

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。

→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。

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

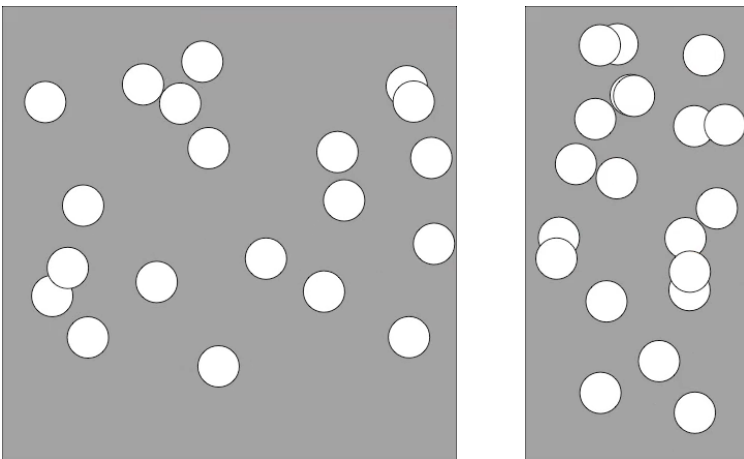
圧力とは、単位面積あたりに加わる力。力を面積で割ったもの。

力の単位はN、圧力の単位はPa=N m⁻²。質量1kgの物体を地球の重力(重力加速度9.8m s⁻²)下で支えるのに要する力は9.8N。大気圧は1013hPa=101326Paなので、1m²の面積を大気が押す力は、101326N、10,000kg (10トン!)の物体を支える力と同じぐらい。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 $p = BT$

教科書p.103 図6.2。

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¹。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

$pV=nRT$ 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22.4L。

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。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、大気中で24.8gの浮力を持つ。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く。全圧は、それぞれの成分の圧力(分圧)の和になる。

$$p_1V = n_1RT$$

$$p_2V = n_2RT$$

$$(p_1 + p_2)V = (n_1 + n_2)RT$$

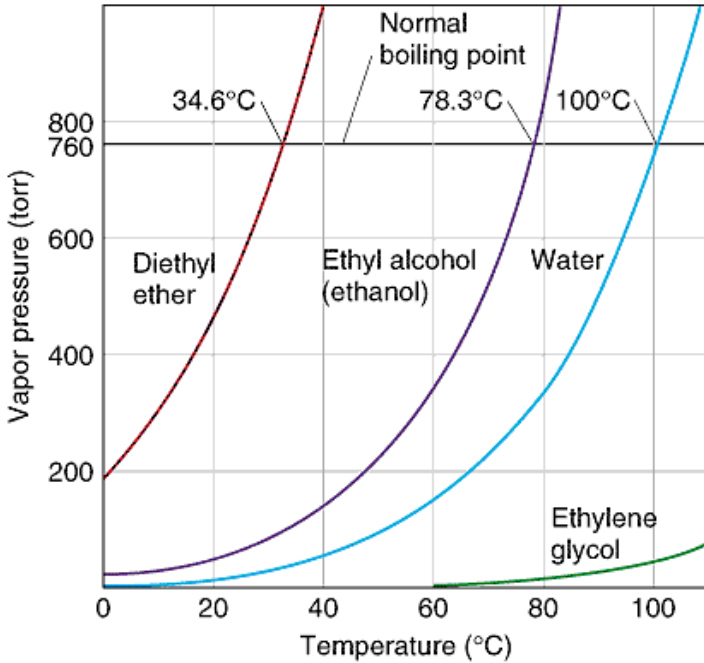
蒸気圧

気体が、固体または結晶と平衡になる圧力。蒸気圧を考える時には、必ず液体や固体がいっしょに存在する必要がある。

- 気体の分圧が蒸気圧を越えると、気体は液化または固化し、気体の総分子量が減り、結果的に分圧は蒸気圧まで下がる。

¹ 液体を加熱する場合、その熱エネルギーはすべて分子運動に回るわけではなく、一部は分子間結合を切るのにも使われるので、必ずしも投入したエネルギーと温度上昇の関係は一定ではない。

- ・逆に、液体や固体が存在する容器内で、その気体の分圧が蒸気圧よりも低ければ、固体や液体表面から分子が蒸発し、やはり結果的に分圧は蒸気圧に戻る。
蒸気圧が大気圧を上回る温度では、密閉されていない容器に入った液体は、いくら蒸発しても分圧が上がらないので、激しく蒸発しつづける。これが沸騰。



http://www.800mainstreet.com/08/0008-0013-vapor_pres.html

上の図は水、エタノール、ジエチルエーテル、エチレングリコールの蒸気圧曲線。理想気体の圧力は温度に比例して増加したが、蒸気圧はそれよりはるかに急激に増加する。

実在気体

理想気体近似が破れる時: 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ア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)

ファンデア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、ファンデア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。

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