

1. 気体の問題に関する考え方

(1) 混合気体の扱い方

混合気体に関する問題では、混合比が問題となることが多い。混合比を考えるには、モル数を使う方法、分圧を使う方法などがある（モル比も分圧比も混合気体の分子数の比に等しいから）。

モル数を使う方法では、計算が繁雑になりがちだが、直観的に理解しやすく重大なミスを犯すことは少ない。

分圧を使う方法では、計算は簡潔になるが、分圧の意味を真に理解していないと致命的な間違いを犯す。しかし、複雑な問題を解くに当たっては、分圧を縦横無尽に使いこなせることが必要である。

分圧とは「体積が一定のまま、他の成分を取り除いた場合に示す圧力」のことである。

分圧の法則とは「混合気体の示す圧力（全圧）は、その成分気体の分圧の和に等しい」というものである。

分圧を考える際の体積は、混合気体の体積と同一であることを注意して欲しい。

(2) 設定の複雑な系の場合

それぞれの状態をモデルにして図に表し、その状態に関してどのような情報・データが与えられているかを整理することが必要である。一般に、入試問題は問題文中のデータを使えば解けるよう、恣意的に作成されているのが普通である。問題文に与えられているデータで使っていないものがあれば、まず解けない。解答途中で行き詰まったら、その点を思い出して欲しい。

(3) 自然科学的な考え方

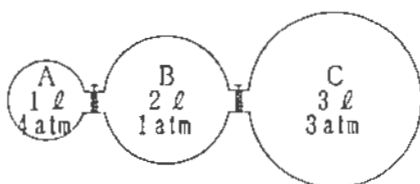
難関校の化学入試問題を解くに当たっては、化学のみの能力でなく広く自然科学に対する正確な理解が要求される（後期日程の入試において、この傾向は顕著である）。これについて、簡単な例を以下に示す。

「1ℓの容器に気体Aを満たしたら、空の容器に比べて重量が1.88g増えた。この時、1ℓの気体Aは何gか。」

1.88gという答えは間違いである。空の容器には空気が入っている。空気が入っている状態と比べて、1.88g増えたから、1ℓの気体Aは（空気1ℓの質量+1.88g）である。

これを言い換えると、密度の小さい物質の重量を空气中で測定する時は、空気の浮力を考慮しなければならないということである。実際、精密に重量測定を行う際は、空気の浮力が誤差の原因となる。

《例題1》 次の文を読み、文中の ～ に当てはまる数値を記せ。答えはすべて有効数字2桁まで求めよ。



コックでつながれた3つの容器に気体A, B, Cが満たされている。容器の容積および気体の圧力は、左図に示すとおりである。コックを開いて気体A, B, Cを均一な混合気体にした。ただし、気体A, B, Cはいずれも等しい温度の単体であり、混合前後で温度変化はないものとする。

- (1) 気体A, B, Cが反応しないとき、混合気体の圧力は 気圧であり、気体Bの分圧は 気圧である。
- (2) 1モルの気体Aが、3モルの気体Bと完全に反応して気体Dを2モル生成するとき、混合気体の圧力は 気圧であり、気体Cの分圧は 気圧である。また、気体Aは2原子分子であり、反応して生成する気体Dが4原子分子であるならば、気体Bは 個の原子より形成される分子である。

《解説》

(1) [分圧を使った解き方]

混合気体の体積は6 Lになるので、ボイルの法則より各気体の分圧が次のように求まる。

気体Aは、1 Lから6 Lになったので、分圧が

$$P_A = 4 \text{ atm} \times \frac{1}{6} = \frac{2}{3} \text{ atm}$$

気体B, Cも同様に

$$P_B = 1 \text{ atm} \times \frac{2}{6} = \frac{1}{3} \text{ atm}, \quad P_C = 3 \text{ atm} \times \frac{3}{6} = \frac{3}{2} \text{ atm}$$

分圧の法則より、これらの分圧の合計が混合気体の圧力（全圧）になる。

$$\text{全圧 } P = \frac{2}{3} + \frac{1}{3} + \frac{3}{2} = 2.5 \text{ atm}$$

[モル数を使った解き方]

温度の指定がないので、TKとおく。気体の状態方程式より、気体A, B, Cのモル数はそれぞれ

$$n_A = \frac{4}{RT} \text{ mol}, \quad n_B = \frac{2}{RT} \text{ mol}, \quad n_C = \frac{9}{RT} \text{ mol}$$

合計して $\frac{15}{RT}$ mol が、6 l の体積を占めていることになる。再び、気体の状態方程式より

$$\text{全圧 } P = \frac{\frac{15}{RT} \times RT}{6} = 2.5 \text{ atm}$$

気体Bの分圧については、 $\frac{2}{RT}$ mol が、6 l の体積を占めているので

$$P_B = \frac{\frac{2}{RT} \times RT}{6} = \frac{1}{3} \text{ atm}$$

(答) イ. 2.5 ロ. 0.33

ここでは、あえてモル数を使った解法も行ったが、分圧を使った解きの方がすっきりしている。さらに複雑な問題になるとなおさらである。分圧の扱い方に慣れて欲しい。

(2) モル比と分圧の比は等しいので、気体Aの分圧 1 atm 相当分と気体Bの分圧 3 atm 相当分が反応し、気体Dの分圧 2 atm 相当分が生成するということになる。反応比として分圧をモル数と同じように用いることができる。

	A	+	3 B	→	2 D
反応前	$\frac{2}{3} \text{ atm}$		$\frac{1}{3} \text{ atm}$		0 atm
反応	$-\frac{1}{3} \times \frac{1}{3} \text{ atm}$		$-\frac{1}{3} \text{ atm}$		$+\frac{1}{3} \times \frac{2}{3} \text{ atm}$
反応後	$\frac{5}{9} \text{ atm}$		0 atm		$\frac{2}{9} \text{ atm}$

Aが過剰に存在するので、Bの量に合わせて反応する。

また、Cの分圧は 1.5 atm のまま変化しない。分圧は、体積・温度が同じである限り他の成分の変化に無関係である。

全圧は

$$P = \frac{5}{9} + 1.5 + \frac{2}{9} = 2.27\cdots \approx 2.3 \text{ atm}$$

Bの分子が X_n 個の原子から成るとすると

$$2 + 3 X_n = 2 \times 4$$

$$X_n = 2$$

(答) ハ. 2.3 ニ. 1.5 ホ. 2

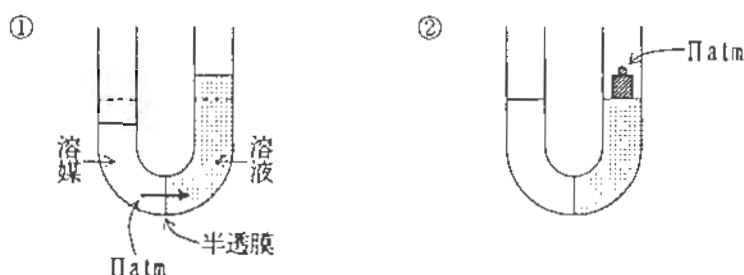
II. 浸透圧

(1) 半透膜

溶質分子は透過できないが、溶媒分子は透過できる膜をいう。セロハン膜・ぼうこう膜などがある。

(2) 浸透圧

半透膜を境にして溶液と溶媒が接している時、溶媒分子が半透膜を通り溶液側へ移動する（浸透現象）。この移動の力を浸透圧という。そのままにしておくと、溶媒分子の移動のため液面差を生じる〔図①〕。液面差が生じないようにするには、溶液側に浸透圧と同じ圧力を加えればよい〔図②〕。



(3) ファントホッフの法則

浸透圧を Π atm, 溶液濃度を c mol/l, 温度を T K とすると

$$\Pi = cRT \quad [R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{l} / (\text{K} \cdot \text{mol}), \text{ 気体定数}]$$

溶液 V l 中に n mol が含まれているので

$$c = \frac{n}{V}$$

これを代入すると

$$\Pi V = nRT$$

この式は気体の状態方程式と全く同じである。これは偶然ではなく、溶質粒子のふるまいが気体分子と似ているからである。

(4) 浸透圧に関する注意点

$\Pi V = nRT$ の n は溶質のモル数だが、溶解時に電離や会合が起きる溶質の場合は、電離、会合後の粒子のモル数を使う。

(例) KCl 0.1 mol を水に溶かして 1 l にした溶液の 27°C での浸透圧

$\text{KCl} \longrightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$ と 100% 電離するので、粒子数は倍の 0.2 mol になる。

$$\Pi \times 1 = 0.2 \times 0.082 \times (273 + 27)$$

$$\Pi = 4.92 \text{ atm}$$

《例題 2》 次の文の空欄に適切な数値を入れよ。〔気体定数 $R=0.082 \ell \cdot \text{atm}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 〕

分子量が 278 のセッケン 0.400 g を 100 ml の水に溶解し、27°C で浸透圧を測定したところ液面の差は 4.90 cm だった。1 気圧のときの液面差が 1030 cm とすれば、浸透圧は (a) 気圧であり、水溶液中におけるセッケンの計算上の平均分子量は (b) である。したがって、セッケン分子は水溶液中で約 (c) 個集まってコロイド粒子を形成していることがわかった。

《解説》

分子量を 278 として計算した浸透圧を(a)に記入してはならない。液面差が 4.90 cm だったことより、浸透圧は

$$\Pi = 1 \times \frac{4.90}{1030} = 4.76 \times 10^{-3} \text{ atm}$$

この浸透圧より、溶液中に存在する粒子の分子量 M を計算すると

$$4.76 \times 10^{-3} \times \frac{100}{1000} = \frac{0.400}{M} \times 0.082 \times (273 + 27)$$
$$M = 2.07 \times 10^4$$

溶液中では、分子量 278 のセッケン分子が集まって分子量 2.07×10^4 の粒子を形成しているのである。また

$$2.07 \times 10^4 \div 278 = 74.5 \text{ 個}$$

なので、1つのコロイド粒子には平均して 74.5個のセッケン分子が含まれる。

浸透圧・沸点上昇・凝固点降下など希薄溶液の性質を考える場合は、溶液中での溶質の存在状態に注意する。電離、会合が起きる溶質では、電離、会合後の粒子を考えること。

(答) (a) 4.76×10^{-3} (b) 2.07×10^4 (c) 74.5

【演習問題 1】

ジエチルエーテル 0.4 mol と空気 0.6 mol からなる混合気体が 40°C 、1 気圧に保ってある。この混合気体を 1 気圧に保ったまま 0°C に冷却すると、最初に存在したジエチルエーテルの何%が気相に残るか。ただし、 0°C 、 40°C におけるジエチルエーテルの飽和蒸気圧はそれぞれ 190 mmHg、900 mmHg である。

(東工大)

【演習問題 2】

蒸気密度の測定によりエタノールの分子量を求める実験を行った。



蒸気密度の測定には、左図のような内容積約 100 ml の液体の比重測定用の容器（以下、比重びんと呼ぶ）を用いた。乾燥した比重びんの質量は、 44.114 g であった。次に、比重びんにエタノール約 1 ml を入れ、 92°C の湯浴に没し完全に液体が蒸発し終わったのち、比重びんを冷却し秤量したら 44.251 g であった。

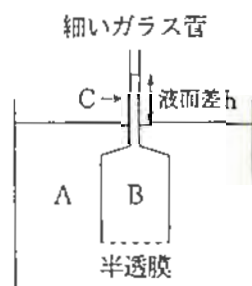
一方、 25°C で比重びんに蒸留水を満たしたところ、全質量は 147.52 g になった。なお、測定中の大気圧は 700 mmHg であった。

- (a) 蒸留水の室温における密度を 1.00 g/cm^3 とし、エタノールの蒸気圧による浮力の効果を無視してエタノールの分子量を計算せよ。
- (b) 25°C におけるエタノールの蒸気圧は 56 mmHg で、 25°C 、 700 mmHg における空気の密度は 0.0011 g/ml である。 92°C で比重びんを満たした蒸気の質量が小さいので、 25°C に冷却して秤量する際のエタノール蒸気が追い出した空気の質量に相当する浮力の補正が無視できなくなる。この補正を行うと分子量の値はいくらになるか。

(信州大)

【演習問題 3】

ポリスチレンのトルエン溶液を、右図のように半透膜を隔ててトルエン（溶媒）と接触させると、浸透圧によって液面差 h を生ずる。



(1) 右図で、ポリスチレン溶液はA、Bのうちどちらか。

(2) 平均分子量 3.0×10^4 のポリスチレンを用い、300Kで上の実験を行ったところ、平衡状態での溶液の濃度が $0.20 \text{ g} / 100 \text{ cm}^3$ であった。この時の液面差 h を有効数字2桁で求めよ。ただし、ガラス管内での表面張力は無視し、また溶液は希薄溶液で、その比重はほとんど溶媒と変わらないものとする。

ここで、気体定数 $R = 0.082 \text{ l} \cdot \text{atm} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

トルエンの比重 = 0.86, 水銀の比重 = 13.6

$1 \text{ atm} = 76 \text{ cmHg}$

である。

(3) 平衡状態に達したのち、液面差 h の半分の高さの点Cでガラス管を切断すると結局どうなるかを100字以内で述べよ。ただし、この実験の間、溶媒の蒸発はまったくないものとし、温度は一定に保たれ、かつA、Bいずれも適当にかき混ぜられているものとする。

(東大)

【自習問題】

体積組成が $N_2=24.0\%$ 、 $H_2=75.0\%$ 、 $Ar=1.0\%$ の原料ガスを流通させ、 NH_3 を合成する触媒反応器がある。反応器内では、 $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ の反応が起こり、流出するガスには 10.0% の NH_3 が含まれていることがわかった。この反応プロセスに関する次の問に答えよ。ただし、原子量は $H=1.0$ 、 $N=14.0$ 、 $Ar=40.0$ とする。

- (1) この反応器を用いて1日 17トンの NH_3 を生産したい。上記の原料ガスは、1日何mol 反応器に供給する必要があるか。
- (2) 反応器から流出するガスには N_2 が何%含まれているか。