

本科 1 期 4 月度

解答

乙会東大進学教室

# 東大化学



# 1 章 気体①

## 問題

### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

1 (大気圧) = (水銀柱 76cm 分の圧力) より

$$76 \times 1.0 \times 14 = 1064 \text{ [g]}$$

この重さが液面の断面積  $1.0 \text{ cm}^2$  にかかるので、水銀柱の液面に与える圧力は

$$\frac{1064}{1.0} = 1064 \text{ [g 重/cm}^2\text{]}$$

$$\therefore 1064 \times 98 = 1.04272 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

(答)  $1.0427 \times 10^5 \text{ Pa}$

2 水の層の重さを、圧力に換算すると

$$\frac{0.10 \times 1.0 \times 1.0}{1.0} = 0.10 \text{ [g 重/cm}^2\text{]}$$

水銀柱の圧力  $14a$  [g重/cm<sup>2</sup>] と水の層の圧力の和が大気圧に等しいので

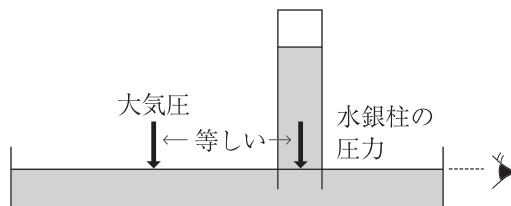
$$1064 = 0.10 + 14a$$

$$\therefore a = 75.9928 \text{ [cm]}$$

(答) 75.993cm

#### 解説

1 高さの同じ液面に働く圧力は等しいので、ガラス容器の外部の液面と同じ高さの容器内部の液面には同じ圧力が働く。



ガラス容器の外側の液面には大気圧がかかり、容器の内部の液面には水銀柱の圧力がかかる。よって (大気圧) = (水銀柱 76cm 分の圧力) といえる。ここでガラス管の内部の、図の液面よりも上の水銀柱の質量を求めると

$$76 \times 1.0 \times 14 = 1064 \text{ [g]} \leftarrow (\text{水銀柱 76cm 分の体積}) \times (\text{密度})$$

となる。この重さが液面の断面積  $1.0 \text{ cm}^2$  にかかるので、水銀柱の液面に与える圧力は

$$\frac{1064}{1.0} = 1064 \text{ [g 重/cm}^2\text{]} \leftarrow \frac{(\text{重さ})}{(\text{面積})} = (\text{圧力})$$

これを Pa に換算すると、条件より

$$1064 \times 98 = 1.04272 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

この圧力は大気圧と等しい。

2 先ほどの水銀柱の上に水層ができるので、水層の重さを求めると

$$0.10 \text{ [cm]} \times 1.0 \text{ [cm}^2\text{]} \times 1.0 \text{ [g/cm}^3\text{]} = 0.10 \text{ [g]}$$

これを断面積  $1.0 \text{ cm}^2$  で割り、水層の圧力を出すと

$$\frac{0.10}{1.0} = 0.10 \text{ [g重/cm}^2\text{]}$$

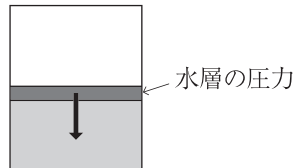
水銀柱の高さが  $a \text{ [cm]}$  であるので水銀柱の圧力分は

$$\frac{a \times 1.0 \times 14}{1.0} = 14a \text{ [g重/cm}^2\text{]}$$

ガラス管の内部の液面にかかる圧力は（水銀柱の圧力）+（水層の圧力）となるため

$$1064 = 0.10 + 14a$$

$$\therefore a = 75.9928 \text{ [cm]}$$



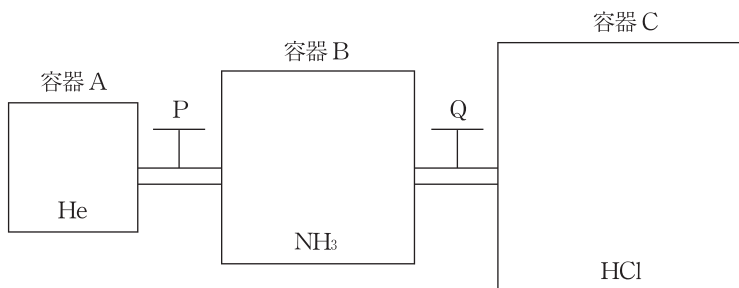
【2】

解答

- 問1 A :  $1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$     B :  $9.0 \times 10^4 \text{ Pa}$   
 問2  $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$     問3  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$     問4  $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$   
 問5  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$

解説

この問題のように、設定の複雑な系の場合には、それぞれの状態をモデルにして図に表し整理すると理解しやすい。



$$V_A = R \times 10^{-4} \text{ [L]} \quad V_B = 2R \times 10^{-4} \text{ [L]} \quad V_C = 3R \times 10^{-4} \text{ [L]}$$

$$w_{\text{He}} = 0.24 \text{ [g]} \quad P_C = 6.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$t_A = 27.0 \text{ [}^\circ\text{C]} \quad t_B = 27.0 \text{ [}^\circ\text{C]} \quad t_C = 27.0 \text{ [}^\circ\text{C]}$$

問1 下線(1)の状態では、コック P, Q を閉じたままなので、容器 A ( $R \times 10^{-4} \text{ [L]}$ ) では、ヘリウム He について、気体の状態方程式

$$PV = nRT = \frac{w}{M} RT$$

$P$  : 圧力 [Pa],  $V$  : 体積 [L],  $R$  : 気体定数 [ $\text{Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ ],  $n$  : 物質質量 [mol]  
 $T$  : 絶対温度 [K],  $w$  : 質量 [g],  $M$  : 分子量

が成り立つ。He の分子量 = 4.0 より、0.24g の物質質量は

$$\frac{0.24}{4.0} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

A の圧力について、気体の状態方程式より

$$P_A = \frac{6.0 \times 10^{-2} \times R \times (273 + 27.0)}{R \times 10^{-4}} = 1.8 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

次に、容器 B ( $2R \times 10^{-2} \text{ [L]}$ ) 中のアンモニア  $\text{NH}_3$  については、この状態では、物質質量も圧力も求まらないが、コック P を開いて、ヘリウム He と  $\text{NH}_3$  の混合気体にしたときに全圧(容器 A の圧力 = 容器 B の圧力)が  $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  になったので、 $\text{NH}_3$  の物質質量を  $n \text{ [mol]}$  とすると、混合気体全体についての気体の状態方程式より

$$1.2 \times 10^5 \times (R \times 10^{-4} + 2R \times 10^{-4}) = (6.0 \times 10^{-2} + n) \times R \times (273 + 27.0)$$

$$\therefore n = 6.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

よって、もとの容器 B 中の  $\text{NH}_3$  の示す圧力  $P_B$  は

〔解1〕 気体の状態方程式より

$$P_B = \frac{nRT}{V_B} = \frac{6.0 \times 10^{-2} \times R \times (273 + 27.0)}{2R \times 10^{-4}} = 9.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

〔解2〕 He と NH<sub>3</sub> の物質量が  $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  で等しいので、ボイルの法則 ( $PV = P'V'$ ) が成り立つ。

$$(1.8 \times 10^5) \times (R \times 10^{-4}) = P_B \times (2R \times 10^{-4})$$

$$\therefore P_B = 1.8 \times 10^5 \times \frac{R \times 10^{-4}}{2R \times 10^{-4}} = 9.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問2 下線(2)では、コック P を開いた状態なので、容器 A 内の圧力と容器 B 内の圧力は等しい。よって、容器 B の圧力も  $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  になる。

問3 コック P を開いた状態では、全体積は

$$V_A + V_B = R \times 10^{-4} + 2R \times 10^{-4} = 3R \times 10^{-4} \text{ [L]}$$

である。同温・同圧下では、(物質質量比) = (体積比) が成り立つので

$$\frac{6.0 \times 10^{-2}}{3R \times 10^{-4}} = \frac{n_A}{R \times 10^{-4}}$$

$$\therefore n_A = 6.0 \times 10^{-2} \times \frac{R \times 10^{-4}}{3R \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

問4 下線(3)では、コック Q も開いた状態なので、先に容器 C 内の塩化水素 HCl(気)の物質量を決定しなければならない。

(1) 塩化水素 HCl(気)の物質量を  $x$  [mol] とすると、最初の条件より

$$x = \frac{PV}{RT} = \frac{6.0 \times 10^4 \times 3R \times 10^{-4}}{R \times (273 + 27.0)} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

(2) 温度  $27.0^\circ\text{C}$  のもとで、コック Q を開いて3つの気体を混合すると、He は不活性な気体で反応しないが、NH<sub>3</sub>(気)と HCl(気)は



の反応が進行して、 $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  の白色粉末の NH<sub>4</sub>Cl が生成する。したがって、全容器内の気体は He ( $6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ ) のみになっている。よって、このときの全圧(容器 A, B, C 中の圧力)は

〔解1〕 同温・同物質質量下なので、ボイルの法則より

$$1.8 \times 10^5 \times R \times 10^{-4} = P_B \times 6R \times 10^{-4}$$

$$\therefore P_B (= P_A = P_C = \text{全圧}) = 1.8 \times 10^5 \times \frac{R \times 10^{-4}}{6R \times 10^{-4}} = 3.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

〔解2〕  $n_{\text{He}} = 6.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$ ,  $V_{\text{ABC}} = 6R \times 10^{-4} \text{ [L]}$  なので

$$P \times 6R \times 10^{-4} = 6.0 \times 10^{-2} \times R \times (273 + 27.0)$$

$$\therefore P = 3.0 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問5 下線(3)の状態では、コック P, Q が開いているから、容器 B 中の He の物質量は

$$n_B = 6.0 \times 10^{-2} \times \frac{2R \times 10^{-4}}{6R \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

**【3】****解答**

問1 ア  $k_1$  イ B ウ A エ  $k_2$   
 i 分子間力 ii 熱運動 iii 体積(大きさ)

問2 (a) (い) (b) (え) (c) (う)

問3  $V = vZ$

問4 0.90

**解説**

問1 実在気体が理想気体よりずれる要因は2つある。1つは「分子間力」もう1つは「気体分子自身の体積」である。

「分子間力」による影響は、気体分子が互いに引き合うことで圧力が予測値より小さくなってしまふという結果を引き起こす。つまり  $P$  の値が予測値より小さくなるため、 $Z$  は1よりも小さくなる。ちなみに高圧にすればするほど体積は小さくなり、分子同士の距離が短くなるため、分子間力の影響は大きく出る。グラフが右に行くほど下へのずれが大きくなるのはこのためである。分子の運動が激しいと、分子間力を振り切れるので、高温の気体ほど分子間力の影響は小さくなる。AとCを比較すると、CよりもAはずれが小さいため、高温であることがわかる。

次に「気体分子自身の体積」の影響を考えると、理想気体では気体分子の体積が0であるため体積はどこまでも小さくできる。ところが実在気体では0にはできない。よって気体の体積が大きいときは、気体分子の体積は無視できるが、気体の体積が小さくなると、気体分子自身の体積が邪魔になり、小さくならにくい。つまり予測値よりも  $V$  が大きくなってしまふのである。高圧にすればするほど（体積が小さくなればなるほど）このずれは大きくなるため  $V$  が大きくなってしまふ、 $Z$  は徐々に大きくなってしまふ。高圧であると分子間力の影響も大きいと先ほど説明したが、さらにどんどん圧力を上げると「分子間力」の影響よりも「気体分子自身の体積」の影響が大きくなり、グラフはどんどん上にずれていくのである。大まかにまとめると次のようになる。

上ズレ ( $k_2$ ) は「分子自身の体積」の影響

下ズレ ( $k_1$ ) は「分子間力」の影響

問2

- (a) ①正  $P$  が大きいほど  $V$  が小さくなるので、分子間の距離が近づく。よって分子間力の影響 ( $k_1$ ) が大きく出る。  
 ②誤  $V$  が大きいほど、分子間の距離も遠くなるため、分子間力の影響 ( $k_1$ ) は小さくなる。
- (b) ①誤 分子間力の影響 ( $k_1$ ) は分子の密度が大きいほど大きくなる。  
 ②誤 アンモニアは分子間に水素結合が働くため、メタンよりも分子間に大きな引力が働く。したがって、分子間力の影響 ( $k_1$ ) は大きくなる。
- (c) ①誤  $T$  の影響を受けるのは  $k_1$  である。  
 ②正 エタンの方が、メタンよりも分子が大きい。よって  $k_2$  は大きい。

問3 理想気体では  $Z=1$  である。

$$\frac{Pv}{RT} = 1 \quad \dots\dots\dots \text{①}$$

実在気体では

$$\frac{PV}{RT} = Z \quad \dots\dots\dots \text{②}$$

①式と②式を連立すると

$$Z = \frac{V}{v}$$

となる。

問4  $T=400$  [K],  $P=20 \times 10^5$  [Pa],  $V=1.5$  [L] を代入して  $Z$  を求める。この  $Z$  は当然理想気体であれば 1 となるが、実在気体なのでズレが存在する。

$$\frac{20 \times 10^5 \times 1.5}{8.3 \times 10^3 \times 400} = 0.903$$

【4】

解答

問1 1  $1.4 \times 10^5$  2 18 3  $6.1 \times 10^2$  4 41

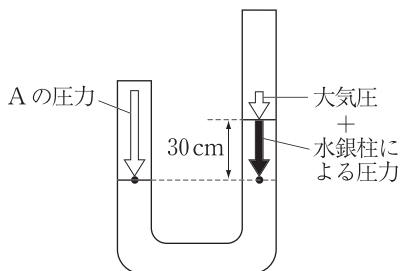
問2 II

問3 5  $1.1 \times 10^5$  6  $2.3 \times 10^4$  7  $9.2 \times 10^4$

解説

問1

- 1 水銀が満たされている部分については、同じ高さにある任意の2点にかかる圧力は等しい。したがって、右図①のように、イと接している水銀面にかかる圧力(=気体Aによる圧力)は、大気圧すなわち  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  と水銀柱30cmによる圧力(=300mmHg)の和に等しいので



図①

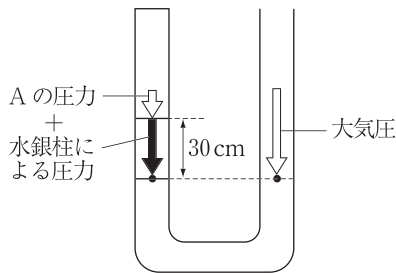
$$\begin{aligned} & \text{(気体 A による圧力)} \\ & = 1.01 \times 10^5 \times \left(1 + \frac{300}{760}\right) = 1.40 \times 10^5 \text{ [Pa]} \end{aligned}$$

- 2 体積を  $v$  [mL] とすると、気体の状態方程式より

$$1.40 \times 10^5 \times \frac{v}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore v = 17.8 \text{ [mL]}$$

- 3 右図②のように、図2で大気と接している方の水銀面にかかる圧力(=  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ )は、口の気体Aの圧力と水銀柱30cmによる圧力(=300mmHg)の和に等しいので



図②

$$\begin{aligned} & \text{(気体 A による圧力)} \\ & = 1.01 \times 10^5 \times \left(1 - \frac{300}{760}\right) = 6.11 \times 10^4 \text{ [Pa]} \end{aligned}$$

- 4 体積を  $v'$  [mL] とすると、気体の状態方程式より

$$6.11 \times 10^4 \times \frac{v'}{1000} = 1.0 \times 10^{-3} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore v' = 40.8 \text{ [mL]}$$

問2 図2のU字管では、一方は開放されているので、つねに次式が成り立つ。

$$\text{(気体 A による圧力 [Pa])} = 1.01 \times 10^5 - \text{(水銀柱による圧力 [Pa])}$$

したがって、水銀柱による圧力が大きくなるほど、つまり、水銀柱の高さの差が大きくなるほど気体Aによる圧力は小さくなるので、口の体積は大きくなる(∵ 口に入っている気体Aの物質量は一定なので、圧力は体積に反比例する)。よって、グラフはIまたはIIである。

ここで、水銀柱が76cm(=水銀柱による圧力が  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ )になると、理論的にはAの圧力は0となり、体積は $\infty$ になるので、グラフはIIが適当であるとわかる。



問3

- 5 水銀柱の高さの差が10cmであることより

$$(\text{容器内の圧力}) = (\text{水銀柱 10cm による圧力}) + (\text{大気圧})$$

$$= 1.01 \times 10^5 \times \left( \frac{100}{760} + 1 \right) = 1.14 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

- 6 コックを開ける前のガスだめ (100mL) における圧力が  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  であったことより, 気体 B の物質量  $n_B$  [mol] は, 気体の状態方程式より

$$1.01 \times 10^5 \times \frac{100}{1000} = n_B \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore n_B = 4.05 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

ここで, (分圧) = (全圧) × (モル分率) であるから, 気体 A の分圧は次のようになる。

$$1.14 \times 10^5 \times \frac{1.0 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-3} + 4.05 \times 10^{-3}} = 2.25 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

- 7 ドルトンの分圧の法則「(全圧) = (各成分気体の分圧の和)」より, 気体 B の分圧は

$$\begin{aligned} (\text{全圧}) - (\text{気体 A の分圧}) &= 1.14 \times 10^5 - 2.25 \times 10^4 \\ &= 9.15 \times 10^4 \text{ [Pa]} \end{aligned}$$

なお, 6 と同様に, (B の分圧) = (全圧) × (B のモル分率) で求めても同じ結果が得られる。

## 添削課題

### 解答

- 問1 0.0Pa  
 問2  $5.0 \times 10^{-2}$ L  
 問3  $4.0 \times 10^{-4}$ mol (計算過程は「解説」参照)  
 問4  $4.7 \times 10^4$ Pa (計算過程は「解説」参照)  
 問5  $1.6 \times 10^2$ mm (計算過程は「解説」参照)

### 解説

水銀柱を用いた本問のような問題では、右下図の X 点と Y 点にかかる圧力は等しい点に注目しよう。

Y 点：大気圧  $1.0 \times 10^5$ Pa (=760mmHg)

X 点：(水銀柱による圧力)+(上部の空間の圧力)

- 問1 ガラス管内上部の空間は真空なので 0Pa である。  
 問2 ガラス管の断面積は  $1.0\text{cm}^2$  なので、その体積は

$$\frac{1110-610}{10} \times 1.0 = 50 \text{ [cm}^3\text{]} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [L]}$$

- 問3 (大気圧) = (610mm の水銀柱による圧力) + (気体 A の圧力) より  
 (気体 A の圧力) =  $760 - 610 = 150$  [mmHg]

よって、A の物質量は、気体の状態方程式より

$$\frac{\frac{150}{760} \times 1.0 \times 10^5 \times 5.0 \times 10^{-2}}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)} = 3.96 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

- 問4 気体部分の全圧は

$$760 - 310 = 450 \text{ [mmHg]}$$

気体部分の体積は

$$\frac{1110-310}{10} \times 1.0 = 80 \text{ [cm}^3\text{]}$$

A の分圧  $p_A$  は、ボイルの法則より

$$150 \times 50 = p_A \times 80 \quad \therefore p_A = 93.75 \text{ [mmHg]}$$

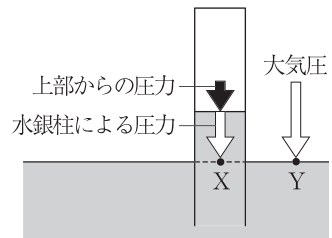
よって、B の分圧は、ドルトンの分圧の法則より

$$\frac{450 - 93.75}{760} \times 1.0 \times 10^5 = 4.68 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

- 問5 気体部分の長さを  $x$  [mm] とすると、水銀柱の高さは  $760 - x$  [mm]。ボイルの法則より

$$450 \times 80 = x \times \frac{x}{10} \times 1.0 \quad \therefore x = 600 \text{ [mm]}$$

よって、(水銀柱の高さ) =  $760 - 600 = 160$  [mm] となる。



## 2章 気体②

### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### ■ 解答

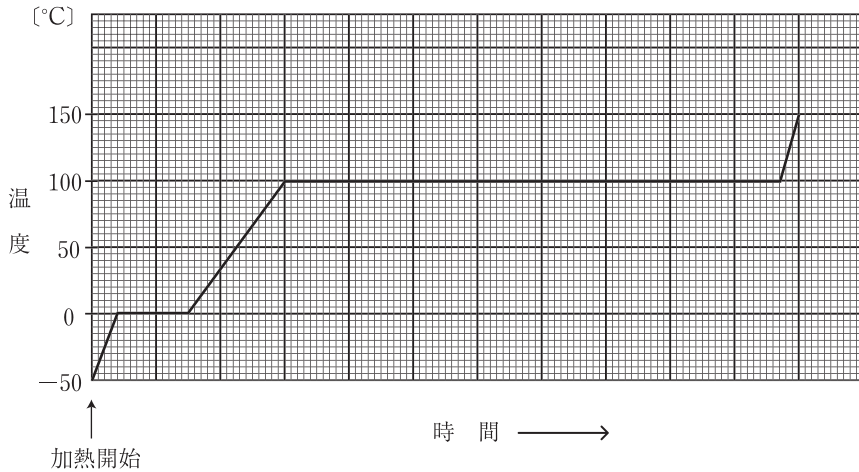
問1 TC, 蒸気圧曲線

問2 富士山山頂は高度が高く, 平地に比べて気圧が低い。曲線 TC より, 気圧の低い地点では沸点が低くなる。したがって, 加熱温度が平地に比べ低くなり, デンプンが十分に変化せず, 芯が残ってしまう。

問3 (イ) 根拠: 曲線 TB は, 融点と圧力の関係を示し, 右下に傾いているから。

問4 (イ) 根拠: 室温, 2hPa は, 曲線 TC の下側にあり, 氷は液体を経ることなく気体となる。

問5



#### ■ 解説

問1 125°Cにおいては, 圧力によって水は液体または気体で存在する。圧力は気体と液体の間にある蒸気圧曲線を利用して求める。

問2 米が炊けるのは, 高温にすることによって米の構成成分であるデンプンが, 水を吸収しにくい $\beta$ -デンプン(部分的に結晶構造をつくっている)から, 水を含み消化されやすい $\alpha$ -デンプン(水分子がデンプンの結晶分子を崩した状態)に変化するためである。温度が下がると,  $\beta$ -デンプンから $\alpha$ -デンプンへの変化が生じにくくなる。

問3 水の融点は固体と液体の間の状態変化が生じる温度であるから, 曲線 TB (融解曲線)を利用する。この曲線は右下に傾いており, 融点は圧力の増大とともに低下することがわかる。

問4 図1中に2hPaの線を書き込むと, 水は固体か気体で存在することがわかる(液体にならない)。2hPa, 室温の条件では気体として存在するので, 氷は固体→気体の変化をする。

問5 水が0℃から100℃に変化する際に15目盛り分の時間を要する。-50℃から0℃に変化する際には、氷の比熱が水(液体)の半分で、また温度変化も半分であることから

$$15 \times 0.5 \times 0.5 = 3.75 \text{ [目盛]}$$

の時間を要する。水蒸気も水(液体)の半分の比熱なので、50℃上昇するのに、同様に3.75目盛を要する。しかたがって、氷→水(液体)の状態変化にかかる時間(0℃における直線部分)は

$$15 - 3.75 = 11.25 \text{ [目盛]}$$

となる。水(液体)→気体の状態変化にかかる時間(100℃における直線部分を $x$  [目盛]とする)は、氷の融解熱が6kJ/mol、水の蒸発熱が41kJ/molであることから、次の比により求めることができる。

$$\begin{aligned} \text{氷} \rightarrow \text{水(液体)の状態変化} : \text{水(液体)} \rightarrow \text{気体の状態変化} &= 6 \text{ [kJ/mol]} : 41 \text{ [kJ/mol]} \\ &= 11.25 \text{ [目盛]} : x \text{ [目盛]} \end{aligned}$$

$$\therefore x = \frac{11.25 \times 41}{6} = 76.87 \text{ [目盛]}$$

以上を図示すればよい。

**【2】****解答**

問1  $1.5 \times 10^4 \text{ Pa}$  (計算過程は「解説」参照。問2以降も同様)

問2  $1.7 \times 10^4 \text{ Pa}$

問3  $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問4  $7.7 \times 10^{-3} \text{ mol}$

問5 分圧の和： $7.5 \times 10^3 \text{ Pa}$  全圧： $1.1 \times 10^4 \text{ Pa}$

**解説**

問1 メタン  $\text{CH}_4$  (分子量 16) の物質量は

$$\frac{0.096}{16} = 6.0 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

である。求める A 内の圧力を  $p$  [Pa] として、理想気体の状態方程式に当てはめると

$$p \times 1.0 = 6.0 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \therefore p = 1.49 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問2 酸素  $\text{O}_2$  (分子量 32) の物質量は

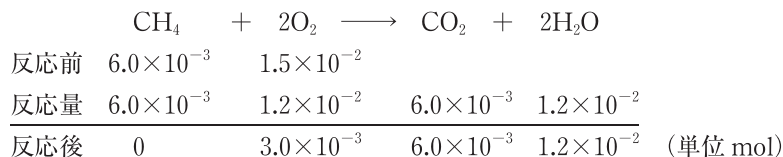
$$\frac{0.48}{32} = 1.5 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。メタンと酸素が A, B あわせて 3.0L の容器に存在していることより、求める混合気体の全圧を  $p'$  [Pa] とすると

$$p' \times 3.0 = (6.0 \times 10^{-3} + 1.5 \times 10^{-2}) \times 8.3 \times 10^3 \times 300$$

$$\therefore p' = 1.74 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

問3 メタンの完全燃焼の化学反応式は以下のとおり。



したがって、生じた水の物質量は  $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol}$  である。

問4 水の飽和蒸気圧は  $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$  である。したがって、気体として存在できる水の物質量を  $n$  [mol] とすると

$$3.6 \times 10^3 \times 3.0 = n \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \therefore n = 4.33 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

よって、液体として存在する水の物質量は

$$1.2 \times 10^{-2} - 4.33 \times 10^{-3} = 7.67 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

問5 問3の反応式から、酸素は  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、二酸化炭素は  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  あるので、これらの分圧の和を  $P$  [Pa] とすると

$$P \times 3.0 = (3.0 \times 10^{-3} + 6.0 \times 10^{-3}) \times 8.3 \times 10^3 \times 300 \quad \therefore P = 7.47 \times 10^3 \text{ [Pa]}$$

したがって全圧は

$$7.47 \times 10^3 + 3.6 \times 10^3 = 1.10 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

**【3】****解答**

- 問 i 1.4 倍  
 問 ii 10 K  
 問 iii 1, 5

**解説**

問 i 状態 A の水蒸気 の 物質 量 を  $n$  [mol] と して、状態 A と 状態 B で 水蒸気 に 関 する 状態 方 程 式 を 書 くと、次 の (A) 式、(B) 式 の よう に なる。こ こ で、状態 A と 状態 B の 水蒸気 の 体 積 を 各 々  $V_A$  [L] と  $V_B$  [L]、気 体 定 数 を  $R$  [Pa · L/(K · mol)] と する。

$$5.76 \times 10^4 \times V_A = n \times R \times 360 \quad \text{..... (A)}$$

$$6.21 \times 10^4 \times V_B = 0.750n \times R \times 360 \quad \text{..... (B)}$$

(A) 式 ÷ (B) 式 より

$$\frac{V_A}{V_B} = \frac{n \times R \times 360}{5.76 \times 10^4} \times \frac{6.21 \times 10^4}{0.750n \times R \times 360} = 1.43$$

問 ii 状態 D の 体 積 を  $V_D$  [L] と する と、 $V_A = V_D$  より、(A) 式 から

$$V_A = \frac{n \times R \times 360}{5.76 \times 10^4} = V_D$$

と なる。ま た、状態 D の 温 度  $T_D$  [K] が 状態 A より  $x$  [K] 低 い と する と

$$T_D = (360 - x) \text{ [K]}$$

である。さ ら に、状態 D で は 液 体 の 水 が 存 在 し て い る の で、状態 D の 水蒸気 の 圧 力  $P_D$  [Pa] は、 $(360 - x)$  [K] に お け る 水 の 蒸 気 圧 に 等 し く

$$P_D = (6.21 \times 10^4 - 2.00 \times 10^3 x) \text{ [Pa]}$$

である。こ れ ら を 状態 D に 関 する 状態 方 程 式

$$P_D \times V_D = 0.750n \times R \times T_D$$

に 代 入 す る と、次 の よう に なる。

$$(6.21 \times 10^4 - 2.00 \times 10^3 x) \times \frac{n \times R \times 360}{5.76 \times 10^4} = 0.750n \times R \times (360 - x)$$

$$\therefore x = 10.0 \text{ [K]}$$

問 iii

1. 水 が 凝 縮 し て い る と、水蒸気 の 圧 力 は そ の 温 度 に お け る 水 の 蒸 気 圧 に 等 し く なる。操 作 c で 水 が 凝 縮 し 始 め て から 圧 力 (水 の 蒸 気 圧) を  $5.76 \times 10^4$  Pa に 保 つ た め に は、温 度 は 一 定 で な け れ ば な ら ない。し た が っ て、操 作 c も 水 が 凝 縮 し 始 め て か ら は 温 度 を 一 定 に 保 っ て い る (誤)。
2. 気 体 の 状態 方 程 式 は、水 の 質 量 を  $w$  [g]、水 の モ ル 質 量 を  $M$  [g/mol]、気 体 定 数 を  $R$  [Pa · L/(K · mol)] と する と、 $PV = \frac{w}{M} RT$  より、水蒸気 の 密 度  $d$  [g/L] は 次 の よう に なる。

$$d = \frac{w}{V} = \frac{PM}{RT}$$

この式で、 $M$  [g/mol] と  $R$  [Pa・L/(K・mol)] は一定である。操作 b と c では、水が凝縮し始めてからは水蒸気の圧力 (= 水の蒸気圧)  $P$  [Pa] と  $T$  [K] が不変なので、 $d$  [g/L] も不変である。操作 d は、絶対温度  $T$  [K] を下げるので、 $P$  [Pa] は水の蒸気圧曲線に沿って減少するため、 $\frac{P}{T}$  が一定にならず、密度  $d$  が変化する (正)。

3. 1 で述べたように、水が凝縮している状態 C の圧力は、水の蒸気圧  $5.76 \times 10^4$  Pa に等しい。水の蒸気圧がこの値になる温度は

$$360 - \frac{6.21 \times 10^4 - 5.76 \times 10^4}{2.00 \times 10^3} = 357.7 \text{ [K]}$$

であり、これが状態 C の温度  $T_C$  [K] である。状態 C の体積を  $V_C$  [L] とすると、このときの気体の状態方程式は、次のようになる。

$$(5.76 \times 10^4) \times V_C = 0.750n \times R \times 357.7$$

$$\therefore V_C = \frac{0.750n \times R \times 357.7}{5.76 \times 10^4} = 6.210 \times 10^{-3} \times 0.750n \times R$$

また、状態 B に関する状態方程式は、次のようになる。

$$(6.21 \times 10^4) \times V_B = 0.750n \times R \times 360$$

$$\therefore V_B = \frac{0.750n \times R \times 360}{6.21 \times 10^4} = 5.797 \times 10^{-3} \times 0.750n \times R$$

したがって、 $V_C > V_B$  である (正)。

4. 状態 D の温度  $T_D$  [K] は、問 ii で求めた  $x$  の値から、350K になる。状態 C の温度  $T_C$  [K] は 3 で求めたように 357.7K だから、状態 C は状態 D と比べて温度が高い (正)。
5. 状態 C の水蒸気の密度  $d_C$  [g/L] は次のようになる。

$$d_C = \frac{P_C M}{R T_C} = \frac{5.76 \times 10^4 \times M}{R \times 357.7} = 1.610 \times 10^2 \times \frac{M}{R} \text{ [g/L]}$$

状態 D の圧力  $P_D$  [Pa] は、問 ii で求めた  $x$  の値から、 $4.21 \times 10^4$  Pa である。よって、状態 D の水蒸気の密度  $d_D$  [g/L] は次のようになる。

$$d_D = \frac{P_D M}{R T_D} = \frac{4.21 \times 10^4 \times M}{R \times 350} = 1.202 \times 10^2 \times \frac{M}{R} \text{ [g/L]}$$

したがって、 $d_C > d_D$  である (誤)。

【4】

**解答** .....

問1 グラフ；(b)

理由；すべて水蒸気になったと仮定して120℃での水蒸気の圧力を計算すると、飽和蒸気圧を越えることになる。これより、液体と気体が共存し、気体の圧力は蒸気圧曲線に一致する。

問2 (a)

問3 3.9L

**解説** .....

問1 気体と液体が共存している場合、気体の圧力は、温度一定のもとでは飽和蒸気圧を越えることはない。120℃で封入した水がすべて水蒸気になったと仮定したときの圧力を計算し、飽和蒸気圧と比較する。

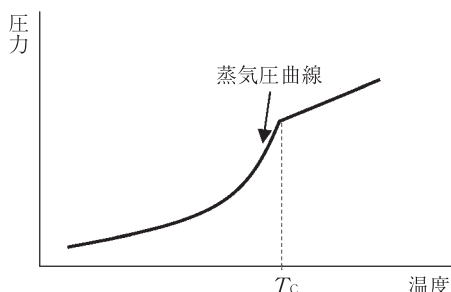
容器内に水を封入し、ある温度に保つと、水が蒸発していく。このとき、水（液体）が残っていれば次の気液平衡が成り立つ。



このときの気体の圧力が飽和蒸気圧である。ここで温度を上昇させると、①の平衡が右に移動し、水（液体）が減少する。さらに温度を高くしていくと、ある温度で水（液体）がちょうどなくなり、すべて水蒸気（気体）になる。この温度を  $T_c$  とすると、 $T_c$  に到達するまで水蒸気の示す圧力は各温度における飽和蒸気圧である。 $T_c$  より温度を高くすると、水（液体）はもう存在しないので飽和蒸気圧をとることはできなくなり、単に気体の加熱による圧力増大となる。理想気体については状態方程式が成り立つ。

$$PV = nRT$$

これより、体積  $V$  と物質質量  $n$  が一定のとき、気体の圧力  $P$  は絶対温度  $T$  に比例することがわかる。したがって、気体の圧力と温度の関係を示すグラフは次のように表され、 $T_c$  までは蒸気圧曲線にしたがい、 $T_c$  以上の温度では直線となる。 $T_c$  は条件によって変化し、指定された温度範囲内では  $T_c$  が存在しないこともある。



ここで、本文における  $T_c$  について考えてみることにする。封入した水が  $t$  [℃] ですべて気体になったと仮定し、そのときの圧力を  $P$  [Pa] とすると、気体の状態方程式より

$$P \times 15 = 1.0 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + t)$$

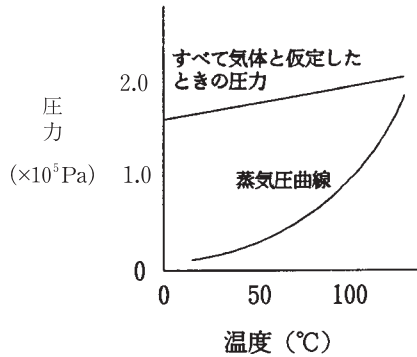
本問では27℃から120℃まで加熱しており、最も高温の120℃での気体の圧力 ( $P_{120}$  [Pa])



を上式より求めると

$$P_{120} = \frac{1.0 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 120)}{15} = 2.17 \times 10^5 \text{ [Pa]} > 1.98 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

となり、120℃での飽和蒸気圧を越えてしまう。これは他の温度でも同様で、蒸気圧曲線と重ねて示すと次図が得られる。



気体の圧力は、その温度における飽和蒸気圧を越えることはない。このことは、すべて気体となっているとした上の仮定が成り立たず、27～120℃の範囲では水（液体）と水蒸気（気体）が①式で表される平衡状態にあることを示している。したがって、この温度範囲では、気体の圧力は蒸気圧曲線に一致し、グラフは(b)のようになるはずである。

問2 容器内に水（液体）と水蒸気（気体）が共存した場合の圧力は、問1の結果より、その温度における飽和蒸気圧に等しい。そこに飽和蒸気圧より高い圧力を加えると、水（液体）と水蒸気（気体）が共存することができなくなりすべて水（液体）となる。本問では、容器内にピストンを介して外部から  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  の圧力が加えられているので（ピストンの重さは無視できるものとしてあり、ピストンそのものによる圧力は考えなくてよい）、水の飽和蒸気圧が  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  になる温度まで、すなわち 100℃になるまでピストンは水（液体）に密着している。100℃になると、蒸発が始まり気体の圧力が  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  のままピストンは上昇し、水（液体）がすべて蒸発して水蒸気（気体）だけになったとき、ピストンの上昇が停止する。このとき、気体の圧力は  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  であるから、その体積  $V_{100}$  [L] は、気体の状態方程式より

$$V_{100} = \frac{1.0 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 100)}{1.01 \times 10^5} = 30.6 \text{ [L]}$$

100℃では、加えられていた熱エネルギーがすべて水の蒸発に使われるため温度が一定に保たれていた。しかし、すべて気体になってしまった後では、加えられた熱エネルギーにより気体は膨張する。圧力と物質量が一定のとき、気体の体積は絶対温度に正比例するので（シャルルの法則）、100℃以上の温度では体積は温度とともに直線的に増加する。したがって、気体の体積と温度の関係を示すグラフは(a)のように表される。

問3 乾燥空気は水に溶けないものとしているので、水の飽和蒸気圧は乾燥空気存在によらず、90℃では  $7.00 \times 10^4 \text{ Pa}$  の圧力を示す（ただし、液体の水が残っている場合）。水が蒸発して①式の平衡に到達したとき、外圧は問2と同様  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  であるから、乾燥空気の分

圧は

$$1.01 \times 10^5 - 7.00 \times 10^4 = 3.10 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

となる。乾燥空気については、水を封入する前後で物質量が一定であるから、気体の状態方程式で  $n$  を一定とおくと

$$\frac{PV}{T} = nR \text{ (= 一定)}$$

が成り立つので（ボイル・シャルルの法則）、平衡状態における混合気体の体積を  $V$  [L] としたとき

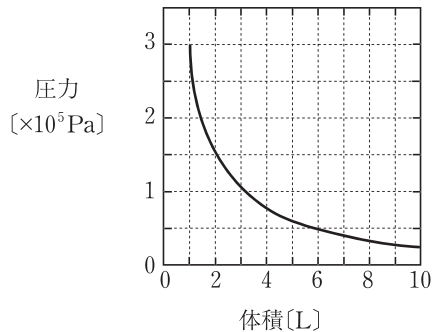
$$\frac{1.01 \times 10^5 \times 1.0}{273 + 27} = \frac{3.10 \times 10^4 \times V}{273 + 90} \quad \therefore V = 3.94 \text{ [L]}$$

となる。これは水（液体）が残っていると考えた場合（①式の気液平衡）の結果であるが、問1で120℃、15Lの水蒸気の量が1.0mol未満であることがわかっているので、本問の場合も水（液体）が残っていることは明らかである。

添削課題

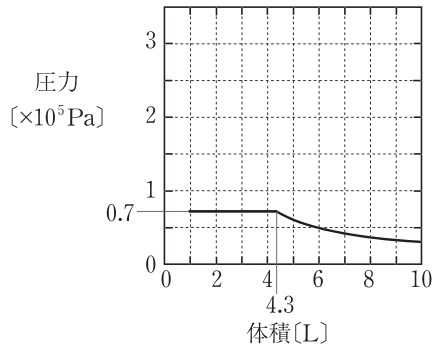
解答

問1



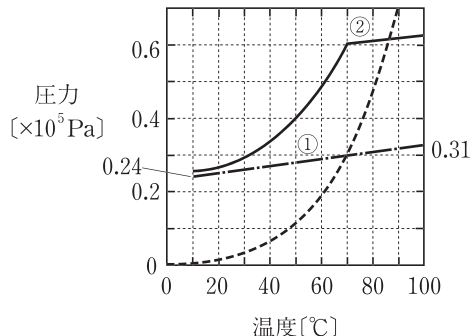
窒素は 90°C におけるこの体積変化の範囲 (1.0 ~ 10L) において理想気体と考えてよいので、圧力と体積は反比例となる。

問2



問1と同じ温度、物質であるため、低圧（体積が大きい）範囲においては圧力と体積は反比例の関係であるが、90°Cの水の飽和蒸気圧が $7.0 \times 10^4 \text{Pa}$ なので水蒸気圧はこれを超えることはない。

問3



10L に  $1.0 \times 10^{-1} \text{mol}$  の気体が存在し、理想気体としてふるまうものとする、圧力 ( $p$ ) は温度 ( $t$ ) の一次関数となる。

$$p = \frac{1.0 \times 10^{-1} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + t)}{10} = 83.1(273 + t) \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

①のグラフと飽和蒸気圧曲線をそれぞれの温度で足したものが、②となる。

**解説** .....

問1 グラフを描くのに必要な数値を求めると次のようになる。

$$pV = 1.0 \times 10^{-1} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 90) = 3.01 \times 10^5 \div 3.0 \times 10^5$$

体積 (V)	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0
圧力 ( $p \times 10^5$ )	3.0	1.5	1.0	0.75	0.60	0.50	0.428	0.375	0.333	0.30

問2  $p = 7.0 \times 10^4$  [Pa] のときの体積を  $V_0$  [L] とすると

$$V_0 = \frac{1.0 \times 10^{-1} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 90)}{7.0 \times 10^4} = 4.30 \text{ [L]}$$

問3  $t$  [°C] ( $10 \leq t \leq 100$ ), 10L に  $1.0 \times 10^{-1}$  mol の気体が存在し、理想気体としてふるまうものとする、圧力 ( $p$ ) は温度 ( $t$ ) の一次関数となる。

$$p = \frac{1.0 \times 10^{-1} \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + t)}{10} = 83.1(273 + t) \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

$$\therefore t = 10 \text{ [°C]} \text{ のとき } p = 2.35 \times 10^4 \div 2.4 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$t = 100 \text{ [°C]} \text{ のとき } p = 3.09 \times 10^4 \div 3.1 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

水蒸気は飽和蒸気圧以上の圧力では存在できないので、水の蒸気圧曲線の方が①で与えられる圧力値より大きい場合 (①と蒸気圧曲線の交点より低温の範囲) では、水蒸気の圧力は、飽和蒸気圧となり、グラフは曲線になる。

①と蒸気圧曲線の交点より低温では  $p = 83.1(273 + t) + (\text{水の蒸気圧})$

①と蒸気圧曲線の交点より高温では  $p = 2 \times 83.1(273 + t)$

### 3章 溶液①

#### 問題

#### ■ 演習

#### 【1】

#### 解答

問1 ア ナトリウム イ 塩化物 ウ 水和 エ ヒドロキシ オ 再結晶

問2 (i) 92g (ii) 78g

問3 (i) 5% (ii) 3%

#### 解説

問1 酸素原子と水素原子とでは、酸素原子の方が電気陰性度が大きく、かつ水分子は折れ線形をとるため、水分子は酸素原子に電子が偏った、極性のある分子となる。イオン結合をしている塩化ナトリウムが水に溶けるときには、電子が多くある酸素原子と陽イオンであるナトリウムイオンが、電子が引っ張られている水素原子と陰イオンである塩化物イオンが、それぞれ電荷を中和するように引き合う。一方、グルコースが水に溶けるときには、グルコースのもつヒドロキシ基が水分子と水素結合を形成する。

問2

(i) 硫酸ナトリウムは30℃で水100gに対して40g溶解する(溶解度は40g/100g水であるという)。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・10H<sub>2</sub>O  $x$  [g] が水50gに溶解するとき、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・10H<sub>2</sub>O中の硫酸ナトリウムは  $x \times \frac{142.0}{322.0}$  [g]、水は  $x \times \frac{180.0}{322.0}$  [g] であるから、溶質と溶媒について次の式が成り立つ。

$$\frac{\frac{x \times 142.0}{322.0}}{50 + \frac{x \times 180.0}{322.0}} = \frac{40}{100} \quad \therefore x = 92.4 \text{ [g]}$$

(ii) 硫酸ナトリウムの30℃での溶解度は40g/100g水であるので、30℃の硫酸ナトリウムの飽和水溶液140gには40gの硫酸ナトリウムが溶解している。硫酸ナトリウムは10℃で水100gに対して10g溶解することから  $y$  [g] のNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>・10H<sub>2</sub>Oが析出するとして、溶質と溶液について次の式が成り立つ。

$$\frac{40 - \frac{y \times 142.0}{322.0}}{140 - y} = \frac{10}{110} \quad \therefore y = 77.9 \text{ [g]}$$

問3

(i) 純粋な硝酸カリウムの結晶が得られなくなるのは、10℃に冷却した際にホウ酸が析出してしまふときである。ホウ酸の10℃での溶解度は5g/100g水である。いま、水100gに(A)を溶解させているので、ホウ酸が5g以上含有されていると、不純物として析出することと

なる。溶解させた(A)は100gであるから、(A)に含まれるホウ酸の含有量が $\frac{5}{100} \times 100 = 5$  [%] 以下のときに、純粋な硝酸カリウムの結晶が得られる。

(ii) 硝酸カリウムの10℃での溶解度は20g/100g水である。いま、溶媒である水は100gあり、77gが析出したことから、60℃では $20 + 77 = 97$  [g] が溶解していたとわかる。(A)には硝酸カリウムとホウ酸のみが含まれるので、(A)に含まれるホウ酸は

$$100 - 97 = 3 \text{ [g]}$$

であり、その含有率は次のように求められる。

$$\frac{3}{100} \times 100 = 3 \text{ [%]}$$

**【2】**

**解答** .....

問1 溶けている酸素の物質質量： $2.2 \times 10^{-2}$  mol, 容器内の酸素の全物質質量： $6.6 \times 10^{-2}$  mol

問2 (1)  $x = (P - 2.0 \times 10^4) \times \frac{2.0 \times 10^{-6}}{22.4}$      $x = M - \frac{P - 2.0 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 333}$

(2)  $x$  ;  $1.3 \times 10^{-2}$  mol,  $P$  ;  $1.7 \times 10^5$  Pa

**解説** .....

問1 水に溶けている酸素の物質質量は、酸素の圧力が  $1.0 \times 10^5$  Pa であることと表の値より

$$\frac{5.0 \times 10^{-2}}{22.4} \times 10 = 2.23 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

気体として存在する酸素の体積は、 $0^\circ\text{C}$ 、 $1.0 \times 10^5$  Pa において、 $11 - 10 = 1$  [L] なので、その物質質量は、気体の状態方程式より

$$\frac{1.0 \times 10^5 \times 1}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 0)} = 4.41 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

ゆえに、酸素の全物質質量は

$$2.23 \times 10^{-2} + 4.41 \times 10^{-2} = 6.64 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

問2

(1) 酸素の分圧と水に溶けている酸素の量との間にヘンリーの法則が成り立つこと、気体として存在する酸素と水に溶けている酸素の全物質質量が  $M$  [mol] であることを利用して、それぞれ式を立てる。

まず、ヘンリーの法則より、酸素の分圧が  $(P - 2.0 \times 10^4)$  [Pa] のとき\*、 $60^\circ\text{C}$ 、10Lの水に溶ける酸素の物質質量  $x$  [mol] は

$$x = \frac{2.0 \times 10^{-2}}{22.4} \times \frac{P - 2.0 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} \times 10 = (P - 2.0 \times 10^4) \times \frac{2.0 \times 10^{-6}}{22.4} \dots \textcircled{1}$$

\*容器内の圧力  $P$  [Pa] のうち、 $60^\circ\text{C}$ では水の蒸気圧が  $2.0 \times 10^4$  Pa を占めることに注意する。

また、気体として存在する酸素の物質質量  $n$  [mol] は、気体の状態方程式より

$$n = \frac{(P - 2.0 \times 10^4) \times 1}{8.3 \times 10^3 \times (273 + 60)} \text{ [mol]}$$

$$\therefore x = M - n = M - \frac{P - 2.0 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 333} \text{ [mol]} \dots \textcircled{2}$$

(2) 問1より  $M = 6.64 \times 10^{-2}$  [mol] であるから、これを②式に代入する。

$$x = 6.64 \times 10^{-2} - \frac{P - 2.0 \times 10^4}{8.3 \times 10^3 \times 333} \dots \textcircled{2}$$

あとは①、②の連立方程式を解けばよい。

$$\therefore P = 1.67 \times 10^5 \text{ [Pa]} \quad x = 1.31 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

【3】

解答

問1 a  $\frac{wRT}{p_1M}$     b  $\frac{p_2w}{p_1}$     c  $\frac{wRT}{p_1M}$

問2 d 変化しない    e 体積    f 圧力    g 一定

問3 (イ), (エ)

問4 (イ)

理由：高温ほど分子の熱運動が激しくなり、溶けていた気体が液中から飛散しやすくなるため。(40字)

問5 水 1.0L に溶ける気体の物質量の総和： $7.6 \times 10^{-3} \text{mol}$   
体積の総和： $1.9 \times 10^{-2} \text{L}$

問6 混合気体 A：0.17L    混合気体 B： $8.1 \times 10^{-2} \text{L}$   
潜水病を起しにくい気体：B

解説

問1, 2  $\frac{w}{M}$  [mol] の気体が溶けたことから、その体積は、気体の状態方程式より

$$V_1 = \frac{wRT}{p_1M} \dots\dots\dots a$$

と表すことができる。 $p_2$  にした場合、溶ける気体の質量は圧力に比例することより、その質量は

$$\frac{p_2}{p_1} \times w \text{ [g]} \dots\dots\dots b$$

となる。b を用い、a と同様に考えると

$$V_2 = \frac{p_2}{p_1} \times w \times \frac{RT}{p_2M} = \frac{wRT}{p_1M} \dots\dots\dots c$$

となるのが分かり、気体の体積は圧力によらず「変化しない」ことがわかる。すなわち「一定の温度で、一定量の液体に溶ける気体の、体積は「圧力に無関係に」一定である」と言える。

問3 ヘンリーの法則は、液体に溶けやすい気体、溶液中で電離する気体では成り立たない。

問4 気体の溶解度は温度の上昇とともに減少する。これは、高温ほど気体分子の熱運動が激しくなり、溶けていた気体が液中から飛散するためである。

問5 混合気体 A について、溶解する酸素、窒素それぞれの物質量は

$$\text{O}_2 : \frac{40 \times 10^{-3}}{32.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{20.0}{100.0} = 2.50 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

$$\text{N}_2 : \frac{18 \times 10^{-3}}{28.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{80.0}{100.0} = 5.14 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

これより、物質量の総和は

$$2.50 \times 10^{-3} + 5.14 \times 10^{-3} = 7.64 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$



27°C,  $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$  での体積は, 気体の状態方程式より

$$\frac{7.64 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{1.0 \times 10^6} = 1.90 \times 10^{-2} \text{ [L]}$$

問6 混合気体 A について,  $1.0 \times 10^6 \text{Pa} \rightarrow 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$  となったとき, 溶解している気体のうち  $\frac{9}{10}$  が放出される。圧力は  $\frac{1}{10}$  になっていることより

$$1.90 \times 10^{-2} \times \frac{9}{10} \times 10 = 0.171 \text{ [L]}$$

混合気体 B について, 問5と同様に考えると

$$\text{O}_2 : \frac{40 \times 10^{-3}}{32.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{4.0}{100.0} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ [mol]}$$

$$\text{He} : \frac{1.3 \times 10^{-3}}{4.0} \times \frac{1.0 \times 10^6}{1.0 \times 10^5} \times 1.0 \times \frac{96.0}{100.0} = 3.12 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

これより, 物質量の総和は

$$5.00 \times 10^{-4} + 3.12 \times 10^{-3} = 3.62 \times 10^{-3} \text{ [mol]}$$

27°C,  $1.0 \times 10^6 \text{Pa}$  での溶解している気体の総体積は, 気体の状態方程式より

$$\frac{3.62 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{1.0 \times 10^6} = 9.01 \times 10^{-3} \text{ [L]}$$

$1.0 \times 10^6 \text{Pa} \rightarrow 1.0 \times 10^5 \text{Pa}$  となったとき, 溶解している気体のうち  $\frac{9}{10}$  が放出される。圧力は  $\frac{1}{10}$  になっていることより

$$9.01 \times 10^{-3} \times \frac{9}{10} \times 10 = 8.10 \times 10^{-2} \text{ [L]}$$

したがって, 放出される気体の少ない混合気体 B の方が潜水病を起こしにくいと考えられる。

【4】

解答

問1  $3.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問2 ①  $8.1 \times 10^{-2} \text{ mol}$     ②  $8.3 \times 10^{-2} \text{ mol}$

問3  $2.4 \times 10^4 \text{ Pa}$

解説

問1 はじめの容器の体積を  $V [\text{L}]$  とする。はじめは、 $V [\text{L}]$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で気体 A は  $0.10 \text{ mol}$  存在していた。液体 B に一部が溶けた後は、気体が存在している体積は  $0.80V [\text{L}]$  で、気体 A の分圧は次のように求められる。

$$1.0 \times 10^5 - 2.0 \times 10^4 = 8.0 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

物質量は、圧力と体積の積に比例するので、気体として存在する A の物質量は

$$0.10 \times \frac{8.0 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} \times \frac{0.80V}{V} = 6.4 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

液体 B に溶けている気体 A の物質量は

$$0.10 - 6.4 \times 10^{-2} = 3.6 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

問2

① 気体 A の分圧は

$$2.0 \times 10^5 - 2.0 \times 10^4 = 1.8 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

である。ヘンリーの法則より、液体 B に溶ける気体 A の物質量は分圧に比例する。

$$3.6 \times 10^{-2} \times \frac{1.8 \times 10^5}{8.0 \times 10^4} = 8.1 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

② 気体を圧縮する、つまり体積を減らすと、気体として存在していた B の一部が液化（凝縮）する。その変化量を考慮する。

まず、全圧  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき、気体として存在する B の物質量を求める。A の圧力が  $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  でその物質量が  $6.4 \times 10^{-2} \text{ mol}$  だから、圧力が  $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  の B の気体は

$$6.4 \times 10^{-2} \times \frac{2.0 \times 10^4}{8.0 \times 10^4} = 1.6 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

である。したがって、液体として存在する B は

$$0.50 - 1.6 \times 10^{-2} = 0.484 [\text{mol}]$$

となる。

次に、全圧  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき、B に溶解した気体 A の物質量を  $X [\text{mol}]$ 、液体の B の物質量を  $Y [\text{mol}]$  とする。気体の分圧は A が  $1.8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、B が  $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  だから、同温・同体積下で（圧力比）＝（物質量比）が成り立つ。

$$\therefore \frac{P}{n} = \frac{1.8 \times 10^5}{0.10 - X} = \frac{2.0 \times 10^4}{0.50 - Y} \dots\dots\dots (a)$$

また、ヘンリーの法則より、液体の B に溶解している A の物質量  $X [\text{mol}]$  は

$$X = 3.6 \times 10^{-2} \times \frac{Y}{0.484} \times \frac{1.8 \times 10^5}{8.0 \times 10^4} [\text{mol}] \dots\dots\dots (b)$$

(a), (b) より,  $X=8.31 \times 10^{-2}$  [mol],  $Y=0.498$  [mol] となる。

問3 Aが0.10mol, Bが0.50molで合計0.60molの気体が存在する。Bがすべて気化した直後なので, Bは飽和蒸気圧  $2.0 \times 10^4$  Paを示す。Bが0.50molで  $2.0 \times 10^4$  Paを示すので, Aの分圧は

$$2.0 \times 10^4 \times \frac{0.10}{0.50} = 4.0 \times 10^3 \text{ [Pa]}$$

となる。全圧  $P_{\text{全}}$  は,  $P_{\text{全}} = P_{\text{A}} + P_{\text{B}}$  なので

$$(2.0 + 0.4) \times 10^4 = 2.4 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

## 添削課題

### 解答

問1 (3)

問2 ヘンリー

問3 (4)

問4 温度が高くなると気体分子のもつエネルギーが高くなり、分子運動が激しくなるために溶液から飛び出しやすくなるから。(55字)

問5 (エ)  $5.0 \times \frac{A}{A+B}$  (オ)  $7A : 3B$

問6  $8.8 \times 10^{-2} \text{mol}$

### 解説

問1 炭酸水は水に二酸化炭素を加えることでつくられるが、この際、容器内を高圧にして、水中に二酸化炭素を溶解させている。容器を開封すると、容器中の二酸化炭素の分圧が下がり、水中の二酸化炭素が発泡してくる。(ア)の後の文章から考えても、栓を開けて気泡が生じる、つまり気体の溶解度が下がっていることと、気体の溶解度は気体の圧力に比例することから、気体の圧力が下がることがわかる。

問2, 3 ヘンリーの法則は、溶媒分子と反応せず、溶媒への溶解度が小さい気体で、圧力が比較的低い場合について(理想気体の法則にはほぼ従う程度に低い圧力範囲で)成り立つ。

溶媒分子と反応する場合や、溶解度が大きい場合には、圧力に無関係に溶けるため、式が成立せず、また、圧力が高すぎる場合には、溶媒分子と溶質分子の間に働く分子間力が強くなり、この影響が無視できなくなる。

問4 温度は気体分子のもつエネルギーと相関しており、高い温度では分子のもつエネルギーも高くなる。気体分子のもつエネルギーが高くなると、その分子の運動が激しくなり、溶液から飛び出しやすくなる。

問5

(エ) 酸素と窒素の体積比が  $A : B$  であり、全圧が 5.0 気圧であるから、酸素の分圧は

$$5.0 \times \frac{A}{A+B} \text{ [気圧]}$$

となる。

(オ) 酸素は 1.0 気圧で  $0^\circ\text{C}$  の水 1.0L に 49 mL、すなわち  $\frac{49 \times 10^{-3}}{22.4}$  [mol] 溶解するので、 $0^\circ\text{C}$ 、

20L の水、 $5.0 \times \frac{A}{A+B}$  [気圧] で溶解する質量は次のようになる。

$$5.0 \times \frac{A}{A+B} \times 20 \times \frac{49 \times 10^{-3}}{22.4} \times 32 \text{ [g]} \dots\dots\dots \textcircled{1}$$

一方、窒素は 1.0 気圧で  $0^\circ\text{C}$  の水 1.0L に 24mL 溶解し、その分圧は  $5.0 \times \frac{B}{A+B}$  [気圧] であ

るから、 $0^{\circ}\text{C}$ 、 $20\text{L}$ の水に溶解する質量は次のようになる。

$$5.0 \times \frac{B}{A+B} \times 20 \times \frac{24 \times 10^{-3}}{22.4} \times 28 \text{ [g]}$$

したがって、溶解する酸素と窒素の質量比は

$$\begin{aligned} & 5.0 \times \frac{A}{A+B} \times 20 \times \frac{49 \times 10^{-3}}{22.4} \times 32 : 5.0 \times \frac{B}{A+B} \times 20 \times \frac{24 \times 10^{-3}}{22.4} \times 28 \\ &= 49 \times 32 \times A : 24 \times 28 \times B \\ &= 7^2 \times 2^5 \times A : 2^3 \times 3 \times 2^2 \times 7 \times B \\ &= 7A : 3B \end{aligned}$$

問6  $7A : 3B = 14 : 9$ より、 $A : B = 2 : 3$ である。①式より、質量に変換する「 $\times 32$ 」を省けば、物質量が求められる。

$$5.0 \times \frac{2}{2+3} \times 20 \times \frac{49 \times 10^{-3}}{22.4} = 8.75 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$







会員番号	
------	--

氏名	
----	--