

2章 問題解答

予習

1. 解答例

氷は各 H_2O 分子の $\text{O}^\delta-$ と $\text{H}^\delta+$ が水素結合により結ばれ、規則正しく配置されているが、各 H_2O 分子の隙間が比較的大きいため、氷が溶けて（すなわち各 H_2O 分子間の水素結合が切れて）水になるときに、結合から離れた H_2O 分子がこの隙間に入り込むため、その分、体積は小さくなる。すなわち逆に水→氷の変化は体積が増加することになる。（密度は単位体積あたりの H_2O 分子の量が水のほうが多くなるので、氷の方が小さくなる。）

2. 解答例

気体の二酸化炭素を加圧して液化後、急速に大気中に放出すると、その際に気化熱が奪われることにより自身の温度が凝固点を下回り粉末状のドライアイスとなる。このままでは加圧しても固まることができないので、ブロック状にするには数%の水や薬液が添加される。

演習問題 A

2-A1 解答例

線 OB 上は固体と液体が共存する。 H_2O は固体状態は氷、液体状態は水なので、すなわち氷水（例えば水に氷が浮かんでいる）状態。

2-A2 解答例

Δp に対する ΔV_m は液体の場合は小さく、気体の場合は大きい。図 2-4 をみると、平行線の左側の領域では Δp が大きくても ΔV_m は小さく、右側の領域では Δp が小さくても ΔV_m は大きい。すなわち左側の領域が液体状態にあり、右側の領域が気体状態にあることを意味している。

2-A3 解答例

非晶質は結晶状態と異なり不規則配列のため、各位置により周りの粒子との結合状態が異なる。すなわち、同じ A-B 間の結合でも、位置が異なれば結合エネルギーも異なる。そのため加熱により結合力の弱い箇所から順次結合が切れていくため、融解とは異なる軟化現象がみられる。

2-A4

立方最密構造：立方体の角 $1/8$ 個 $\times 8$ カ所 + 面 $1/2$ 個 $\times 6$ カ所 = 4 個 [答]

体心立方構造：立方体の角 $1/8$ 個 $\times 8$ カ所 + 立方体の中心 1 個 $\times 1$ カ所 = 2 個 [答]

演習問題B

2-B1 解答例

- ① 三重点を超える（ただし臨界点以下）定圧下での、温度変化（低温→高温）に伴う状態変化
固体が融解して液体となり、さらにその液体が蒸発して気体となる
固体→（融解）→液体→（蒸発）→気体
- ② 三重点以下の定圧下での、温度変化（低温→高温）に伴う状態変化
固体が昇華して気体となる（融解過程はない）
固体→（昇華）→気体
- ③ 三重点を超える（ただし臨界点以下）定温下での、圧力変化（低圧→高圧）に伴う状態変化
CO₂型では、気体が凝縮して液体となり、さらにその液体が凝固して固体となる
気体→（凝縮）→液体→（凝固）→固体
H₂O型では、気体が凝縮して液体となる。加圧を続けても固体化しない
気体→（凝縮）→液体
- ④ 三重点以下の定温下での、圧力変化（低圧→高圧）に伴う状態変化
CO₂型では、気体が昇華して固体となる（凝縮（液化）過程はない）
気体→（昇華）→固体
H₂O型では、気体が凝固して固体となり、さらに融解して液体となる（一般と異なる変化過程を示す）
気体→（凝固）→固体→（融解）→液体

2-B2

$$V_m^{(l)} = 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (0.9998 \times 10^6) \text{ g} \cdot \text{m}^{-3},$$

$$V_m^{(s)} = 18.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / (0.9168 \times 10^6) \text{ g} \cdot \text{m}^{-3},$$

$$\Delta p = 101.3 \times 10^3 \text{ Pa},$$

$$\Delta H_{\text{fus}} = 6.008 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta p / \Delta T = dp / dT = \Delta H_{\text{fus}} / T (V_m^{(l)} - V_m^{(s)})$$

したがって、

$$\begin{aligned} \Delta T &= \Delta p \times T (V_m^{(l)} - V_m^{(s)}) / \Delta H_{\text{fus}} \\ &= (101.3 \times 10^3) \times 273.15 \times 18.02 \times (1/0.9998 - 1/0.9168) \times 10^{-6} / (6.008 \times 10^3) \\ &= -7.515 \times 10^{-3} \text{ K} \end{aligned}$$

[答] 0.007515 K 低下する

2-B3

●立方最密構造（面心立方構造）

構成粒子の半径を r ，単位格子の 1 辺の長さを a とすると，各粒子は単位格子の面の対角で接しているので， $4r = (\sqrt{2})a$ 。したがって， $r = (\sqrt{2})a/4$ 。球の体積 V は $(4/3)\pi r^3 = \{(\sqrt{2})/24\}\pi a^3$ 。単位格子中の粒子数は 4 個（2-A4 より）なので，充填率[%] は

$$(4V/a^3) \times 100 = \{(\sqrt{2})/6\} \pi \times 100 = 74.0 \% \quad [\text{答}]$$

●体心立方最密

同様に各粒子は単位格子の対角となる稜間で接しているので， $4r = (\sqrt{3})a$ 。したがって， $r = (\sqrt{3})a/4$ 。球の体積 V は $(4/3)\pi r^3 = \{(\sqrt{3})/16\}\pi a^3$ 。単位格子中の粒子数は 2 個（2-A4 より）なので，充填率[%] は

$$(2V/a^3) \times 100 = \{(\sqrt{3})/8\} \pi \times 100 = 68.0 \% \quad [\text{答}]$$

2-B4 解答例

面心正方格子を 2 つ並べると，あいだに体心正方格子を得ることができる。こちらのほうが最小の繰り返し単位となるので体心正方格子が採用され，その結果，面心正方格子は存在しないことになる。