

基礎化学 演習 1 2 学部 _____ 学科 _____
学籍番号 _____ 名前 _____

問題 アルゴン (Ar) の融点は $-189.37\text{ }^{\circ}\text{C}$ である。融点以下の固体結晶では、アルゴンは立方最密構造 (面心立方格子) をとり、その密度は 1.65 g/cm^3 である。アルゴンの原子量は 40 である。アルゴン原子が球形であると仮定して、アルゴン 1 モルの排除体積を求めよ。

固体アルゴンを 1 モルとすると、その質量は 40g なので、固体アルゴンは

$$40/1.65 = 24.2\text{ ml}$$

の体積を占める。面心立方格子の単位胞に入るアルゴン原子の数は、

$$8 \times (1/8) + 6 \times (1/2) = 4$$

で、立方格子の一辺の長さを a とすると、立方格子の体積は、

$$a^3$$

である。一方、アルゴンを球体と考えると、面心立方格子の一つの面の対角線上にあるアルゴン原子が接している。アルゴンの結晶半径は、

$$(2)^{1/2}a/4$$

なので、アルゴンの占める正味の体積は、

$$4 \times (4\pi/3) [(2)^{1/2}a/4]^3$$

となる。アルゴンの充填率は、立方体の体積との比をとって 74% となる。

従って、アルゴン自体が占める体積は、

$$24.2 \times 0.74 = 17.9\text{ ml}$$

となる。ファンデルワース状態方程式で導入される排除体積 (b) は、球形の粒子を考えたとき、その体積の 4 倍となるので

$$b = 17.9 \times 4 = 71.6\text{ ml/mol}$$

が予想できる。

実際、別の方法で排除体積を測定するとアルゴンでは、その排除体積が

$$b = 50\text{ ml/mol}$$

であることが知られている。アルゴン結晶から得られる排除体積との差は、結晶半径を使うと、実際の分子の大きさを大きく見積もる傾向があることに起因している。