

一般化学

- Chemistry -

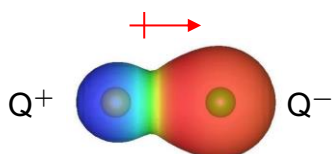
第11回 液体、固体と相変化

東京工業大学 元素戦略研究センター
高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所
山浦淳一

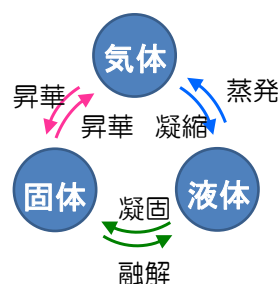
1

本日の最重要ポイント

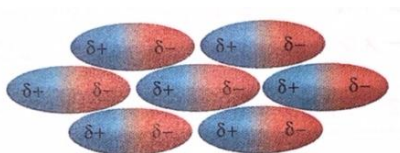
■ 極性と双極子モーメント



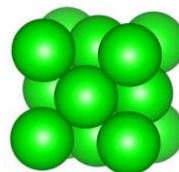
■ 相変化



■ 分子間力



■ 空間充填モデル



2

気体と気体の圧力

教科書9.1

最も身近な気体**空気**を考えてみよう

成分	体積%	質量%
N ₂	78.08	75.52
O ₂	20.95	23.14
Ar	0.93	1.29
CO ₂	0.0385	0.059
Ne	1.82×10^{-3}	1.27×10^{-3}
He	5.24×10^{-4}	7.24×10^{-5}
CH ₄	1.7×10^{-4}	9.4×10^{-5}
Kr	1.14×10^{-4}	3.3×10^{-4}

Q. 何がわかる?

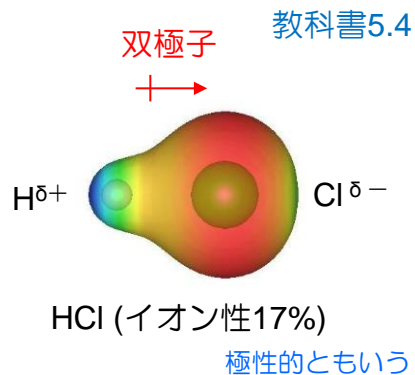
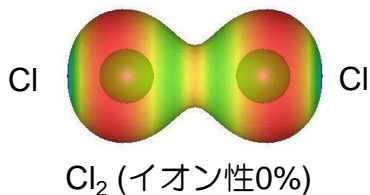
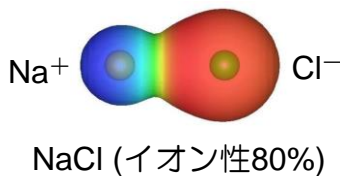
- 様々な元素の混合物
- 窒素と酸素が大部分
- 二酸化炭素は極わずか
- 空間を占める体積 0.1%以下しかない

Note 3

極性結合性と双極子モーメント

結合のイオン性～共有性はこの後の電気陰性度で決まる。
同一原子同士は共有結合だが、100%のイオン結合は少ない。

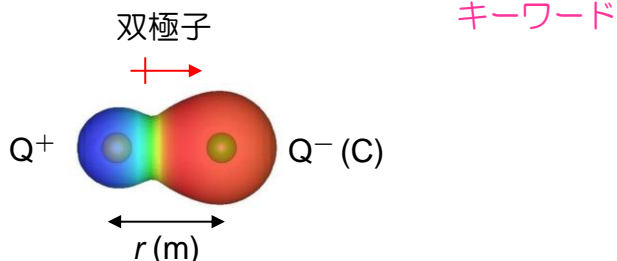
静電ポテンシャル図



*すべて計算値 4

極性結合性と双極子モーメント 教科書10.1

分子がもつ正味の極性は双極子モーメント(μ)で表される



双極子モーメント $\mu = Q \times r$ (Cm) (簡易計算)

*もしくは1 D(デバイ) = 3.336×10^{-30} Cm

完全に1価の+と-なら

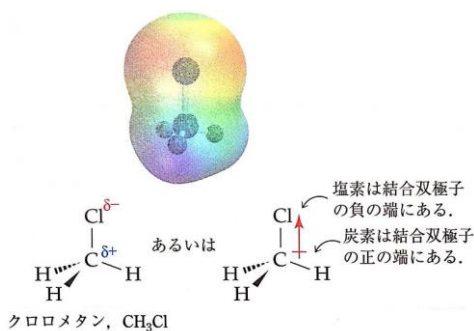
$Q = 1.6 \times 10^{-19}$ C, $r = 100$ pm = 100×10^{-12} m

$\mu = 16 \times 10^{-30}$ Cm = 4.8 D

5

極性結合性と双極子モーメント 教科書10.1

双極子モーメントの(簡易)計算と実測の違い



クロロメタン

μ (測定値) = 1.90 D

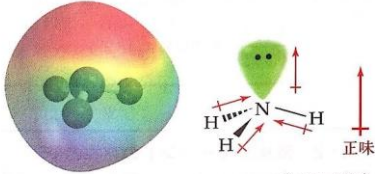
μ (簡易計算) = 1.6×10^{-19} C \times 179 pm = 8.59 D

→ 実際は+1と-1でなく、 $1.90/8.59 = 22\%$ のイオン性
つまり+0.22と-0.22の電荷をもっている

6

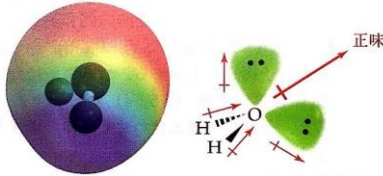
極性結合性と双極子モーメント 教科書10.1

双極子モーメントの大小の理由



アンモニア ($\mu = 1.47 \text{ D}$)

電気陰性度の差が大きい、
孤立電子対がある分子ほど
双極子モーメントが大、



水 ($\mu = 1.85 \text{ D}$)

逆に対称性の高い分子は
互いに電荷をキャンセルして
 $\mu \sim 0$ となる(P.209右下)

Q. 例題10.1を解きましょう

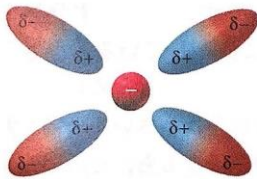
7

分子間力

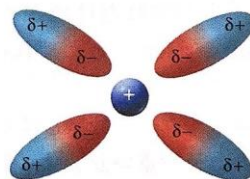
教科書10.2

これまで共有結合やイオン結合のような”強い”結合
(図で原子間をスティックで結ぶような)を見てきた
それらとは別に、もっとマイルドな分子間力がある

分子間力には静電相互作用起源の双極子(イオン)-双極子、
ロンドンの分散力、水素結合などがある



極性分子は、正の端がアニオン
に近づくように配向し…



…負の端がカチオンに近づくよ
うに配向する。

イオン-双極子力
 $E \propto z\mu/r^2$

溶媒和と呼ばれる

図10.3

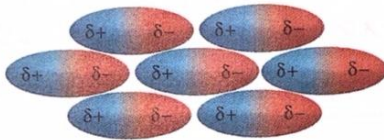
8

分子間力

教科書10.2

双極子-双極子力

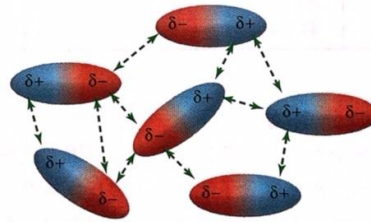
- 極性分子間の電氣的相互作用で起こる
- 弱い力 $E \sim 3-4 \text{ kJ/mol}$
- 引力と斥力両者が働く
- 分子の双極子モーメントに依存
- 溶液の沸点の高低に大きな影響



異なる電荷が互いに近づくように極性分子同士が配向すると分子間に引力が働くが...

図10.4

表10.2も参



...同種の電荷が互いに近づくように極性分子同士が配向すると分子間に斥力が働く。

9

分子間力

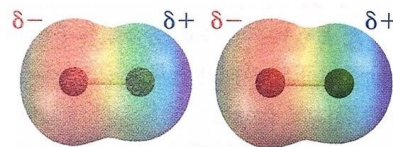
教科書10.2

ロンドンの分散力

- 無極性分子間や希ガス間に働く(一見謎めいた)力
- 瞬間的な電荷の片寄りによる電氣的相互作用(誘起双極子-誘起双極子という見方もできる)
- 弱い力 $E \sim 1-10 \text{ kJ/mol}$
- 分子の電場応答のしやすさ(分極率)に依存
- 大きな分子、コンパクトでない分子は分散力大



時間平均すると Br_2 の電子分布は対称的になる。



瞬間的には、分子中の電子分布は非対称で、一時的な双極子を生じ、それを償うように隣接分子に引力的双極子を誘起する。

図10.5

図10.6、表10.3も参

10

分子間力

教科書10.2

水素結合

- 水素と孤立電子対間に働く電荷移動が起源
- 水素は電気陰性度の強い原子と結合している
- $E \sim 10\text{--}40 \text{ kJ/mol}$ (共有結合よりはかなり弱い)
- 代表例: 水、アンモニア、DNA
- 水素結合距離160–200 pm (1.6–2.0 Å, O-Hは1 Å)

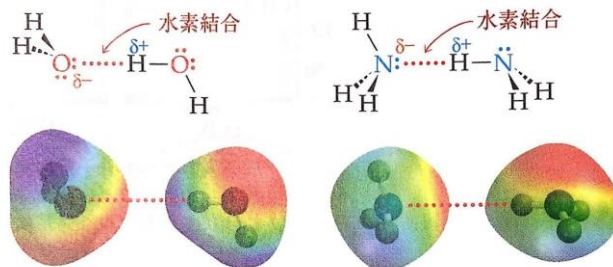


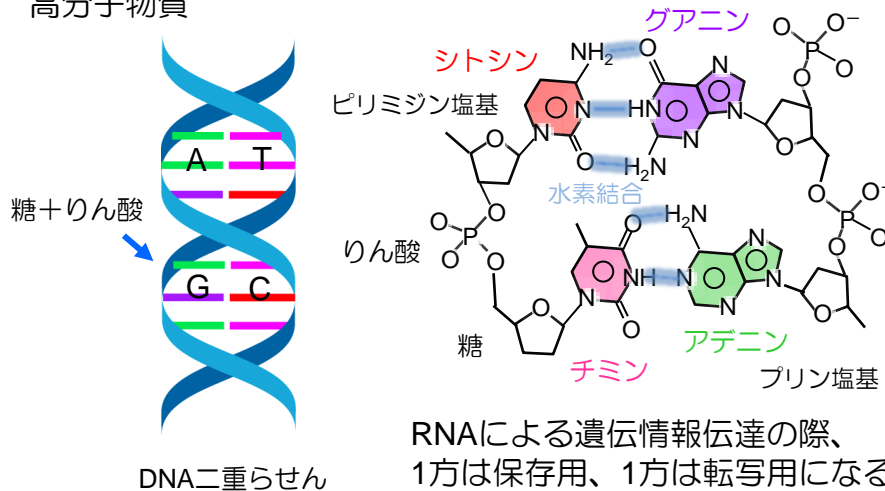
図10.6

11

分子間力

教科書10.2

DNA：遺伝情報の元、4つの塩基と側鎖(糖＋りん酸)からなる高分子物質



RNAによる遺伝情報伝達の際、
1方は保存用、1方は転写用になる
塩基はペアが決まっている

12

分子間力

教科書10.2

氷の水素結合ネットワーク

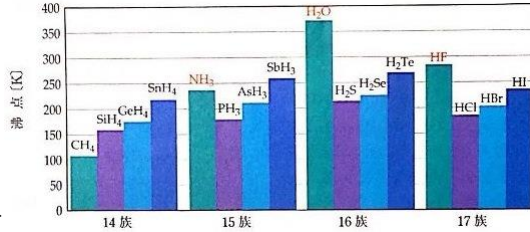
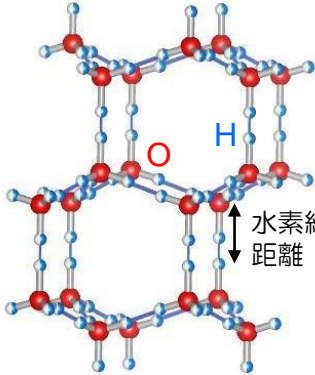


表10.4

配向自由度
があり
2/3に水素

表10.5

力	強さ	特徴
イオン-双極子	中 (10~50 kJ/mol)	イオンと極性溶媒の間に生じる。
双極子-双極子	弱 (3~4 kJ/mol)	極性分子間に生じる。
ロンドン分散力	弱 (1~10 kJ/mol)	すべての分子間に生じ、強さは分子の大きさや分極率に依存する。
水素結合	中 (10~40 kJ/mol)	O-H, N-H, または F-H 結合をもつ分子間に生じる。

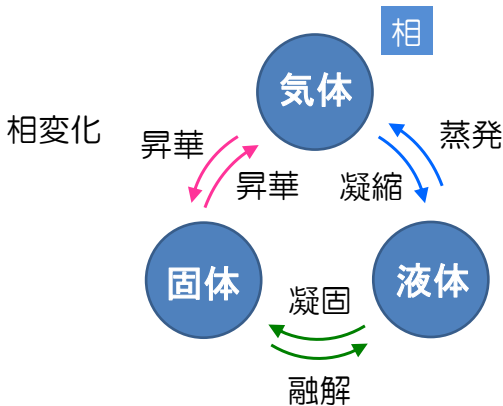
相変化

教科書10.4

10.3 液体の性質

「液体が流れるとき〜とよばれるまで」を読みましょう

10.4 相変化



相変化は
状態変化であり
物質変化ではない

相変化

教科書10.4

相変化と自由エネルギー変化 ΔG の関係

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

エンタルピー エントロピー
熱の流れ 乱雑さ

気体

液体

固体

昇華 $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$ 吸熱

昇華 $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$ 発熱

蒸発 $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$

凝縮 $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$

融解 $\Delta H > 0$ $\Delta S > 0$

凝固 $\Delta H < 0$ $\Delta S < 0$

エンタルピー ↑

↑ エントロピー (乱雑さ)

図10.9

15

相変化

教科書10.4

氷から水への融解
 $\Delta H = +6.01 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 、 $\Delta S = +22.0 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

水から水蒸気への蒸発
 $\Delta H = +40.67 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$ 、 $\Delta S = +109 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

相平衡で $\Delta G = 0$ 、 $T = \Delta H / \Delta S = 6010 / 22 = 273.2 \text{ K}$ で融解

氷を水蒸気にまで加熱するのに必要な熱の大部分は蒸発に消費される。

0.91

125

100

75

50

25

0

-25

0

10

20

30

40

50

60

0.92

0.91

6.01

7.54

40.67

沸点

水

融点

氷

蒸気

100 °Cの平坦な部分は、液体の水の沸騰を表す。

0 °Cの平坦な部分は、固体の水の融解を表す。

加えた熱 [kJ/mol]

分子間力に打ち勝つ大きなエネルギーが必要

図10.10

16

蒸発、蒸気圧と沸点

教科書10.5

蒸気圧

沸点以下でも一定量の気体が液体表面から飛び出して存在し、温度に依存した圧力を示す

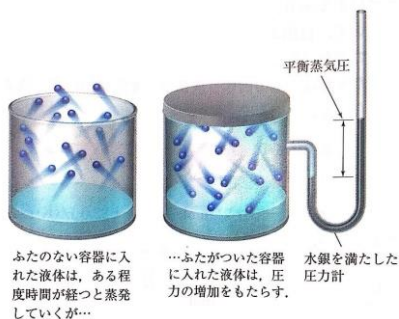


図10.11

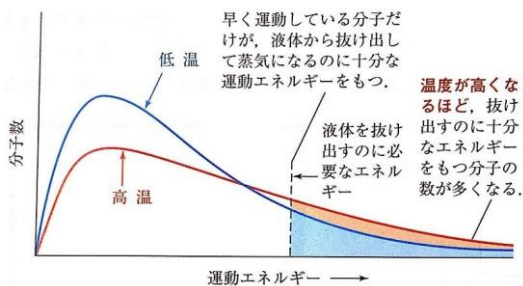


図10.12

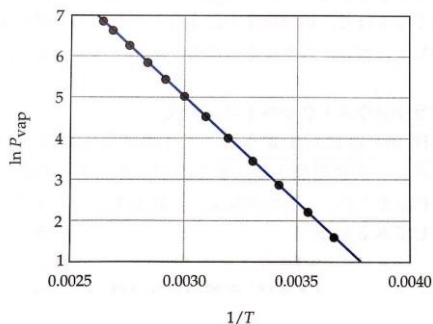
17

蒸発、蒸気圧と沸点

教科書10.5

クラウジウス・クラペイロンの式
液体の蒸気圧の対数と温度が逆比例する関係を表す式

$$\ln P_{vap} = \left(-\frac{\Delta H_{vap}}{R} \right) \frac{1}{T} + C$$



例題10.5を解きましょう

表10.8の水の蒸気圧の片対数と温度の逆数のプロット

18

固体の種類

教科書10.6

固体は様々な形態が存在し、特徴に応じた分類がある

結晶

多結晶(粉末)、単結晶

非晶質

アモルファス

イオン結晶

NaCl, CsClなど

分子性結晶

氷、グラファイト
有機固体など

共有結合結晶

水晶、ダイヤモンド
など

金属結晶

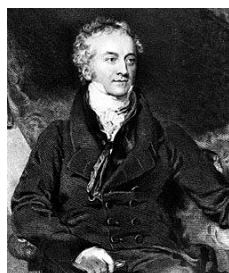
銀、鉄など

結晶の種類	分子間力	特徴	例
イオン結晶	イオン-イオン力	もろい、硬い、融点が高い。	NaCl, KBr, MgCl ₂
分子結晶	分散力、双極子-双極子力、 水素結合	軟らかい、融点が高い、電 気を通さない。	H ₂ O, Br ₂ , CO ₂ , CH ₄
共有結合結晶	共有結合	硬い、融点が高い。	C (ダイヤモンド), SiO ₂
金属結晶	金属結合	硬さや融点はいろいろ、電 気を通す。	Na, Zn, Cu, Fe

表10.9

19

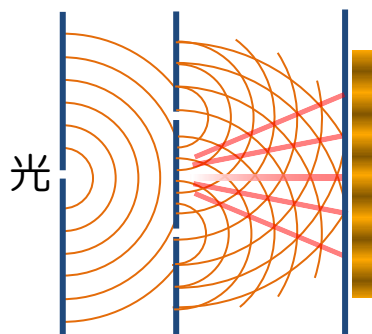
光の干渉実験



トーマス ヤング

1773-1829

britannica.com



2重スリット

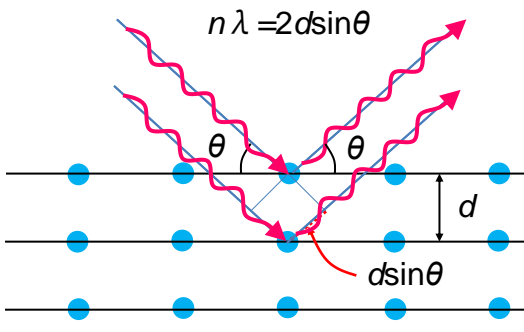
光(X線)の屈折ではなく回折/干渉を用いる

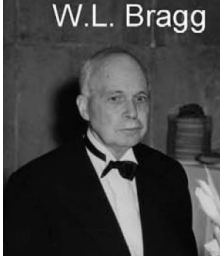
E. レーザーと回折格子で干渉縞を
見てみましょう

20

ブラッグの法則

教科書10.7





W.L. Bragg

結晶学の60年より

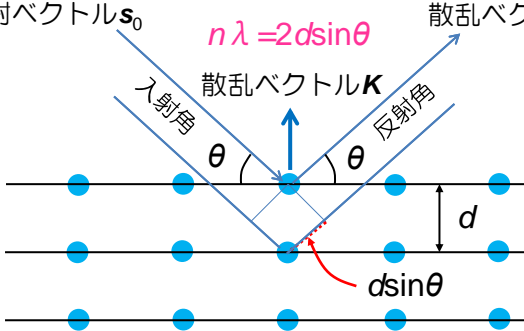
1912年 ラウエによる回折理論
 1913年 ブラッグ親子によるNaClの構造決定 1915年ノーベル賞

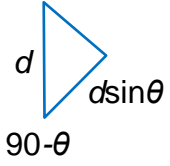
ブラッグの推測
 結晶格子が乗っている平面によって入射ビームが
 反射されたときの挙動と同じと考えた

21

ブラッグの法則

教科書10.7



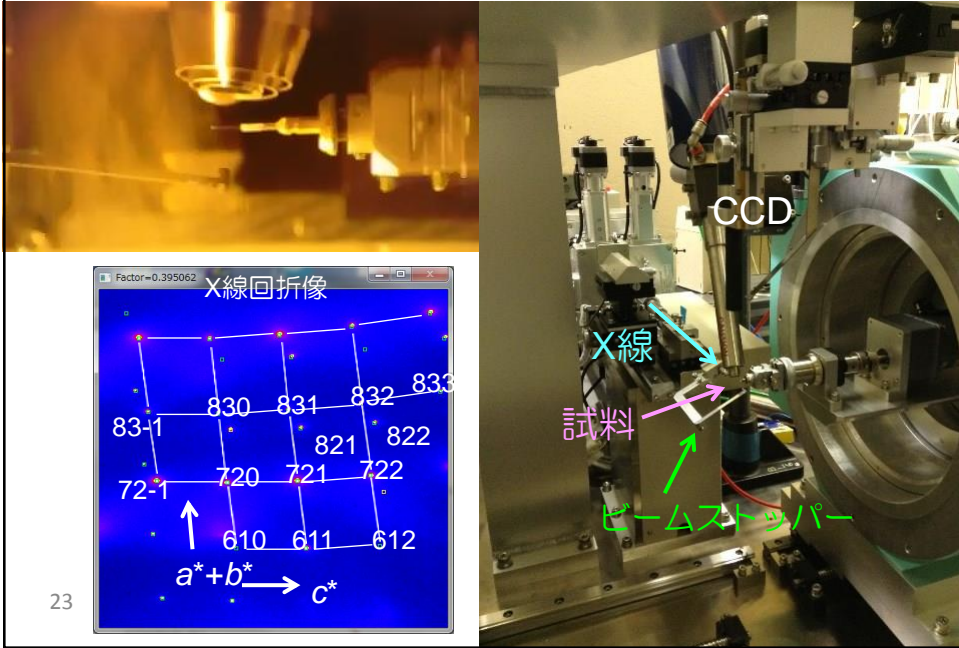


入射ベクトル s_0 散乱ベクトル s
 $n\lambda = 2d\sin\theta$
 入射角 θ 散乱ベクトル K 反射角 θ
 $d\sin\theta$

ブラッグの法則
 行路差が波長の整数倍のとき位相が揃って強めあう
 →回折がおき強度が観測される

22

単結晶構造解析



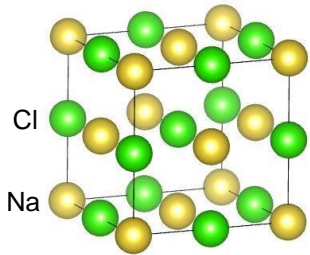
23

原子積み上げの考え方 教科書10.8, 9

1. 酸素などのイオン半径の大きな陰イオン
* 世の中には特に酸化物の結晶が多い
2. 陽イオンはイオン半径が小さい

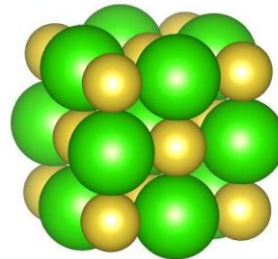
キーワード

イオン半径の大きな陰イオンの隙間に陽イオンがどう入るかで結晶を見る



よく見るNaClの構造
*単位格子は1/8分ではない

イオン半径を適用すると

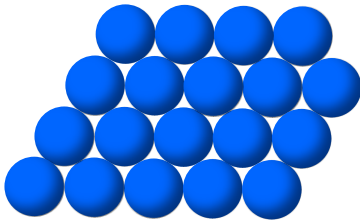


Clの隙間にNaがいる

24

最密充填構造

教科書10.8



最密充填: 最も効率よく空間に詰め込む方法

→ 六方格子で詰め込む

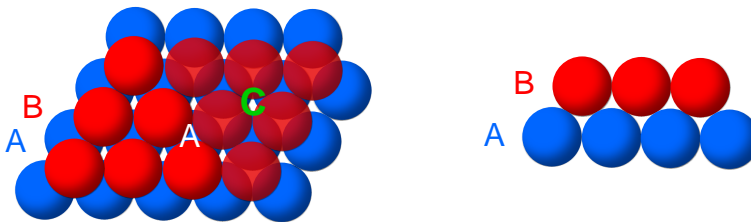
Q 何通りあるでしょうか?

E. 実際にボールを積み重ねてみましょう

25

最密充填構造

教科書10.8

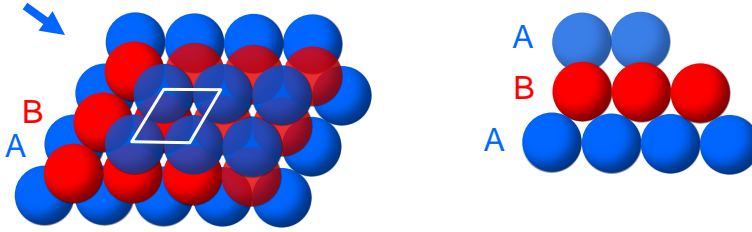


3層目は **A** の上に置くか **C** の上に置くか
 1層目のA上に置くのが六方最密充填
C の上に置くのが立方最密充填

26

最密充填構造

教科書10.8

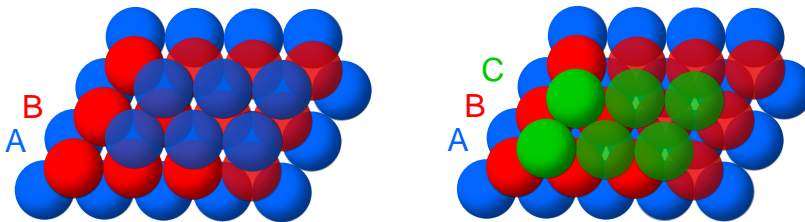


六方最密充填
hexagonal closed packing
=hcp
ABAB stacking

27

最密充填構造

教科書10.8



六方最密充填
hexagonal closed packing
=hcp
ABAB stacking
六方格子の(001)面

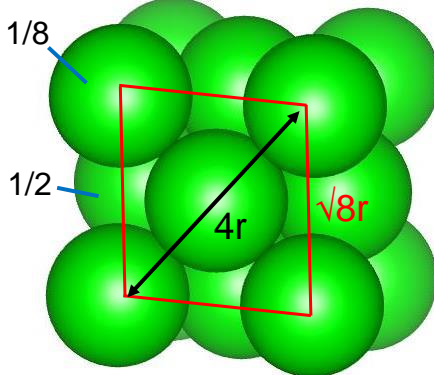
立方最密充填
cubic closed packing
=ccp
ABCABC stacking
面心立方格子(fcc)の(111)面

28

空間充填率

教科書10.8

単位格子内の割合



全原子半径が等価でrとする

対角線は $4r$, 1辺は $\sqrt{8}r$ 全原子数は $1/8 \times 8 + 1/2 \times 6 = 4$ $(4\pi/3r^3 \times 4) / (\sqrt{8}r)^3 \sim 0.74$

面心立方格子(この構造は面中心に原子)

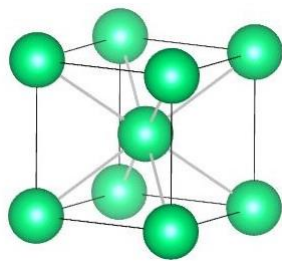
*実際は格子点と面心周りの
対称性が等価というのが正しい
(面心位置に原子がなくてもよい)

Note

29

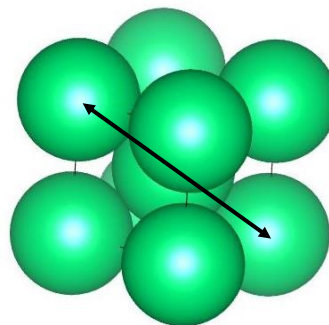
体心立方格子

教科書10.8



体心立方格子
(body centered cubic
=bcc)

*CsCl型とも呼ばれる



単体では鉄やアルカリ金属で
主に観測される

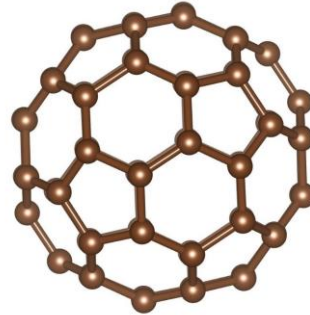
30

フラーレン

教科書10.10



サッカーボール



C60フラーレン

炭素同素体(ダイヤモンド、グラファイト、フラーレン)

Q. 同位体と同素体の違い

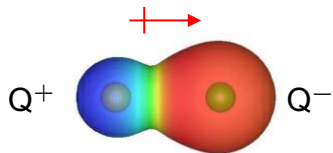
同位体：同一元素で中性子数が異なる(原子番号同、質量数異)

同素体：同一元素で構造(性質)の異なる単体

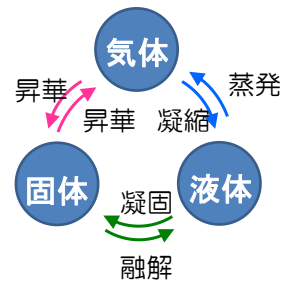
31

本日の最重要ポイント

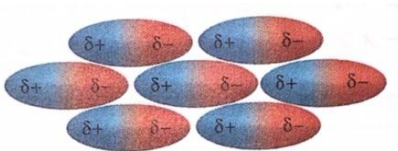
■ 極性と双極子モーメント



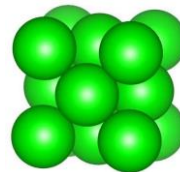
■ 相変化



■ 分子間力



■ 空間充填モデル



32

第10回まとめ

今回は、液体、固体の性質を中心に

- 極性と双極子モーメントの関係
- 様々な分子間力
- 相変化と蒸気圧
- 結晶構造の基本と空間充填モデル

を学んだ

次回は「溶液とその性質」です

10.11 相図を読んでおくこと

一般化学 第11回小テスト

Q1. 第11回のキーワードを記しなさい

Q2. 分子間力を考慮して沸点が増加する順に並べよ
 H_2S , CH_3OH , C_2H_6 , Ar

Q3. ベンゼンの沸点 $80.1\text{ }^\circ\text{C}$ 、蒸発熱 $\Delta H = 30.7\text{ kJ/molK}$
 $P = 260\text{ mmHg}$ のエベレストの山頂での沸点を求めよ

Q4. 同位体と同素体の違いを述べよ