

入門化学07

気体の性質

気体分子の熱運動と圧力・気体の状態方程式

筒木 潔



スズラン



ツマトリソウ

5月28日 課題

(1) 100 g の氷を 0°C で液体の水に融かすには、何 kJ の熱が必要か。融解熱 6.01 kJ/mol から計算しなさい。

(2) スケートを履くと氷の上を滑ることができるのは何故か？水の状態図（p.101 図13左）から説明しなさい。

締め切り 6月2日（月）

kiyoshi@tsutsuki.net 宛のメールで提出。

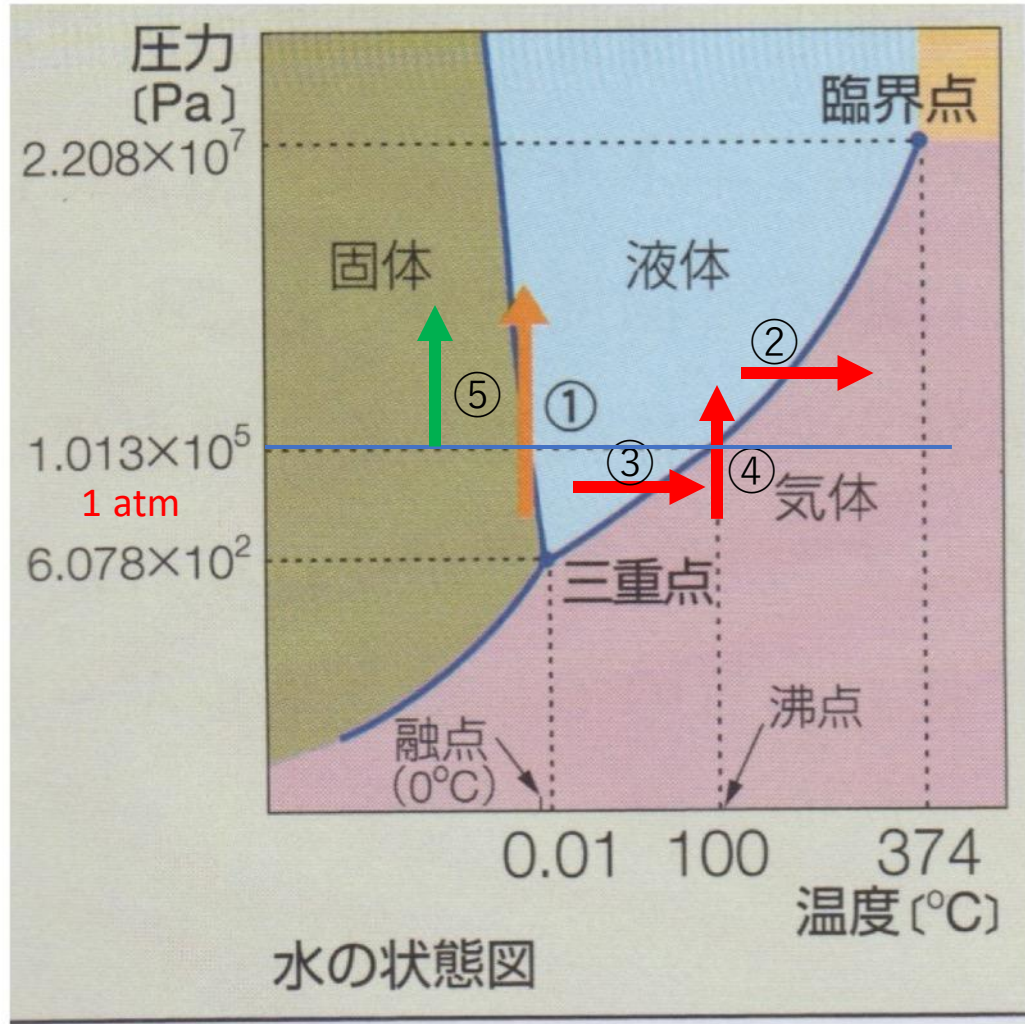
5月28日の課題解説 (1)

100 g の氷を 0°C で液体の水に融かすには、何 kJ の熱が必要か。融解熱 6.01 kJ /mol から計算しなさい。

水の分子量は18なので100 g の水（氷）は、
 $100 \div 18 = 5.556$ モルである。

100 g の氷を融かすために必要な融解熱は、
 $6.01 \text{ kJ /mol} \times 5.556 \text{ mol} = 33.4 \text{ kJ}$
である。

水の状態図



① 0℃で氷に圧力をかけると液体になる。

② 1気圧以上の高圧下では水は100℃以上で沸騰する。

③ 1気圧以下の低圧下では水は100℃以下で沸騰する。

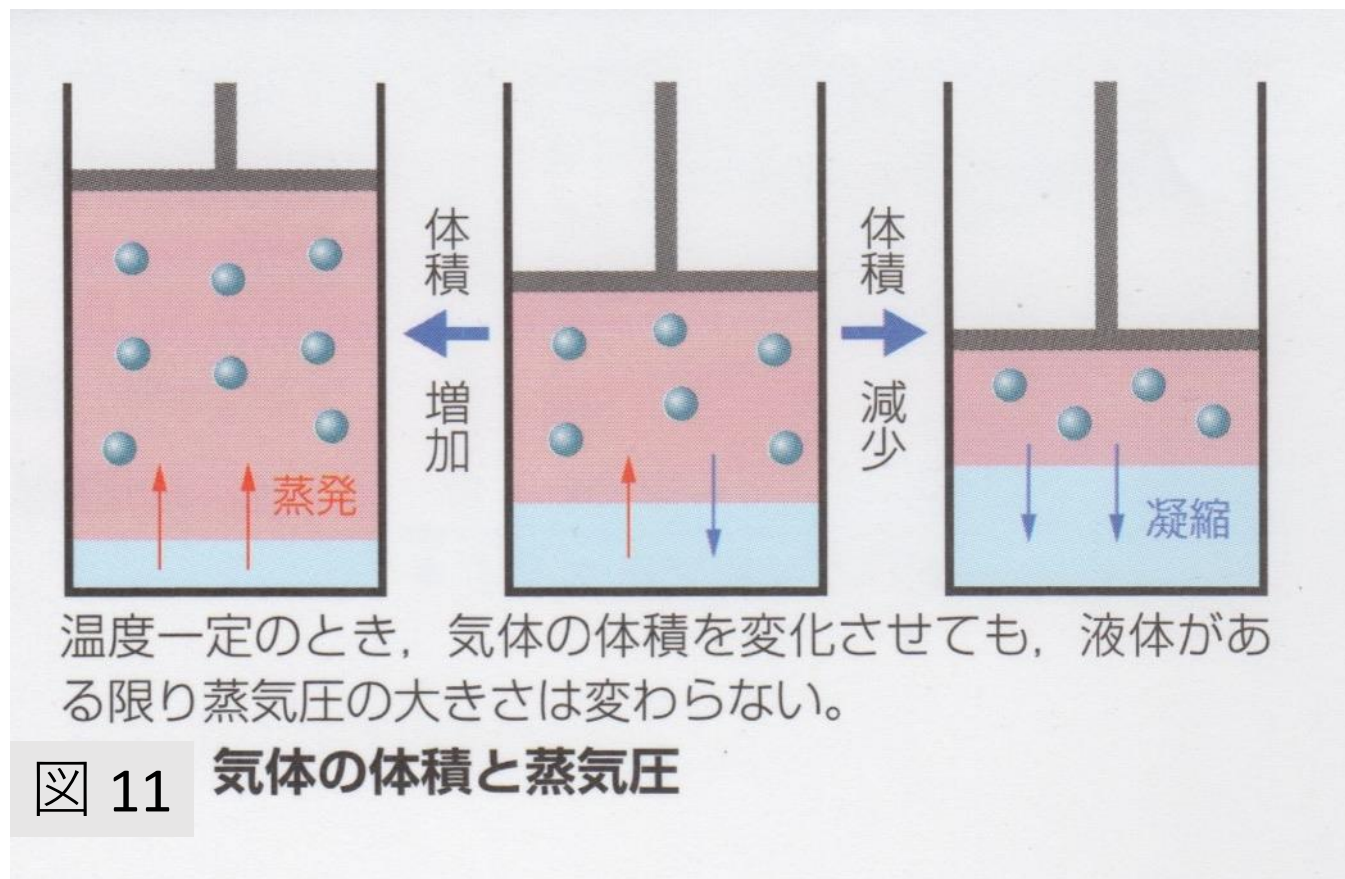
④ 100℃でも1気圧以上ならば水は液体状態を維持する。

⑤ 温度が0℃よりの大きく下がると、高い圧力をかけても液体にならない。

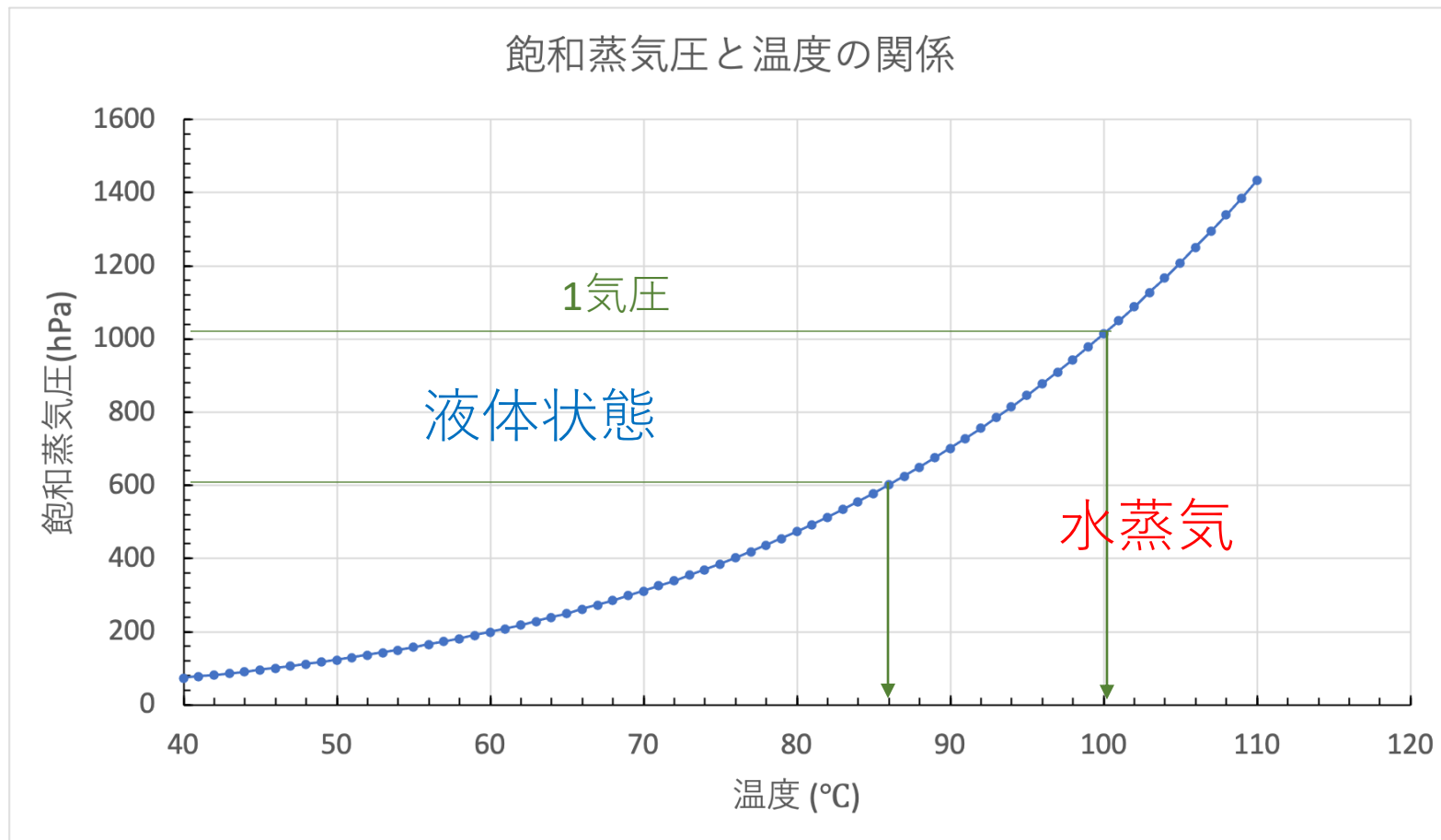
課題2 スケートを履くと氷の上を滑ることができるのは何故か？

- 水の状態図（縦向きの矢印①）からわかるように、 0°C 、1気圧の氷にさらに圧力をかけると、固体状態から液体状態に変化する。そのためスケートの刃と氷の間の摩擦が減って滑りやすくなる。
- 氷を冷やしすぎて 0°C 以下になると、氷に圧力をかけても液体にならない。
- したがってスケートリンクでは温度管理が重要である。

気体の体積と蒸気圧

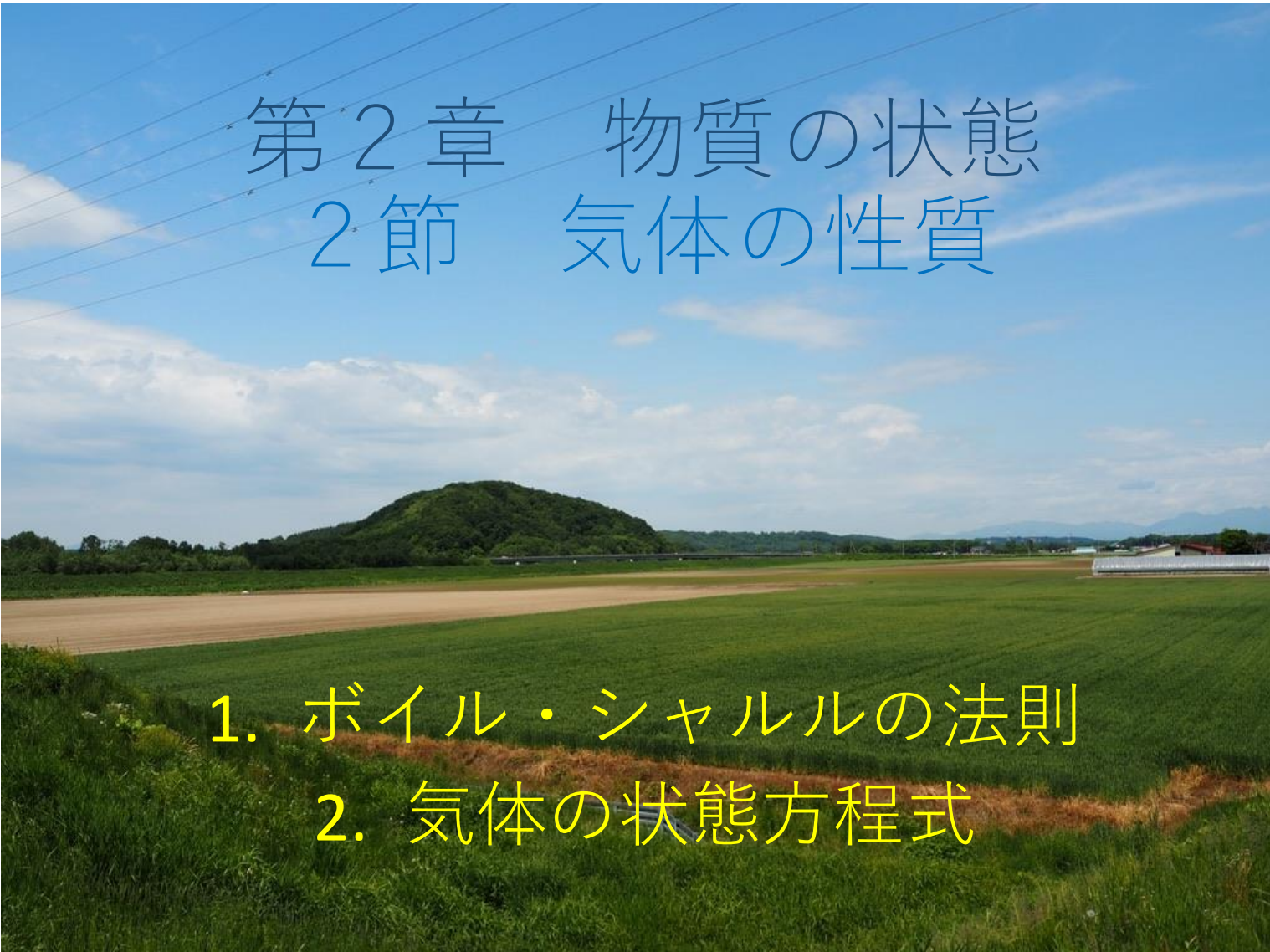


水の飽和蒸気圧と温度の関係



追加説明

- 物質の温度と蒸気圧の関係は、その物質の化学的性質によって決まった一定の法則なので、外界から力を加えて体積を拡げたり、圧縮したりすると、一時的に気体の圧力は変化するが、すぐにその圧力をその時の温度に対応した一定の蒸気圧に戻すように状態変化が進行する。
- すなわち、体積を拡げた場合には液体から気体へ、体積を圧縮した場合には気体から液体への変化が起こり、蒸気圧が一定の決まった値に戻る。



第2章 物質の状態

2節 気体の性質

1. ボイル・シャルルの法則
2. 気体の状態方程式

2 節 気体の性質

- 気体はとくに熱運動が激しく、粒子間の距離が大きい。
- 温まった空気は天井のほうに移動し、注射器に入れた気体は圧力をかけると体積が小さくなる。
- バーナーで空気を加熱することにより熱気球が浮かぶ。
- 飛行機の中で飲んだペットボトルのお茶の容器にかたくフタをしてから着陸すると、ペットボトルがへこんでいる。
- 気体の体積変化と、温度、圧力との間にある関係を学習する。

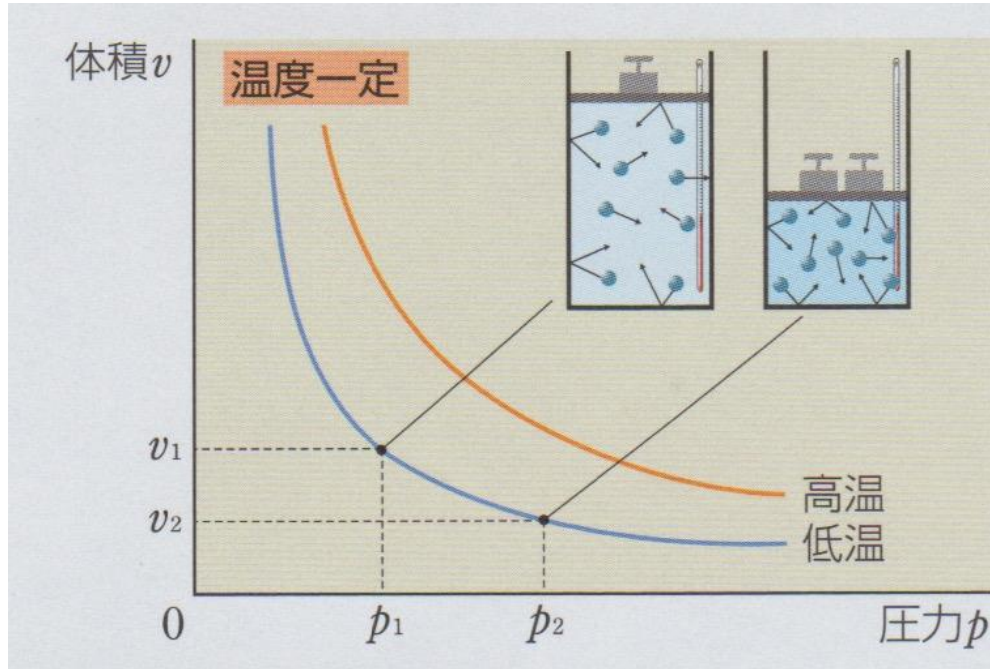
ボイルの法則 (イギリス、1662) p.104

温度一定のとき、一定量の気体の体積 v は、
圧力 p に反比例する。

$$v = \frac{a}{p} \quad \text{または} \quad pv = a$$

(a は温度と物質質量によって決まる定数)

ボイルの法則



温度一定のとき、一定量の気体の体積 v は、圧力 p に反比例する。

$$pv = a \quad (1)$$

温度一定のとき、
圧力 p_1 で体積 v_1 の気体を、
圧力 p_2 にして体積 v_2 になったとき、次の関係がある。

$$p_1 v_1 = p_2 v_2 = a \text{ (一定)} \quad \langle 2 \rangle$$

参考図

ボイルの法則

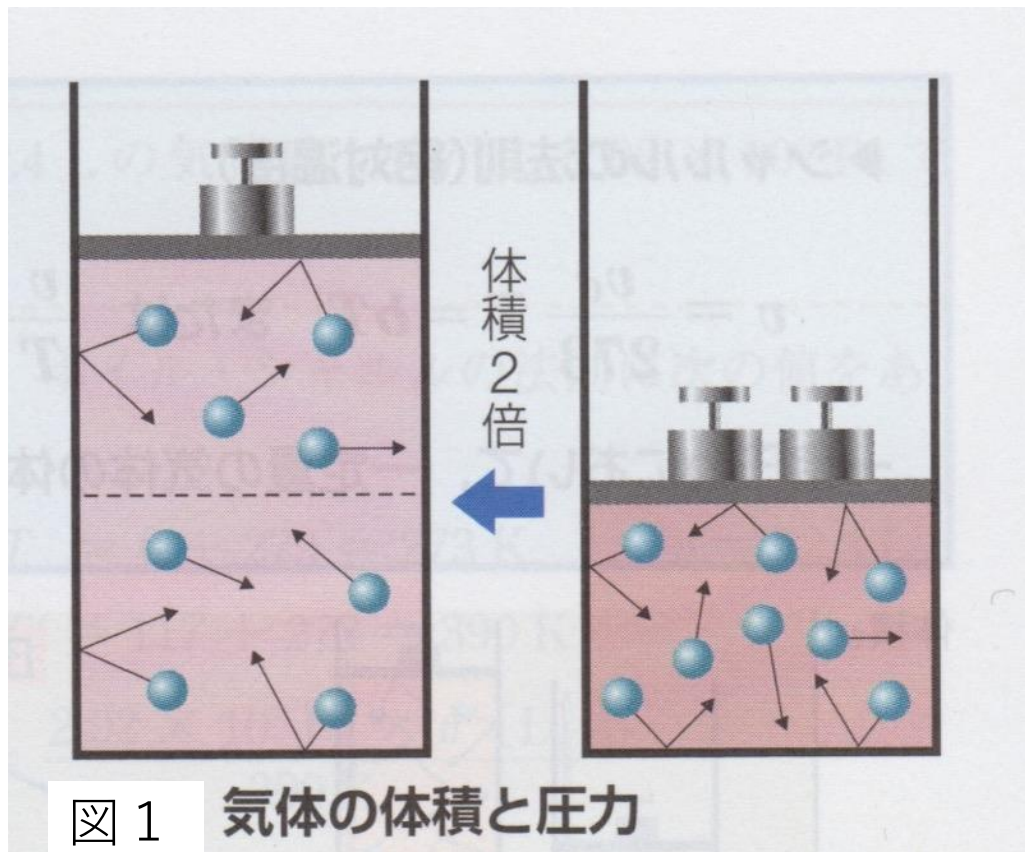
ロバート・ボイル (1627-1691)

- アイルランド生まれ
- **1641** 年にイタリア・フィレンツェを訪れ、ガリレオ・ガリレイに師事。
- 多くの錬金術的な研究をおこなったが、空気ポンプの研究から、気体の体積と圧力に関する基本法則を発見した。

ボイルの法則の説明

- 気体の圧力は、容器の壁に衝突する分子の数と分子の持つエネルギーが増すほど大きくなる。
- 容器の体積が2分の1になれば、一定体積あたりの分子の数は2倍になるので、圧力も2倍になる。
- 一定温度では、分子の持つエネルギーは一定である。
- 従って、気体の圧力と体積は反比例する。

気体の体積と圧力の関係



シャルルの法則（フランス、1787）

ボイルの法則の125年後 p. 105

- 圧力一定のとき、一定量の気体の体積 v は、温度 t [$^{\circ}\text{C}$] が 1°C 上下するごとに、 0°C のときの体積 v_0 の $1/273$ ずつ増減する。
- 温度が高いほど気体分子の熱運動は激しく、器壁に衝突する分子の平均の速さは大きい。
- このため、温度が高くなったときに圧力を一定にするには、体積を大きくしなくてはならない。

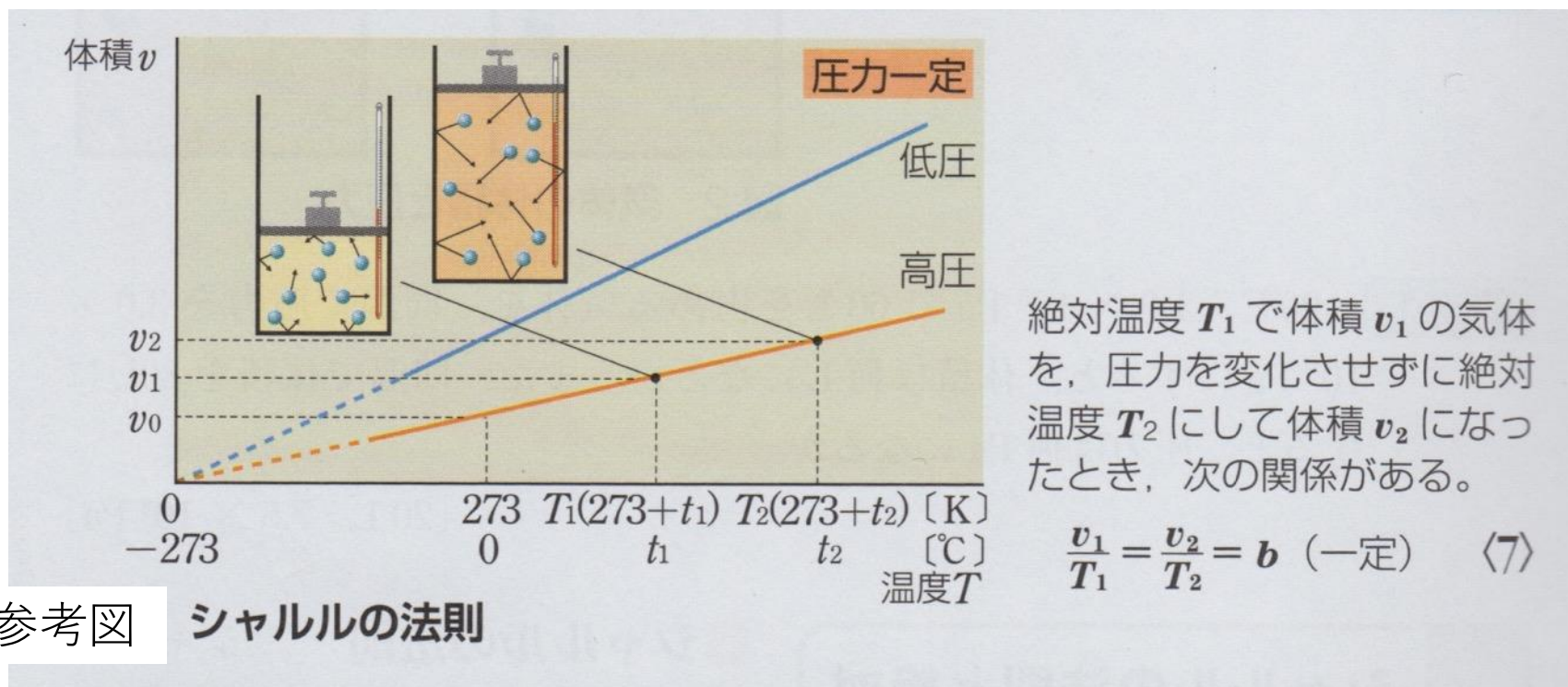
シャルルの実験 1787

- 5つの風船にそれぞれ異なる気体を詰め、風船の温度を80°Cまで上げたところ、どの風船も同じ大きさまで膨張した。
- **ゲイ・リュサック**により、「シャルルの法則」として定式化された。(1802)

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$$

V : 気体の体積、 T : 絶対温度

シャルルの法則



参考図

シャルルの法則

ジャック・シャルル

1746－1823 フランス

- シャルルの法則：気体を熱したときの膨張の程度を説明した法則。圧力が一定のとき、気体の体積はその絶対温度に比例して増大する。
- 水素気球を発明。 **1783**
- 世界初の有人水素気球飛行。 **1783**

シャルルの法則の式

p. 105 (3), (4), (5), (6)

$$v = v_0 \times \frac{273+t}{273} \quad (\text{温度は摂氏 } t^{\circ}\text{C})$$

絶対温度 $T = t + 273$ を用いると、

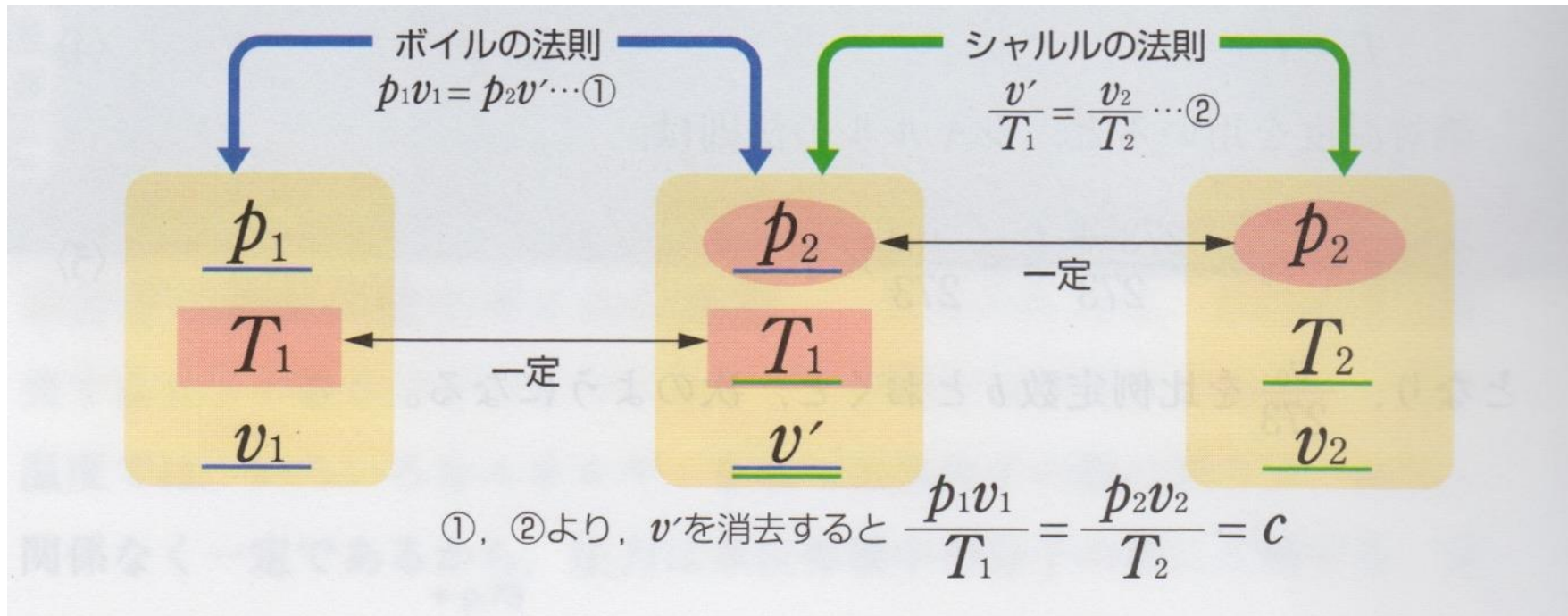
$$v = \frac{v_0}{273} \times T$$

$\frac{v_0}{273}$ を 定数 b とおくと、

$$v = \frac{v_0}{273} \times T = b \times T \text{ または } \frac{v}{T} = b$$

一定圧力において、一定量の気体の体積 v は、
絶対温度 T に比例する。

ボイル・シャルルの法則



ボイル・シャルルの法則

ボイルの法則とシャルルの法則は一つにまとめられる。 P. 106

一定量の気体の体積 v は、圧力 p に反比例し、絶対温度 T に比例する。

$$v = c \frac{T}{p} \text{ または } \frac{pv}{T} = c$$

(c は物質質量によって決まる定数)

1 mol, 0°C, 1 atm の条件下で c を求めると、次→

気体定数 R の求め方 p.107

0°C, 1 atmにおける1 molの気体の体積は 22.4 L、
1 atm = 1.013×10^5 Pa、 0°C = 273 K だから、
定数 c は、

$$\begin{aligned} c &= \frac{pV}{T} = \frac{1.013 \times 10^5 \text{ Pa} \times 22.4 \text{ L/mol}}{273 \text{ K}} \\ &= \frac{8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \\ &= \frac{8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} && : 1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ だから} \\ &= \frac{8.31 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}} && : 1 \text{ J} = 1 \text{ Pa} \times \text{m}^3 \text{ だから} \end{aligned}$$

気体定数 R の求め方 (続き)

前スライドで求めた、 1 mol , 0°C , 1 atm における c の値は、気体の種類、圧力、体積および温度に関係なく一定であるので、

これを気体定数といい、記号 R で表す。

$$R = \frac{8.31 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

1 J は、 1 N の力がその力の方向に物体を 1 m 動かすときの仕事。

単位： $\text{N} \cdot \text{m}$ または $\text{kg m}^2 \text{ s}^{-2} = 1 \text{ Pa} \times \text{m}^3$

気体の状態方程式 p.85

これを用いると、 **1 mol** の気体の圧力、体積、絶対温度の間には、常に次式が成立する。

$$pV = RT$$

$n\text{ mol}$ の気体に対しては、 $v = nV$ だから

$$pv = nRT$$

この式を気体の状態方程式という。

気体定数 R の単位 p.107 参考

圧力の単位に **Pa**、体積の単位に **m³** を用いた場合

$$R = \frac{8.31 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{K} \cdot \text{mol}} = \frac{8.31 \text{ J}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

圧力の単位に 気圧 (**atm**)、体積の単位に **L** を用いた場合、 $1 \text{ Pa} = 0.987 \times 10^{-5} \text{ atm}$ 、 $1 \text{ m}^3 = 1000 \text{ L}$

$$R = \frac{8.21 \times 10^{-5} \text{ atm} \cdot 1000 \text{ L}}{\text{K} \cdot \text{mol}} = \frac{0.0821 \text{ atm} \cdot \text{L}}{\text{K} \cdot \text{mol}}$$

気体の分子量 p.107 下段

モル質量 M [g/mol] の気体が w [g] あるとき、
その物質質量 n は $n = \frac{w}{M}$ であるから、
気体の状態方程式にあてはめると、

$$pv = n RT = \frac{w}{M} RT$$

$$M = \frac{w}{pv} RT \quad (13)$$

気体の分子量（続き） p.107 下段

単位体積あたりの質量、密度 d [g/L] を用いると、

体積 v [L] のときの質量 w は $w = dv$ [g]

となるから、圧力、温度、密度の値から分子量が求められる。

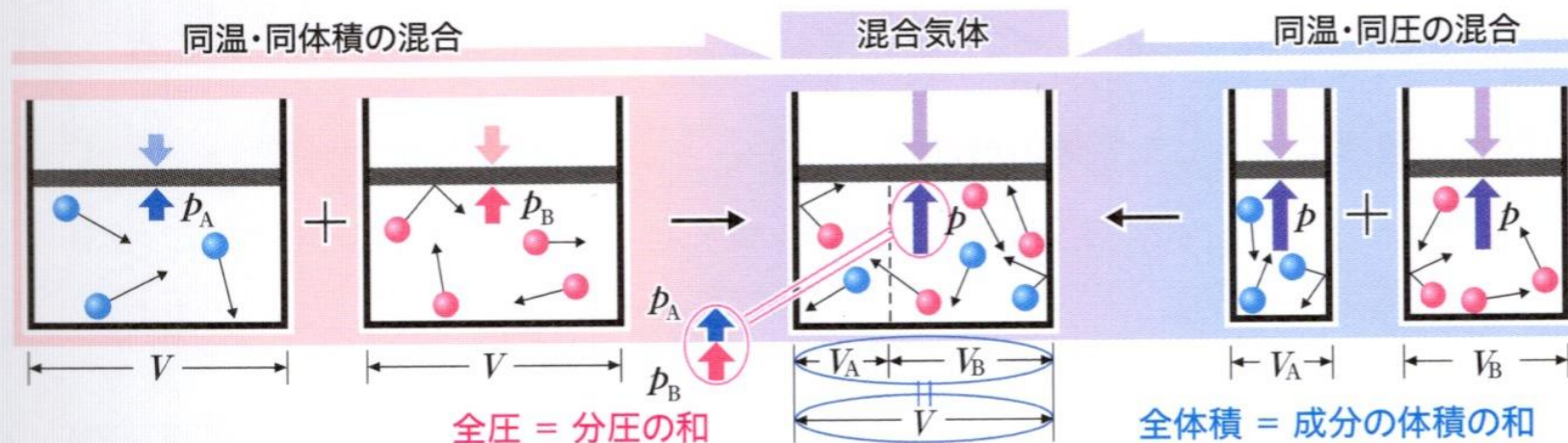
$$\begin{aligned} M &= \frac{w}{pv} RT = \frac{dv}{pv} RT = \frac{dRT}{p} \\ d &= \frac{pM}{RT} \end{aligned} \quad (14)$$

混合気体 p.108

- 混合気体の体積は、同温・同圧の各成分気体の体積の和に等しい。
- ただし、成分気体が反応して、物質の総和が変わる場合には、この法則は成立しない。

$$v = v_A + v_B$$

混合気体の圧力



▲図3 気体の混合

ドルトンの分圧の法則 (1801)

温度 T において、容積 v の容器に気体 **A** だけを入れたとき、 p_A の圧力を示し、同じ容積 v の容器に気体 **B** だけを入れたとき、 p_B の圧力を示したとする。

気体 **A** と気体 **B** を容積 v の容器に入れて混合したときに、混合気体が示す圧力を p とすると、

$$p = p_A + p_B$$

分圧の法則

同温・同容積の容器内の混合気体について、混合気体の全圧は分圧の和に等しい。

$$p = p_A + p_B$$

全圧 = 気体 **A** の分圧 + 気体 **B** の分圧

分圧と状態方程式

各成分気体について

$$p_A v = n_A RT \quad \rightarrow \quad \frac{RT}{v} = \frac{p_A}{n_A}$$
$$p_B v = n_B RT \quad \rightarrow \quad \frac{RT}{v} = \frac{p_B}{n_B}$$

混合気体について

$$p v = n_A RT + n_B RT = (n_A + n_B) RT$$
$$\frac{RT}{v} = \frac{p}{n_A + n_B}$$

前ページの結果から

$$\frac{RT}{v} \text{ (一定)} = \frac{p_A}{n_A} = \frac{p_B}{n_B} = \frac{p}{n_A + n_B}$$

$$p_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} p, \quad p_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} p$$

分圧は全圧に各成分のmol数の割合をかけたもの

$$\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B}$$

分圧の比 = 物質質量 (mol) の比

混合気体の組成と分圧

- 同温・同圧で気体を混合したとき、

$V_A : V_B$ (混合前の成分気体の体積の比)

$= M_A : M_B$ (物質量の比)

$= P_A : P_B$ (混合後の分圧の比)

空気の例

- 体積比で窒素80%、酸素20%からなる。
物質比（モル比）では $\text{N}_2 : \text{O}_2 = 4:1$ 。

全圧を $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ とすると、

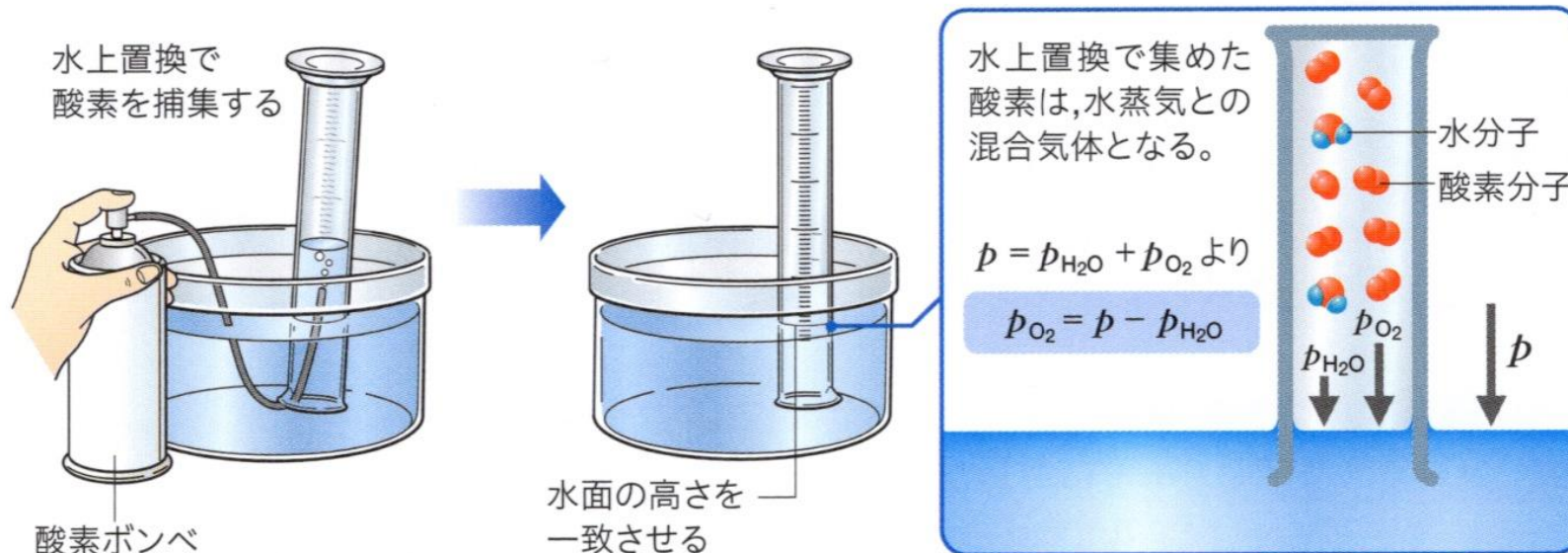
$$\begin{aligned}\text{窒素の分圧は} \quad & 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 4/(4+1) \\ & = 8.0 \times 10^4 \text{ Pa}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{酸素の分圧は} \quad & 1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 1/(4+1) \\ & = 2.0 \times 10^4 \text{ Pa}\end{aligned}$$

水上置換による酸素の分子量測定

● 水上置換で捕集した気体の分圧

$$p_{\text{O}_2} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} \quad p_{\text{O}_2}: \text{酸素の分圧} \quad p: \text{大気圧} \quad p_{\text{H}_2\text{O}}: \text{水蒸気圧} \quad \langle 23 \rangle$$



▲図 4 水上置換による気体の捕集

理想気体と実在気体 p. 111

実在の気体は、 $pv = nRT$ の状態方程式には厳密には従わない。特に、低温にした場合や高圧にした場合には状態方程式からはずれる。

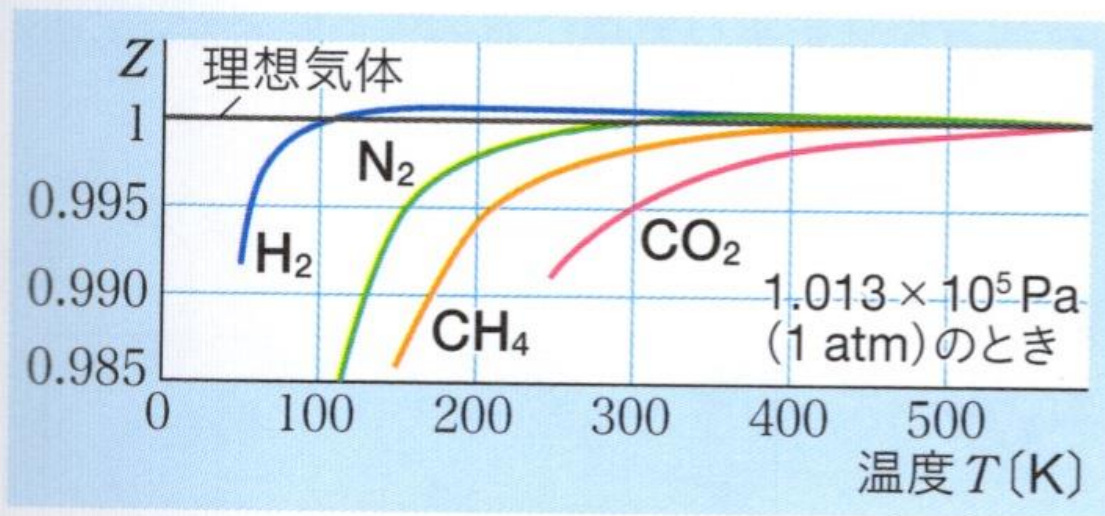
分子間力がなく、分子自身の体積を0と想定して状態方程式に厳密に従う気体を、理想気体という。

$$\frac{pv}{nRT} = Z \quad (\text{理想気体では、} Z = 1)$$

理想気体と実在気体の違い

Thinking Point 2

H_2 が CO_2 よりも理想気体からのずれが小さい理由を答えよ。



▲図5 Z の値と温度の関係

Z : 圧縮率因子

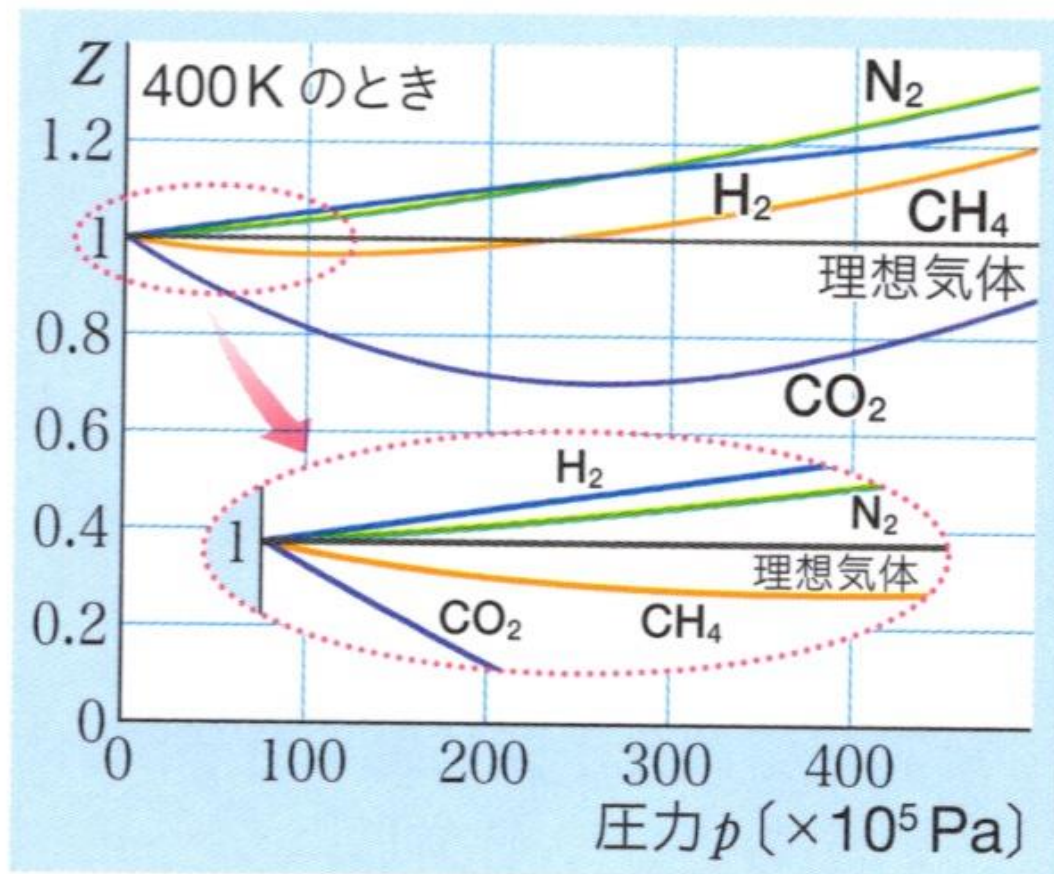
状態方程式の適用

実在気体は、一般に低温、高圧になるほど、分子自体の体積や分子間力が影響し、理想気体からのずれが大きくなる。

しかし、高温、低圧では、理想気体とみなしてよい。常温、常圧はこの範囲にはいる。

状態方程式への圧力の影響

Z : 圧縮率
因子



▲図 6 Z の値と圧力の関係

(図 5, 6 の出典: 化学便覧 改訂 5 版)

ボルツマン定数とは（補足）

気体定数 R をアボガドロ数 N_A で割った値。

$$k = \frac{R}{N_A}$$

$$PV = nRT \quad (\text{気体の状態方程式})$$

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k T \quad (\text{比例定数はボルツマン定数})$$

分子の運動エネルギーは絶対温度に比例する。

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \frac{R}{N_A} T \quad \rightarrow \quad RT = \frac{2}{3} N_A \varepsilon$$

$$PV = n \times \frac{2}{3} N_A \varepsilon$$

分子の運動エネルギーと絶対温度の関係 (補足)

分子 1 個の運動エネルギーの平均値 ε は、絶対温度 T と比例関係にある。

$$\varepsilon = \frac{3}{2} k T, \quad (k \text{ はボルツマン定数})$$

この値は物質の種類にかかわらず等しい。

他方、運動エネルギーは、粒子の質量 m および速度 v との間に次の関係がある。

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2, \quad v^2 = 2 \varepsilon / m$$

運動エネルギー ε が等しければ、質量 m の大きな粒子ほど、速度は小さくなる。したがって、

質量の大きな分子ほど拡散速度は遅い。

質量の大きな分子ほど占める体積は小さい。

6月上旬の花

アヤメ



スミレ



ハルジオン



チゴユリ



出席確認メールのお願い

出席確認のため、**授業終了後、当日中に**筒木宛にメールを送ってください。送り先は；

kiyoshi@tsutsuki.net

メールのタイトルは、「**入門化学出席確認、学籍番号、氏名**」としてください。

メールの本文には、簡単で良いので**授業の感想など**を書いてください。

別途、**課題**を出すがありますが、その際は、**別のメール**で送ってください。課題の締め切りは次の月曜日とします。

6月4日課題

ある気体を容積 1 リットルの容器に入れて 27°C に保ち、圧力を測ると 2 気圧 ($2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$) であった。以下の問いに文章と計算式を添えて答えなさい。

- (1) この容器に入っている気体分子の mol 数。
- (2) 温度を 100°C に上げると気体の圧力は何気圧(何 Pa)になるか?

ヒント : $PV = nRT$ に既知の値を代入。

kiyoshi@tsutsuki.net に送ってください。

締め切り 6月9日 (月)

未提出の課題がある人へ

- 未提出の課題がある人は、該当範囲を復習し、復習内容を提出してください。
- 復習の例：

要点をまとめる。

節末問題を解く（一部で良い）。

未提出課題に丁寧に解答するなど。

締め切り 6月9日（月）

kiyoshi@tsutsuki.net 宛のメールで提出。