

## 2 問題

### 《蒸気圧》

互いに反応も溶解もしない液体 a, b, c の飽和蒸気圧と温度の関係を図 1 に示した。また、一端を閉じたガラス管に水銀を満し、これを水銀だめの中で倒立させると、図 2 の点線で示したところまで水銀が下がった。20℃、 $1.01 \times 10^5$  Pa のもとで a, b, c の液体を、先の曲がったスポイトでそれぞれ A, B, C のいずれかの管内に、水銀の表面にわずかに液体の膜が張るまで注入した。このとき、水銀柱の高さは図 2 に示したようになった。これについて、問 1～問 4 に答えよ。ただし、 $1.01 \times 10^5$  Pa = 76 cmHg とし、答の数値は整数で示せ。(25点)

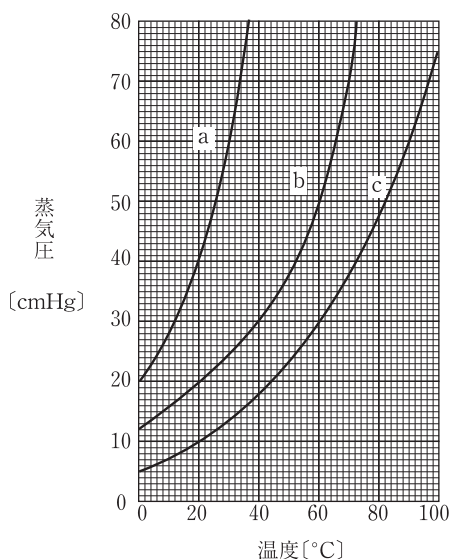


図 1

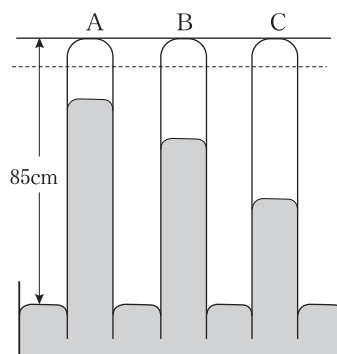


図 2

問 1 A, B, C のガラス管には a, b, c のどの液体を入れたか。また、図 2 の A, B, C の水銀柱の高さはそれぞれ何 cm になるか。ただし、水銀の蒸気圧は無視できるものとする。(9点)

#### こう考える！

- 液体とその蒸気が共存しているので、蒸気の示す圧力はその温度での飽和蒸気圧に等しい。
- 「水銀柱の圧力+蒸気の圧力(飽和蒸気圧)=大気圧」の関係がある。

問 2 上記の実験の後に、20℃、 $1.01 \times 10^5$  Pa のもとで、a と b の混合液を用いて同様の実験を行った。このとき、2 種類の液体の蒸気は、それぞれ単独で存在するときと同じように振る舞うものとする。水銀の表面にわずかに張っている液体の膜が a と b の混合液であるとき、水銀柱の高さは何 cm になるか。(5点)

問3 aとbの液体を別々のビーカーに入れ、これらを同時に大きな容器の中に置いて空気を完全に抜いて密閉した。その後、30℃で放置しておく、容器内の圧力は何cmHgになるか。ただし、ビーカーの中にはa、bのいずれも一部が液体として残っていた。(5点)

こう考える！

問2、問3ともに…

- a、bとも気液平衡の状態にあるので、各分圧はそれぞれの飽和蒸気圧に等しい。
- ドルトンの分圧の法則「混合気体の全圧 = 成分気体の分圧の和」を用いる。

問4 50Lの真空の容器に窒素を入れ、さらにbの蒸気を60℃において飽和させたところ、この混合気体の全圧は $1.01 \times 10^5$  Paであった。この容器の温度を0℃まで下げて放置しておく、容器内の圧力は何cmHgになるか。なお、生じる液体の体積は無視できるものとし、気体はすべて理想気体として振る舞うものとする。(6点)

こう考える！

- 「窒素の分圧 + bの分圧 (60℃での飽和蒸気圧) =  $1.01 \times 10^5$  Pa = 76 cmHg」より、60℃での窒素の分圧がわかる。
- 窒素は、体積一定で温度を下げると、ボイル・シャルルの法則に従って圧力が減少する。
- bの分圧は、温度を下げると蒸気圧曲線に従って減少する。

## 解 答

問1 注入した液体の一部のみが気化しているので、その蒸気は飽和蒸気圧を示す。 $1.01 \times 10^5$  Pa = 76 cmHgであるから、水銀柱の高さ $h$  [cm] ( $h$  [cmHg] に相当)と注入した液体の飽和蒸気圧 $p$  [cmHg] との間には

$$h + p = 76$$

の関係がある。グラフより、20℃における飽和蒸気圧は、aが40 cmHg、bが20 cmHg、cが10 cmHgである。よって、a、b、cの液体を注入したガラス管内では、それぞれ次式が成立する。

$$a: h + 40 = 76 \quad \therefore h = 36 \text{ [cmHg]}$$

$$b: h + 20 = 76 \quad \therefore h = 56 \text{ [cmHg]}$$

$$c: h + 10 = 76 \quad \therefore h = 66 \text{ [cmHg]}$$

$h$ の大小関係から、Aにはcを、Bにはbを、Cにはaを入れたことがわかり、水銀柱の高さはこの順に66 cm、56 cm、36 cmとなる。

答 液体の種類 : A…c, B…b, C…a

水銀柱の高さ : A…66 cm, B…56 cm, C…36 cm

## 答案作成のポイント

◀ 水銀柱の圧力 + 蒸気の圧力  
= 大気圧

問2 a, bとも気液平衡の状態にあるので,  $20^{\circ}\text{C}$ での各成分の飽和蒸気圧の和がこのときの蒸気の全圧になる。グラフより,  $20^{\circ}\text{C}$ での飽和蒸気圧はaが40 cmHg, bが20 cmHgなので, このときの水銀柱の高さを  $x$  [cm] とすると

$$x + (40 + 20) = 76 \quad \therefore x = 16 \text{ [cm]}$$

答 16 cm

◀ ドルトンの分圧の法則

問3 a, bのいずれも一部が液体として残っているので, aとbはそれぞれの飽和蒸気圧を示す。グラフより,  $30^{\circ}\text{C}$ での飽和蒸気圧はaが60 cmHg, bが25 cmHgなので, 容器内の圧力はこれらの和となる。

$$60 + 25 = 85 \text{ [cmHg]}$$

答 85 cmHg

◀ ドルトンの分圧の法則

問4  $60^{\circ}\text{C}$ で容器内は窒素とbの蒸気の混合気体で満たされており, このときの全圧は  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa} = 76 \text{ cmHg}$ である。グラフより,  $60^{\circ}\text{C}$ でのbの飽和蒸気圧は50 cmHgなので, 窒素の分圧は

$$76 - 50 = 26 \text{ [cmHg]}$$

となっている。 $60^{\circ}\text{C}$ で26 cmHgを示す窒素を, 体積一定で  $0^{\circ}\text{C}$ まで冷却すると, その圧力はボイル・シャルルの法則より

$$26 \times \frac{273}{273 + 60} = 21.3 \text{ [cmHg]}$$

と求められる。また, グラフより,  $0^{\circ}\text{C}$ でのbの飽和蒸気圧は12 cmHgと読み取れるので,  $0^{\circ}\text{C}$ での容器内の圧力はこれらの和となる。

$$21.3 + 12 = 33.3 \text{ [cmHg]}$$

答 33 cmHg

◀ ドルトンの分圧の法則

◀ ボイル・シャルルの法則

$$\frac{PV}{T} = \frac{P'V'}{T'}$$

において  $V$  は一定なので

$$P' = P \times \frac{T'}{T}$$

◀ ドルトンの分圧の法則

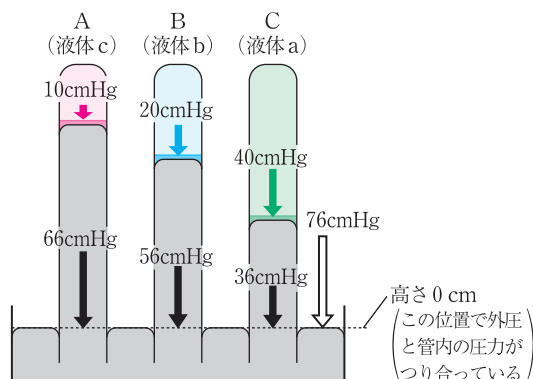
## 解説

ある物質の液体を閉ざされた空間内に放置したとき, **液体とその蒸気が共存していたとすると, このときに蒸気の示す圧力が, その物質のその温度での飽和蒸気圧である。**

補足

問1 高さ1 cmの水銀柱の圧力が1 cmHgである。外圧は76 cmHgであるから, 76 cmの高さの水銀柱の圧力に等しい。したがって, 図2の点線の高さが76 cmである。

水銀だめ(高さ0 cm)にかかっている圧力は, 水銀柱の高さに相当する圧力と気化して上部の空間に占める蒸気の圧力との和であり, これがそのときの外圧とつり合っている。



**問2, 問3** 2種類以上の互いに反応も溶解もしない液体を閉ざされた空間内に放置しておくと、液体の蒸気はそれぞれ単独で存在するときと同じように振る舞って混合気体となり、内部の圧力はそれぞれの飽和蒸気圧の和となる。

#### 問4

##### ボイル・シャルルの法則

一定量の気体の体積  $V$  は、圧力  $P$  に反比例し、絶対温度  $T$  に比例する。

$$\frac{PV}{T} = \frac{PV'}{T'} = (\text{一定})$$

ボイル・シャルルの法則においては、圧力や体積の単位は両辺でそろっていれば、[Pa] や [L] でなくてもよい。

◀ 本問では、圧力の単位として [cmHg] のまま計算することができる。

#### プラスα

**問4**において、窒素の分子量が 28、b の分子量が 60 であるとする、60℃ におけるこの混合気体の密度 [g/L] はいくらか求めてみよう(気体定数は  $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$  とする)。

60℃,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 1.0 L に含まれる気体の全物質質量  $n$  [mol] は、気体の状態方程式より

$$1.01 \times 10^5 \times 1.0 = n \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 60) \quad \therefore n = 3.65 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

であり、分圧の比は物質量の比に等しいので、この混合気体 1.0 L 中の b の蒸気の物質量は

$$3.65 \times 10^{-2} \times \frac{50 \text{ [cmHg]}}{76 \text{ [cmHg]}} = 2.40 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。b の蒸気の質量は、b の分子量が 60 より、 $2.40 \times 10^{-2} \times 60 = 1.44 \text{ [g]}$  となる。また、窒素の質量は、 $(3.65 \times 10^{-2} - 2.40 \times 10^{-2}) \times 28 = 0.35 \text{ [g]}$  となる。

よって、この混合気体 1.0 L の質量は、 $1.44 + 0.35 = 1.79 \text{ [g]}$  となり、密度は  $1.79 \text{ g/L}$  となる。