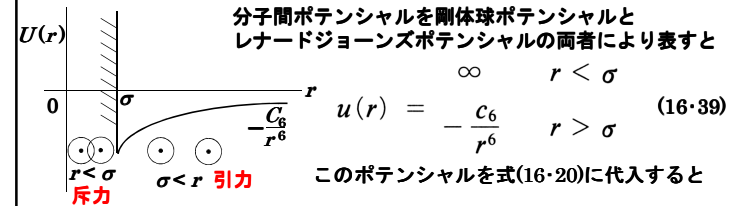
$$= \frac{RT}{\bar{V}} + (RTb-a) \frac{1}{\bar{V}^2} + \frac{RTb^2}{\bar{V}^3} + \dots + \frac{RTb^N}{\bar{V}^{N+1}}$$

$\bar{V}RT$ で両辺を割ると

$$Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{\bar{V}} + \frac{b^2}{\bar{V}^2} + \dots + \left(\frac{b}{\bar{V}} \right)^N$$

この式を $Z = \frac{P\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2V}(T)}{\bar{V}} + \frac{B_{3V}(T)}{\bar{V}^2} + \dots$ (16・17)と比較すると

$$B_{2V}(T) = b - \frac{a}{RT} \quad (16・38)$$



$$B_{2V}(T) = -2\pi N_A \int_0^\sigma (-1) r^2 dr - 2\pi N_A \int_\sigma^\infty [e^{C_6/k_B T r^6} - 1] r^2 dr$$

2番目の積分において、 $C_6/k_B T \ll 1$ と仮定し、 e^x の展開(最初の2項だけ)を計算すると

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

(導出次ページ参照)

$$B_{2V}(T) = \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi N_A C_6}{k_B T} \int_\sigma^\infty \frac{r^2 dr}{r^6}$$

$$= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi N_A C_6}{3k_B T \sigma^3} \quad (16・40)$$

マクローリン展開

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + c_3 x^3 + \dots \quad x=0 \text{ のとき } c_0 = f(0)$$

1次微分 $\frac{df}{dx} = c_1 + 2c_2 x + 3c_3 x^2 + \dots \quad c_1 = \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0}$

2次微分 $\frac{d^2 f}{dx^2} = 2c_2 + 3 \cdot 2c_3 x + \dots \quad c_2 = \frac{\left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=0}}{2}$

3次微分 $\frac{d^3 f}{dx^3} = 3 \cdot 2c_3 + 4 \cdot 3 \cdot 2c_4 x + \dots \quad c_3 = \frac{\left(\frac{d^3 f}{dx^3} \right)_{x=0}}{3!}$

$$\text{したがって、} c_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{d^n f}{dx^n} \right)_{x=0} \quad (I・8)$$

$$f(x) = f(0) + \left(\frac{df}{dx} \right)_{x=0} x + \frac{1}{2!} \left(\frac{d^2 f}{dx^2} \right)_{x=0} x^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{d^3 f}{dx^3} \right)_{x=0} x^3 + \dots \quad (I・9)$$

$$f(x) = e^x \text{ とすると } \left(\frac{d^n e^x}{dx^n} \right)_{x=0} = 1$$

$$\text{したがって、} e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

$$B_{2V}(T) = \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi N_A C_6}{k_B T} \int_\sigma^\infty \frac{r^2 dr}{r^6}$$

$$= \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3} - \frac{2\pi N_A C_6}{3k_B T \sigma^3} \quad (16・40)$$

式(16・38) $B_{2V}(T) = b - \frac{a}{RT}$ と比較すると ($R = k_B \cdot N_A$ を利用)

$$a = \frac{2\pi N_A^2 C_6}{3\sigma^3} \quad b = \frac{2\pi\sigma^3 N_A}{3}$$

a は分子間ポテンシャルの r^{-6} の係数 C_6 に比例
 b は分子体積の4倍に等しい

ファン・デル・ワールズ式の分子論的見方

短距離：剛体球ポテンシャル
長距離： $C_6/k_B T \ll 1$ の弱い引力ポテンシャルをもつ分子間ポテンシャルに由来