

## 2. 気体と溶液(1)

CJ-MASTER-92夏

### 1. 飽和蒸気圧の考え方

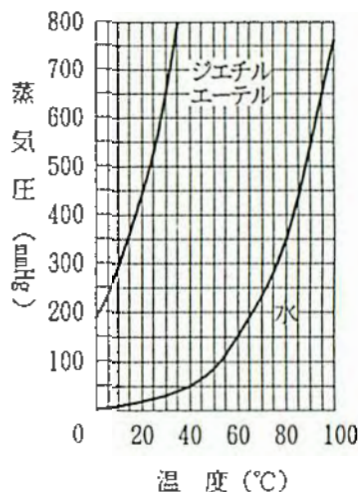
- ① 密閉容器中に液体Aがある場合、気相中には飽和蒸気圧の気体Aが含まれる。  
(ただし、液体Aを密閉容器中に入れた直後は除く)
- ② 密閉容器中に気体Aがあって、その圧力が飽和蒸気圧を越えている場合、気体Aが凝縮して圧力が減り、飽和蒸気圧になる。
- ③ 密閉容器中に気体Aと液体Aがあって、気体Aの圧力が飽和蒸気圧を下回っている場合、液体Aが蒸発して圧力が増え、飽和蒸気圧になる。  
(ただし、液体Aが全て蒸発しても飽和蒸気圧にならない場合は注意が必要)

《例題1》 右の蒸気圧曲線を参考にして、次の問に答えよ。

(1) 真空にした1ℓの密閉容器に水 0.016モルを入れた。この密閉容器の圧力は、温度に対してどのように変化するか、40℃～100℃について概略を図示して説明せよ。

(2) ピストンがついていて容積の変えられる容器にジエチルエーテルを入れて温度を24℃に保ったところ、蒸気圧は500 mmHgを示しわずかに液体が残った。この状態から次の操作を行うと容器内の圧力はそれぞれどのように変化するか、簡潔に説明せよ。

- (a) 温度を24℃に保ったまま、ゆっくり容積を増加させる。
- (b) 温度を24℃に保ったまま、ゆっくり容積を減少させる。
- (c) 容積を一定に保ち、ゆっくり0℃まで冷却する。



### 《解説》

#### (1) 《解法1》

まず、40℃の時を考える。40℃で1ℓの気相中に存在できる水蒸気のもル数は、40℃での飽和水蒸気圧が50 mmHgなので

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{50/760 \times 1}{0.082 \times (273+40)} = 2.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \text{ となる。}$$

入れた水の量は  $0.016 \text{ mol}$  なので、 $40^\circ\text{C}$ では入れた水のうち  $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$  が水蒸気として存在し、残りが液体として存在していることが分かる。同様に  $60^\circ\text{C}$ 、 $80^\circ\text{C}$ 、 $100^\circ\text{C}$ で気相中に存在できる水蒸気の実数を求めると、それぞれ  $0.007 \text{ mol}$ 、 $0.016 \text{ mol}$ 、 $0.032 \text{ mol}$  となる。これらの結果から、水は約  $80^\circ\text{C}$ で全てが蒸発し液体は存在しなくなることが分かる。 $80^\circ\text{C}$ 以上では気体のみとなるので、温度に対する圧力変化は気体の状態方程式に従う。なお、液相が共存する  $80^\circ\text{C}$ 以下での圧力は飽和蒸気圧である。

〔解法2〕

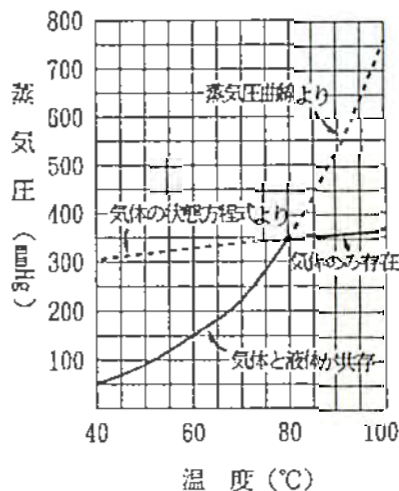
〔解法1〕のように試行錯誤的な計算で水が蒸発しきる温度を求めるのも1つの手段であるが、ここではもう少しスマートにやってみよう。気相と液相が共存している時の圧力は、飽和蒸気圧に従って変化する。そして、気相のみ存在する時の圧力は、気体の状態方程式に従って変化する。グラフ上でこの2つの交点を求めてやれば、それが全ての水が蒸発しきる点になる。

気相のみ存在する時の蒸気圧は、 $PV = nRT$ より

$P (\text{mmHg}) = T (\text{K})$ と計算される。

(答)

右図のように、 $80^\circ\text{C}$ 以下では飽和蒸気圧曲線通りに変化し、 $80^\circ\text{C}$ 以上では気体の状態方程式に従って変化する。



(2) 基本になる考え方は(1)と同様に、液相が共存すれば飽和蒸気圧、気相のみなら気体の状態方程式ということである。(b)(c)の操作中は必ず液相が存在するが、(a)は操作の途中で液相が全て蒸発してしまうので注意が必要である。(a)のように容積を増加させると、圧力は一定でも増えた体積分だけ気相中のモル数は増えていく(つまり、液相のモル数は減っていく)。そして、液相がなくなり気相のみになると、ボイルの法則に従って圧力は変化する。

(答) (a) 液体が蒸発し終わるまでは  $500 \text{ mmHg}$  のまま変化しないが、液体がなくなった後はボイルの法則に従って減少する。

(b)  $500 \text{ mmHg}$  のまま変化しない。

(c) 蒸気圧曲線に従って減少する。

## II. 理想気体と実在気体

- ① 理想気体は  $PV = nRT$  に従う。
- ② 実在気体は分子の大きさ・分子間力が存在するため、厳密には  $PV = nRT$  に従わない。特に、低温・高圧でずれが大きくなる。
- ③ 分子の大きさ・分子間力を考慮した実在気体の状態方程式として、ファンデルワールスの式が有名である。

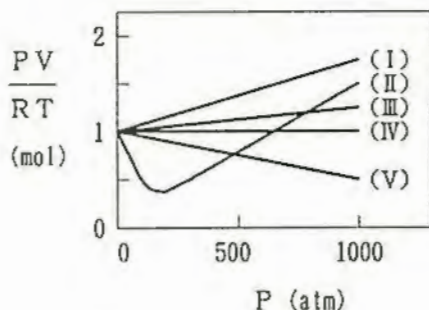
$$\left(P + \frac{a n^2}{V^2}\right) (V - b n) = nRT$$

a, bは気体によって異なる定数であり、実験によって求められる。

《例題2》 次の文の a～d には記号を, e, f には語句を記入せよ。

1 mol の理想気体の状態方程式  $PV = RT$  は、実在気体については正確には成立しない。次の各気体について  $(PV/RT)$  と P との関係を図示すると (I)～(V) のどれに相当するか。

- |                             |                                |
|-----------------------------|--------------------------------|
| ・理想気体 .....                 | <input type="text" value="a"/> |
| ・0°CのH <sub>2</sub> .....   | <input type="text" value="b"/> |
| ・700°CのH <sub>2</sub> ..... | <input type="text" value="c"/> |
| ・60°CのCO <sub>2</sub> ..... | <input type="text" value="d"/> |



H<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>が理想気体の状態方程式に従わない理由として考えられるものは、H<sub>2</sub>の場合は主に  , CO<sub>2</sub>の場合は  ,  である。

### 《解説》

理想気体 1 mol について考える時、 $(PV/RT)$  は常に 1 である。だから、実在気体 1 mol について  $(PV/RT)$  を考え、それが 1 からどのようにずれるかで理想気体からのずれを考察することができる。高温・低圧の時には実在気体と理想気体のずれは小さくなるので、高温の気体ほど  $PV/RT = 1$  に近いグラフになる。また、図を見てわかる様にどのような気体でも  $P \rightarrow 0$  の時、 $PV/RT \rightarrow 1$  である。一般的な傾向として、P が大きくなるに従い  $(PV/RT)$  が 1 より大きくなっていくが、これは分子が密集状態になると分子の大きさの影響が顕著になるためである。また、分子間力の大きい気体 (例えば CO<sub>2</sub>) は、分子の大きさの影響がそれ程大きくない圧力 ( $P = 100$  atm 前後) で分子間力の影響が顕著になり、 $(PV/RT)$  が極小値をとるようになる。

なお、CO<sub>2</sub>の分子間力が大きいことは、昇華点が-78.5°CとH<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>の沸点（それぞれ-253°C、-196°C）に比べて高いことから推定できる。

(答) a. (IV)    b. (I)    c. (III)    d. (II)

e. 分子の大きさ    f. 分子間の引力 (分子間力)

### III. ヘンリーの法則

一定の温度で一定量の液体に溶ける気体の量（質量、モル数）は、その気体の圧力（分圧）に比例する。ただし、その気体はその液体によく溶ける場合は、ヘンリーの法則は成り立たない。

《例題3》 CO<sub>2</sub>は0°C、1 atm で水 100 g に 0.336 g 溶ける。4.40 g のCO<sub>2</sub>を 100 g の水を含む 0.324 l の容器に入れ0°Cで平衡状態まで放置すれば、何gのCO<sub>2</sub>が溶けるか。また、この時CO<sub>2</sub>の分圧はいくらか。ただし、水の体積は常に 100 ml とする。

(芝浦工大)

#### 《解説》

CO<sub>2</sub>を容器の中に入れると、CO<sub>2</sub>は水に溶解していき、それに伴ってCO<sub>2</sub>の分圧は減る。この問題で厄介なのは、溶解に伴って分圧が変化することである。平衡状態ではヘンリーの法則が成立するのだが、その時の溶解量、分圧はいずれも分かっていない。こういう場合は、連立方程式をたてることになる。

未知数は、平衡状態でのCO<sub>2</sub>の分圧と溶解量である。それぞれをP atm、X g とおく。

1 atm で水 100 g に 0.336 g 溶けるので、P atm だと 0.336 × P g 溶ける（ヘンリーの法則）。

$$\text{つまり、} X = 0.336 \times P \text{ …… ①}$$

また、CO<sub>2</sub>の総量は 4.40 g である。水に溶解しているCO<sub>2</sub>と気相中に存在しているCO<sub>2</sub>の合計が 4.40 g だから次式となる。

$$4.40 = X + \frac{P \times (0.324 - 0.100)}{0.082 \times 273} \times 44 \text{ …… ②}$$

└───┬───┘
└──┬──┘  
気相中のモル数
CO<sub>2</sub>の分子量

①②を解いて

$$P = 5.67 \text{ atm, } X = 1.91 \text{ g}$$

(答) 1.91 g のCO<sub>2</sub>が溶け、分圧は 5.67 atm である。



### 【演習問題 1】

次の文章を読んで以下の問いに答えよ。

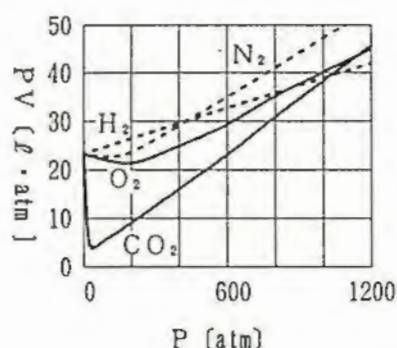
容積 10 l の密閉容器に水素 1.0 g と酸素 24 g の混合気体を入れ、電気火花を飛ばして容器内の水素と酸素を反応させた。その後、水素は残っていないことを確認した。容器の温度を 27°C に保ったところ、容器内に水滴を生じた。

水の飽和蒸気圧は 27°C で 0.035 atm, 127°C で 2.46 atm である。また、酸素は水に溶けないものと仮定し、容器自身の熱膨張は無視して差し支えない。なお、気体は理想気体と見なし、気体定数  $R=0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、原子量は  $\text{H}=1$ 、 $\text{O}=16$  として計算せよ。計算の過程も明記すること。

- (1) 反応後の容器の温度を 27°C にした時の容器内の全圧はいくらか。また、反応によって生じた水分子の何%が水蒸気として存在するか。
- (2) この容器を 127°C に加熱すると容器内の水蒸気分圧はいくらになるか。
- (3) 水蒸気と水滴が共存するための条件を述べよ。

(阪大)

【演習問題 2】



物質	$a (\ell^2 \cdot \text{atm})$	$b (\ell)$
H <sub>2</sub>	0.25	$2.7 \times 10^{-2}$
N <sub>2</sub>	1.38	$3.9 \times 10^{-2}$
O <sub>2</sub>	1.30	$3.1 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	3.60	$4.3 \times 10^{-2}$

圧力P, 体積V, 絶対温度Tにおけるnモルの理想気体の挙動は, ボイルの法則, シャルルの法則,

(a) の仮説から導かれる  $PV = nRT$  という状態方程式に従う。ここで, Rは (b) と呼ばれ, 約  $0.082 (\ell \cdot \text{atm} / \text{K} \cdot \text{mol})$  である。しかし, この式は実在気体では厳密には成立しない。特に, (c) 温, (d) 圧で測定すると, 多くの気体の挙動はこの方程式から大きくずれることがわかる。すなわち, 実在気体は, それら気体の種類によって異なる挙動を示す。例えば, 左図 ( $0^\circ\text{C}$ における実在気体1モルのPとPVの関係曲線)におけるPとPVとの関係から明らかなように, 理想気体の状態方程式は実在気体には適用できない。そのため, 実在気体については多くの状態方程式が提出されており, ファンデルワールスの式①は理想気体に

おける  $PV = nRT$  の状態方程式を基本にした代表的なものである。

$$\left( P + \frac{a n^2}{V^2} \right) (V - b n) = nRT \dots\dots\dots \text{①}$$

ここで, a, bは表に示すように各気体に特有の値である。

- (1) 文中の  に適切な語句を記せ。
- (2) 理想気体1モルの  $0^\circ\text{C}$ におけるPとPVの関係を図に示せ。
- (3) シャルルの法則を簡単な式で記せ。
- (4)  $48^\circ\text{C}$ ,  $2.0 \ell$ の容器に満たされた1モルの二酸化炭素について, 理想気体の方程式から求めた圧力 $P_1$ とファンデルワールスの方程式から求めた圧力 $P_2$ との差 ( $P_1 - P_2$ )を計算せよ。  
(有効数字2桁まで求めよ)
- (5) 実在気体の挙動が理想気体の方程式からずれる原因はいくつか考えられるが, ファンデルワールスの式は理想気体の性質のうち, どの点を最も考慮して導かれたか, 正しいと思われるものを2つ選べ。  
(ア)理想気体の分子は, 重さはあるが大きさが無い。  
(イ)理想気体の分子は, 温度や圧力が上昇しても結合が切れて分解したり, 化学反応を起こすことが無い。

(ウ)理想気体では、温度が高くなるとともに分子のもつ運動エネルギーも増加する。

(エ)理想気体では、分子同士に引きつけ合う力が存在しない。

(オ)理想気体では、圧力や温度が変化しても分子量は変化しない。

(富山大)

### 【演習問題 3】

ピストン付きの容器に  $27^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{atm}$  で  $0.10\text{ mol}$  の気体Aが入っている。この容器に液体Bを  $0.50\text{ mol}$  加え、 $27^{\circ}\text{C}$ 、 $1\text{atm}$  の条件のもとでよく振り混ぜ、液体と気体の間に平衡が成り立つようにした。このときの気体の体積は、Bを加える前に比べて  $20\%$ 減少した。 $27^{\circ}\text{C}$ でのBの蒸気圧は  $0.20\text{ atm}$  である。また、気体の溶解度と圧力の間には、ヘンリーの法則が成り立つものとして次の問いに答えなさい。

- (1) 液体に溶けているAは何mol か計算しなさい。
- (2)  $27^{\circ}\text{C}$ のもとでピストンにより気体を圧縮し、その圧力を  $2\text{atm}$  とした。気体と液体の平衡が成り立っているとして、このとき液体に溶けているAは何mol か。次のそれぞれの場合について計算しなさい。
  - ①この操作において液体Bの量の変化を無視した場合
  - ②この操作において液体Bの量の変化を考慮した場合
- (3) つぎに、 $27^{\circ}\text{C}$ のもとでピストンを用いて容器の体積をゆっくりと増加させ、Bを気化させた。Bの気化が完了した直後の容器内の圧力は何atm か計算しなさい。

(早大 改)



## 【自習問題】

次の文を読んで、文中の ( ) には、それぞれの文の後に示した語群の中から適したものを選んでその記号を記せ。また、 には適した式を、 には適した語句を記せ。

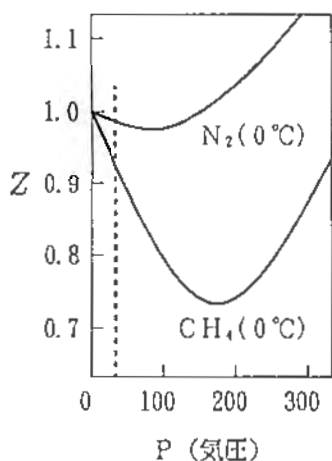
実在気体では、気体分子自身がある大きさをもっており、また、分子間に  といわれる力が働くために理想気体の状態方程式に必ずしも従わない。この2つのことを考慮すると、1モルの実在気体の状態方程式は、低い圧力範囲では式(1)で近似的に表すことができる。

$$Z = 1 - \left( \frac{a}{RT} - b \right) \frac{P}{RT} \quad (1)$$

ただし、 $Z = \frac{PV}{RT}$  である。また、 $P$ 、 $V$ 、 $R$  および  $T$  は、それぞれ圧力、体積、気体定数

および絶対温度であり、 $a$ 、 $b$  は物質に特有な正の定数である。

温度を非常に高くすると、式(1)の成り立つ範囲で右辺の  $\frac{a}{RT}$  が無視できるようになり、式(1)は体積が  であるような理想気体の状態方程式に近づく。これは ( は ) のために、分子が動ける空間が理想気体のそれと比べて減少することを意味する。



左図は、0°Cにおける気体、窒素( $N_2$ )、メタン( $CH_4$ )について、 $Z$ と $P$ の関係を表している。図中の点線より低い圧力の範囲で $Z$ の $P$ に対する勾配を見比べ、さらに $b$ の大きさは $CH_4$ の方が $N_2$ より大きいことを考慮すると、式(1)から ( に ) ことがわかる。したがって、これは $CH_4$ の ( ほ ) が $N_2$ より大であることを表している。

気体を低温にして、次第に分子の  を小さくしたり、圧縮して分子間の距離を近づけるとついに液化する。

〔語群〕

- は、ほ
- A. 共有結合エネルギー
  - B. 分子の体積
  - C. 水素結合エネルギー
  - D. 分子間に働く引力
  - E. 生成熱

- に
- F.  $CH_4$ の $a$ が $N_2$ のそれより大きい
  - G.  $CH_4$ の $a$ が $N_2$ のそれより小さい
  - H.  $CH_4$ の $a \times b$ が $N_2$ のそれより小さい
  - I.  $CH_4$ の  $\left( \frac{a}{RT} - b \right)$  が $N_2$ のそれより小さい
  - J.  $CH_4$ の $a$ は $N_2$ のそれと同じであるが、 $b$ の大きさが異なる

(京大)