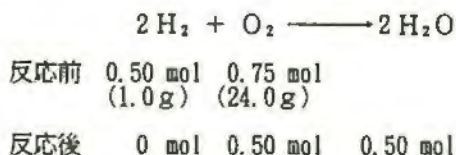


2. 気体と溶液(1) —— 解答・解説 ——

【演習問題1】



水素 0.50 mol と酸素 0.75 mol が完全に反応すると、酸素 0.50 mol が余り、水 0.50 mol が生成する。酸素は全てが気体として存在するが、水は水蒸気と液体の2種類の状態で存在するので注意が必要である。

- (1) 27°Cにおいて水が全て水蒸気として存在すると仮定すると、その分圧 p_1 は

$$p_1 = \frac{0.5 \times 0.082 \times (273 + 27)}{10} = 1.23 \text{ atm}$$

である。これは 27°Cにおける水の飽和蒸気圧 0.035 atm より大きいので、飽和蒸気圧を越えた分は液体として存在している。つまり、分圧にして $(1.23 - 0.035)$ atm 分が液体として、0.035 atm 分が水蒸気として存在しているのである。

だから、27°Cでの容器の全圧 P_1 は

$$P_1 = \text{酸素の分圧} + \text{水蒸気圧} = \frac{0.5 \times 0.082 \times 300}{10} + 0.035$$

$$= 1.27 \text{ atm}$$

また、全ての水を分圧に直すと 1.23 atm であり、そのうち水蒸気は 0.035 atm だから、水蒸気として存在している水分子の割合は

$$0.035 / 1.23 \times 100 = 2.8\%$$

(答) 1.27 atm, 2.8%

- (2) まず、水の存在状態を調べる。

127°Cで H_2O が全て水蒸気として存在しているとして、その分圧を求めると

$$p_2 = \frac{0.5 \times 0.082 \times (273 + 127)}{10} = 1.64 \text{ atm}$$

である。これは127°Cにおける水の飽和蒸気圧 2.46 atm を下回っているので、水は全て水蒸気として存在する。

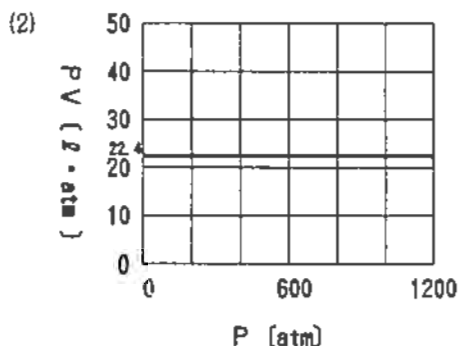
(答) 1.64 atm

- (3) (答1) 水の全てが気体として存在するとした場合の分圧が、その温度での飽和水蒸気圧を越えていること。

(答2) 飽和水蒸気圧より計算した水蒸気として存在できる水の量が、容器内の水の全量よりも少ないこと。

【演習問題 2】

- (1) (a) アボガドロ (b) 気体定数 (c) 低 (d) 高



理想気体 1 mol は 0°C , 1 atm で 22.4 ℓ である。

ボイルの法則より、一定温度で $PV = \text{一定}$ だから、 0°C では

$$PV = 1 \times 22.4 \\ = 22.4$$

また、 $PV = nRT$ より $PV = 22.4$ と求め
てもよい。

(3) $\frac{V}{T} = k$ または $V = kT$ (k は定数)

(4) $PV = nRT$ より

$$P_1 = \frac{0.082 \times 321}{2.0} = 13.161 \text{ atm}$$

ファンデルワールスの式に CO_2 の値を代入して

$$\left(P_2 + \frac{3.60}{2.0^2} \right) \left(2.0 - 4.3 \times 10^{-2} \right) = 0.082 \times 321$$

$$P_2 = 12.550 \text{ atm}$$

$$P_1 - P_2 = 0.61 \text{ atm}$$

(答) 0.61 atm

(5) (ア)(エ)

【演習問題 3】

(1) はじめの容器の体積を $V \ell$ とする。

はじめ, $V \ell$, 1 atm で気体 A は存在していた。液体 B に一部が溶けた後は, $0.8V \ell$ に分圧 $(1-0.2) \text{ atm}$ で存在している。

モル数は, 圧力と体積の積に比例するので

$$0.10 \times \frac{(1-0.2) \times 0.8V}{1 \times V} = 0.064 \text{ mol} \dots\dots\dots \text{気体として存在する A}$$

液体 B に溶けているのは

$$0.10 - 0.064 = 0.036 \text{ mol}$$

(答) 0.036 mol

《別解》

$PV = nRT$ より

$$V = \frac{0.10 \times 0.082 \times (273 + 27)}{1} = 2.46 \ell$$

液体 B を加えたあと, 気体として残っている A のモル数は

$$n = \frac{(1-0.20) \times 2.46 \times (100-20)/100}{0.082 \times (273+27)} = 0.064 \text{ mol}$$

液体 B に溶けたのは

$$0.10 - 0.064 = 0.036 \text{ mol}$$

(2) ①気体 A の分圧は

$$2 - 0.20 = 1.80 \text{ atm}$$

ヘンリーの法則より, 液体 B に溶ける A のモル数は分圧に比例する。

$$0.036 \times \frac{1.80}{0.80} = 0.081 \text{ mol} \quad (\text{答}) \quad 0.081 \text{ mol}$$

②体積を減らすと, 気体として存在していた B の一部が液化する。

まず, 全圧 1 atm のとき, 気体として存在する B のモル数を求める。

A が分圧 0.80 atm で 0.064 mol だから, 分圧 0.20 atm の B は

$$0.064 \times \frac{0.20}{0.80} = 0.016 \text{ mol}$$

が気体として存在する。

液体の B は

$$0.50 - 0.016 = 0.484 \text{ mol}$$

となる。

次に、全圧 2 atm のときに溶解した気体 A の量を X mol、液体の B の量を Y mol とする。
 気体の分圧は A が 1.8 atm、B が 0.2 atm だから

$$\frac{1.8}{0.20} = \frac{0.10 - X}{0.50 - Y} \dots\dots\dots (a)$$

また、ヘンリーの法則より

$$0.036 \times \frac{Y}{0.484} \times \frac{1.8}{0.80} = X \dots\dots\dots (b)$$

(0.036 mol 溶けたときに比べて、溶媒が $\frac{Y}{0.484}$ 倍、分圧が $\frac{1.8}{0.80}$ 倍になっているので)

(a)(b)より

$$X = 0.0833 \qquad \qquad \qquad (\text{答}) \quad 0.083 \text{ mol}$$

(3) A が 0.10 mol、B が 0.50 mol で合計 0.60 mol の気体が存在する。B が全て気化した直
 後なので、B は飽和蒸気圧 0.20 atm を示す。

B が 0.50 mol で 0.20 atm を示すので、A の分圧は

$$0.20 \times \frac{0.10}{0.50} = 0.04 \text{ atm}$$

となる。

全圧は

$$0.20 + 0.04 = 0.24 \text{ atm} \qquad \qquad \qquad (\text{答}) \quad 0.24 \text{ atm}$$

【自習問題】

恐らく(1)式を見たことのある受験生はいないだろう。この問題は、問題の中で新しい事項を導入し、そして考えさせようという出題形式なのである。(1)式を知らないからといって戸惑うことなく誘導に従って解いていけば答えは得られる。

い. ファンデルワールス力

ろ. (1)式は $Z = 1 + P \left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{R^2 T^2} \right)$ と変形できる。

Tが大きくなると $\frac{1}{T^2}$ は $\frac{1}{T}$ より十分小さくなり $\frac{a}{R^2 T^2}$ の項が無視できる。

よって
$$Z \approx 1 + \frac{bP}{RT}$$

ここで、 $Z = \frac{PV}{RT}$ だから $P(V-b) \approx RT$ となる。

これは、体積が $(V-b)$ の理想気体の状態方程式である。

(答) V-b

は. $PV = nRT$ のVは、分子が自由に動き回れる空間の体積である。分子自身の大きさを考慮した場合、自由に動き回れる空間の体積は、容器の体積から分子自身の占める体積を引いたものとなる。容器の体積をV、分子自身の占める体積をbとした場合、自由に動き回れる空間の体積は $(V-b)$ となり、これが状態方程式で扱うべき体積である。そのため $P(V-b) = RT$ となるのである。

(答) B

に. グラフの傾きは $\left(\frac{b}{RT} - \frac{a}{R^2 T^2} \right)$ である。

N_2 , CH_4 の a, b をそれぞれ a_{N_2} , a_{CH_4} , b_{N_2} , b_{CH_4} とする。

傾きは、 N_2 の方が大きいので

$$\frac{b_{N_2}}{RT} - \frac{a_{N_2}}{R^2 T^2} > \frac{b_{CH_4}}{RT} - \frac{a_{CH_4}}{R^2 T^2}$$

$$\longleftrightarrow \frac{1}{RT} (b_{CH_4} - b_{N_2}) < \frac{1}{R^2 T^2} (a_{CH_4} - a_{N_2}) \dots\dots\dots ①$$

bは CH_4 の方が大きいとあるので

$$b_{CH_4} - b_{N_2} > 0 \dots\dots\dots ②$$

①②より

$$a_{CH_4} > a_{N_2}$$

(答) F

は. bが分子の大きさの効果を表すので, aは分子間力の効果を表すのだと推測できる. グラフを見ても, aの大きいメタンの方が下に大きくくぼんでいる. これは, 分子間力が強いために体積が減少しているのである.

(答) D

へ. 低温にすると分子運動がおだやかになる.

(答) 運動エネルギー