

本科 2 期 9 月度

解答

Z会東大進学教室

高 2 東大化学



14章 気体の法則

## 問題

■ 演習

[ 1 ]

解答

問1 ア:4 イ:10 ウ:5 エ:-153 オ:7 ハ:44

問2 (a) 7 (b) 4 (c) 1

問3 (1) d (2) e (3) d

解説

### 問 1

ア、イ 気体の温度と体積の関係についての法則を発見したのはシャルルである。シャルルは「圧力が一定のもとでは、一定量の気体の体積は、温度が1°C上昇するごとにその気体の0°Cにおける体積の $\frac{1}{273}$ だけ増加する」ことを発見した。したがって、0°Cでの体積を

$V_0$ ,  $t$  [°C] での体積を  $V_t$  とすると

ここで、絶対温度  $T$  [K] =  $(273+t)$  [°C] であることより

$$V_t = \frac{T}{273} V_0$$

圧力と気体の物質量が一定なら  $V_0$  は変化しないので  $\frac{V_0}{273} = k$  ( $k$ : 定数) とすると

$$V_t = kT$$

となる。つまり、気体の圧力と物質量が一定なら、気体の体積は絶対温度に比例する。これをシャルルの法則という。

ウ 気体の体積と圧力の関係について「温度が一定のとき、一定量の気体の体積  $V$  は圧力  $P$  に反比例する」という法則を発見したのはボイルであり、この法則はボイルの法則とよばれる。

$$PV=k' \quad (k' : \text{定数})$$

エ ポイルの法則とシャルルの法則をひとまとめにすると「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」となる。これをポイル・シャルルの法則という。

$$\frac{PV}{T} = k'' \quad (k'': \text{定数})$$

したがって、求める温度を  $t_1$  [°C] とすると

$$\frac{1.5 \times 10^5 \times 5.00}{273 + 27} = \frac{3.0 \times 10^4 \times 10.0}{273 + t_1} \quad \therefore t_1 = -153[\text{°C}]$$

オ 「気体の種類に関係なく、同温・同圧・同体積の気体には、同数の分子が含まれる」という法則を、アボガドロの法則という。つまり、同温・同圧では、気体の物質量が2倍になれば、気体の体積も2倍になる（→気体の体積は気体の物質量に比例する）ということなので、これとボイル・シャルルの法則をあわせると、「気体の体積  $V$  は、圧力  $P$  に反比例し、物質量  $n$  と絶対温度  $T$  にそれぞれ比例する」といえる。

$$\frac{PV}{nT} = R \quad (R : \text{定数})$$

このときの定数  $R$  を気体定数といい、上式を変形した

$$PV = nRT$$

を気体の状態方程式という。

カ 求める分子量を  $M$  とすると、気体の状態方程式より

$$1.6 \times 10^5 \times 2.8 = \frac{8.0}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27) \quad \therefore M = 44.4$$

問2

(a) ボイルの法則：温度が一定のもとでは、一定量の気体の体積は圧力に反比例する。

$$pV = k_1 \quad (k_1 : \text{定数})$$

よって、グラフは7である。

(b) シャルルの法則：圧力が一定のもとでは、一定量の気体の体積は絶対温度に比例する。

$$\frac{V}{T} = k_2 \quad (k_2 : \text{定数})$$

よって、グラフは4である。

(c) ボイルの法則とシャルルの法則をひとまとめにして表したのが、ボイル・シャルルの法則である。

$$\frac{pV}{T} = k_3 \quad (k_3 : \text{定数})$$

よって、グラフは1である。

問3

(1) 温度と物質量が一定のとき、圧力と体積は反比例する。このボイルの法則を示すグラフはdである。

(2) 圧力と物質量が一定のとき、温度と体積は比例する。このシャルルの法則を示すグラフはeである。

(3) 分子量  $M$  のある気体  $w$  [g] が  $p$  [Pa],  $T$  [K] で  $V$  [L] を占めるとすると、気体の状態方程式は次のように表される。

$$pV = \frac{w}{M} RT$$

ここで、密度  $d$  [g/L] は、 $d = \frac{w}{V}$  で表されるので、前式を変形すると次のようになる。

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

$R$  は定数であり、 $M$  は分子量なので一定である。また、圧力  $p$  は一定に保たれているので  $\frac{pM}{R}$  を新たな定数  $k$  と考えると

$$d = k \times \frac{1}{T}$$

となり、密度  $d$  は絶対温度  $T$  に反比例することがわかる。よって、グラフは  $d$  である。

## 【2】

### 解答

- (1) 2.0L
- (2)  $5.0 \times 10^5$ Pa
- (3) 3.5g
- (4) 2.5g/L

### 解説

(1) ボイルの法則 ( $PV = \text{一定}$ ) より、温度を変えずに圧力を変えると、圧力に反比例して体積が変化する。

$$\frac{2.5 \times 10^4}{1.0 \times 10^5} \times 8.0 = 2.0 [\text{L}]$$

(2) 27°C は  $273 + 27 = 300$  [K] である。求める圧力を  $P$  [Pa] とすると、気体の状態方程式より

$$P \times 0.50 = 0.10 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore P = \frac{0.10 \times 8.3 \times 10^3 \times 300}{0.50} = 4.98 \times 10^5 [\text{Pa}]$$

(3) 窒素 N<sub>2</sub> の分子量は  $14.0 \times 2 = 28.0$  であるから、求める質量を  $w$  [g] とすると、その物

質量は  $\frac{w}{28.0}$  [mol] である。よって、気体の状態方程式より

$$7.5 \times 10^4 \times 4.1 = \frac{w}{28.0} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore w = \frac{7.5 \times 10^4 \times 4.1 \times 28.0}{8.3 \times 10^3 \times 300} = 3.45 [\text{g}]$$

(4) 気体の分子量を  $M$ 、質量を  $w$  [g] とすると、その物質量は  $\frac{w}{M}$  [mol] であるから、気体の状態方程式は次のように表すことができる。

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

したがって、気体の密度  $d$  [g/L] は

$$d = \frac{w}{V} = \frac{PM}{RT} = \frac{1.0 \times 10^5 \times 64.0}{8.3 \times 10^3 \times 313} = 2.46 [\text{g/L}]$$

### 【3】

#### 解答

問1  $3.00 \times 10^2 \text{ mmHg}$

問2  $4.00 \times 10^2 \text{ mmHg}$

問3  $2.50 \times 10^2 \text{ mmHg}$

問4  $7.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$

#### 解説

問1 コック C を開けると、容器 A 内に入っていた気体が動き回ることのできる体積が増加する (= 単位体積あたりの気体分子の量が減少する) ため、容器内の圧力は、コック C を開ける前の容器 A 内の圧力よりも小さくなる。

ボイルの法則より、気体の温度と物質量が変化しなければ、気体の圧力と体積は反比例の関係にある ( $PV = \text{一定}$ ) ので、求める圧力を  $P_1$  [mmHg] とすると、コックを開ける前の状態とコックを開けた後の状態について次の式が成り立つ。

$$800 \times 3.00 = P_1 \times (3.00 + 5.00)$$

$$\therefore P_1 = 3.00 \times 10^2 [\text{mmHg}]$$

問2 温度を上げると気体分子の熱運動が激しくなり、容器の壁に衝突する回数やそのときにもっているエネルギーが増加するため、容器内の圧力は大きくなる。

気体の体積と物質量が変化しなければ、気体の圧力は絶対温度に比例する  $\left( \frac{P}{T} = \text{一定} \right)$

ので、求める圧力を  $P_2$  [mmHg] とすると、問1の状態 (27°C) と 127°C の状態について次の式が成り立つ。

$$\frac{300}{273+27} = \frac{P_2}{273+127}$$

$$\therefore P_2 = 4.00 \times 10^2 [\text{mmHg}]$$

問3 同温・同圧力の気体では、物質量はその体積に比例する。したがって、コック C を閉じたとき (127°C, 400mmHg) に容器 A と B に入っている気体の物質量 (それぞれ  $n_A$  [mol],  $n_B$  [mol] とする) の比は、容器 A と B の体積の比に等しいので

$$n_A : n_B = 3.00 : 5.00 = 3 : 5$$

であり、容器 A を真空にすると、容器全体での気体の物質量は、最初の  $\frac{5}{3+5} = \frac{5}{8}$  になる

ことがわかる。

同温・同体積では、気体の圧力は物質量に比例するので、温度を 127°C に保ったまま再びコック C を開いたときの容器内の圧力は

$$400 \times \frac{5}{8} = 2.50 \times 10^2 [\text{mmHg}]$$

問4 問3の状態で容器内に入っていた気体の物質量を  $n$  [mol] とすると、気体の状態方程式より

$$\frac{2.50 \times 10^2}{760} \times 10^5 \times 8.00 = n \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 127)$$
$$\therefore n = 7.91 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

**注意** ボイルの法則やシャルルの法則、ボイル・シャルルの法則などを用いる場合は、気体の圧力や体積の単位は何を用いてもよいが（2つの状態での単位がそろっていればよい）、気体の状態方程式を用いる場合は、圧力は与えられた気体定数にあわせなくてはならない点に注意する。

本問のように、与えられた気体定数の単位が「Pa·L/(K·mol)」であれば、これに合わせて、圧力は「Pa」、体積は「L」で表した値を必ず用いること。なお、どのような場合でも、温度は必ず絶対温度を用いなくてはならない点にも注意すること。

# 15章 混合気体、気液平衡

## 問題

### ■演習

#### 【1】

##### 解答

- 問1 (1) 水素 ;  $6.30 \times 10^4 \text{ Pa}$  窒素 ;  $2.10 \times 10^4 \text{ Pa}$   
(2) 全圧 ;  $9.60 \times 10^4 \text{ Pa}$  二酸化炭素の物質量 ; 0.286mol
- 問2  $8.00 \times 10^4 \text{ Pa}$
- 問3 (1)  $4.8 \times 10^5 \text{ Pa}$   
(2)  $2.4 \times 10^5 \text{ Pa}$

##### 解説

#### 問1

(1) 温度と体積が一定なら、気体の圧力（分圧）はその気体の物質量に比例する。よって、混合気体では、各成分気体の分圧は、モル分率を用いて次式で求められる。

$$(\text{分圧}) = (\text{全圧}) \times (\text{モル分率})$$

水素 H<sub>2</sub>（分子量 2.00）3.00g の物質量は  $\frac{3.00}{2.00} = 1.50 \text{ [mol]}$ 、窒素 N<sub>2</sub>（分子量 28.0）

14.0g の物質量は  $\frac{14.0}{28.0} = 0.500 \text{ [mol]}$  であるから、それぞれの分圧を P<sub>H<sub>2</sub></sub>, P<sub>N<sub>2</sub></sub> とすると

$$P_{H_2} = 8.40 \times 10^4 \times \frac{1.50}{1.50 + 0.500} = 6.30 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

$$P_{N_2} = 8.40 \times 10^4 \times \frac{0.500}{1.50 + 0.500} = 2.10 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

または、ドルトンの分圧の法則を用いて次のように P<sub>N<sub>2</sub></sub> を求めてよい。

$$P_{N_2} = (\text{全圧}) - P_{H_2} = 8.40 \times 10^4 - 6.30 \times 10^4 = 2.10 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

(2) 混合後の CO<sub>2</sub> の分圧を P<sub>CO<sub>2</sub></sub> とすると、ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{3.20 \times 10^4 \times 0.500V}{273 + 127} = \frac{P_{CO_2} \times V}{273 + 27}$$

$$\therefore P_{CO_2} = 1.20 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

ここでは、容器 A 内の体積と温度は変化していないので、CO<sub>2</sub> を加えても H<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の分圧は(1)のまま変化していない。よって、ドルトンの分圧の法則より

$$\begin{aligned} (\text{全圧}) &= (\text{各成分気体の分圧の和}) = P_{H_2} + P_{N_2} + P_{CO_2} \\ &= 8.40 \times 10^4 + 1.20 \times 10^4 = 9.60 \times 10^4 \text{ [Pa]} \end{aligned}$$

また、混合気体では、各成分気体の分圧の比は物質量の比に等しいので、CO<sub>2</sub> の物質量

を  $n_{\text{CO}_2}$  [mol] とすると、窒素と二酸化炭素の分圧と物質量について、次式が成り立つ。

$$(\text{N}_2) : (\text{CO}_2) = 0.500 : n_{\text{CO}_2} = 2.10 \times 10^4 : 1.20 \times 10^4$$

$$\therefore n_{\text{CO}_2} = 0.2857 \text{[mol]}$$

問2 混合後の Ar の分圧を  $P_A'$  [Pa] とすると、ボイルの法則より

$$3.00 \times 10^4 \times 5.0 = P_A' \times (5.0 + 10.0)$$

$$\therefore P_A' = 1.00 \times 10^4 \text{[Pa]}$$

B内の混合前の  $\text{N}_2$  の圧力を  $P_B$  [Pa], 混合後の  $\text{N}_2$  の分圧を  $P_B'$  [Pa] とすると、ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{P_B \times 10.0}{127 + 273} = \frac{P_B' \times (5.0 + 10.0)}{27 + 273}$$

$$\therefore P_B' = P_B \times \frac{10.0}{15.0} \times \frac{300}{400} = 0.50 P_B \text{[Pa]}$$

ドルトンの分圧の法則より、「全圧」 = 「分圧の和」の関係があるので

$$5.00 \times 10^4 = P_A' + P_B' = 1.00 \times 10^4 + 0.50 P_B$$

$$\therefore P_B = 8.00 \times 10^4 \text{[Pa]}$$

問3

(1) 酸素のみを 20L の容器に入れたとしたときの圧力を  $P_{\text{O}_2}$  [Pa] とすると、ボイルの法則より

$$2.0 \times 10^5 \times 8.0 = P_{\text{O}_2} \times 20 \quad \therefore P_{\text{O}_2} = 8.0 \times 10^4 \text{[Pa]}$$

同様に、水素について

$$5.0 \times 10^5 \times 16 = P_{\text{H}_2} \times 20 \quad \therefore P_{\text{H}_2} = 4.0 \times 10^5 \text{[Pa]}$$

ドルトンの分圧の法則より

$$(\text{全圧}) = P_{\text{O}_2} + P_{\text{H}_2} = 0.80 \times 10^5 + 4.0 \times 10^5 = 4.8 \times 10^5 \text{[Pa]}$$

(2) 同温・同体積中では物質量と圧力は比例するので、量的関係は分圧変化で調べることができる。

	$\text{O}_2$	+	$2\text{H}_2$	$\rightarrow$	$2\text{H}_2\text{O}$	
反応前	$8.0 \times 10^4$		$4.0 \times 10^5$		0	[Pa]
反応量	$-8.0 \times 10^4$		$-1.6 \times 10^5$		$+1.6 \times 10^5$	[Pa]
反応後	0		$2.4 \times 10^5$		$1.6 \times 10^5$	[Pa]

生成した  $\text{H}_2\text{O}$  はすべて液体で存在するとしているので

$$(\text{全圧}) = P_{\text{H}_2} = 2.4 \times 10^5 \text{[Pa]}$$

## 【2】

### 解答

- (1) 一酸化炭素； $5.00 \times 10^3 \text{ Pa}$  酸素； $3.00 \times 10^4 \text{ Pa}$   
(2) 残っている気体；酸素 分圧； $2.75 \times 10^4 \text{ Pa}$   
(3)  $4.33 \times 10^4 \text{ Pa}$

### 解説

混合気体では、混合気体全体についてだけでなく、各成分気体についても、それぞれボイルの法則や、気体の状態方程式などが成り立つ。

- (1) コックを開いた後のCOの分圧を $P_{\text{CO}}$ 、O<sub>2</sub>の分圧を $P_{\text{O}_2}$ とすると、それについてコックを開ける前と後で、ボイルの法則より次式が成り立つ。

$$\text{CO} : (2.00 \times 10^4) \times 1.00 = P_{\text{CO}} \times (1.00 + 3.00)$$

$$\therefore P_{\text{CO}} = 5.00 \times 10^3 \text{ [Pa]}$$

$$\text{O}_2 : (4.00 \times 10^4) \times 3.00 = P_{\text{O}_2} \times (1.00 + 3.00)$$

$$\therefore P_{\text{O}_2} = 3.00 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

- (2) 同温・同体積においては、各成分気体の分圧の比はそれらの物質量の比に等しいので、量的関係は気体の分圧を用いて考えることができる。

	2CO	+ O <sub>2</sub>	→	2CO <sub>2</sub>
(反応前)	5.00	30.0		0 [ $\times 10^3 \text{ Pa}$ ]
(変化量)	-5.00	-2.50		+5.00 [ $\times 10^3 \text{ Pa}$ ]
(反応後)	0	27.5		5.00 [ $\times 10^3 \text{ Pa}$ ]

より、燃焼後にはO<sub>2</sub>が $27.5 \times 10^3 = 2.75 \times 10^4 \text{ [Pa]}$ 分残り、CO<sub>2</sub>が $5.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ 分生成していることがわかる。

- (3) 燃焼後の容器内の27°Cにおける全圧を $P_{27} \text{ [Pa]}$ とすると、ドルトンの分圧の法則「(全圧) = (各成分気体の分圧の和)」より

$$P_{27} = 27.5 \times 10^3 + 5.00 \times 10^3 = 3.25 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

ここで、同物質量・同体積の気体の圧力は、絶対温度に比例することより、127°Cにしたときの容器内の圧力は

$$(3.25 \times 10^4) \times \frac{(273 + 127)}{(273 + 27)} = 4.333 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

### 【3】

#### 解答

問1 a, d

問2 40.8mL

問3 (1) 水:b ベンゼン:a

(理由) 仮にすべて気体として存在すると考えたきの分圧 253.3mmHg と比較して、

70°Cにおける水の蒸気圧は 230mmHg と小さく、ベンゼンの蒸気圧は 550mmHg と大きいため。

(2) 80°C

(理由) 1050mmHg すべてが気体として存在するためには、水の飽和蒸気圧が 350mmHg 以上であるような温度に保てばよい。蒸気圧曲線上で水が 350mmHg を示す温度は 80°C である。

#### 解説

問1

a 沸点とは、その液体の蒸気圧が外圧と等しくなる温度で、沸騰がおこるときの温度である。したがって、圧力一定の下で沸騰している純粋な液体の蒸気圧は、液体の種類に関わらず一定である（ただし、沸点は物質によって異なる）。たとえば、1気圧 ( $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 下においては、水は 100°C で沸騰し、エタノールは 78°C で沸騰するが、このときそれぞれの蒸気圧は外圧と同じ  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  を示す。（正）

b 温度一定の下で純粋な液体が示す蒸気圧は、液体の種類によって異なる。例えば、50°C における水の蒸気圧は 92.5mmHg、エタノールの蒸気圧は 222.2mmHg である。（誤）

c 圧力一定の下で純水が示す蒸気圧は、温度によって変化する。温度が変化するときに蒸気圧も変化する様子を表したのが、蒸気圧曲線である。（誤）

d 温度一定の下では、液体の水が存在する限り、水の蒸気圧は圧力に関わらず一定である（その温度における飽和水蒸気圧となる）。（正）

問2 水上置換法により気体を捕集すると、得られた気体は、目的の気体と水蒸気の混合気体となっており、このときの水蒸気の分圧はその温度における水の飽和蒸気圧になっている点に注意する。

本問では、27°Cにおける全圧が  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  であったことより、このうちの水素 H<sub>2</sub> の分圧  $P_{\text{H}_2}$  は、ドルトンの分圧の法則「(全圧) = (各成分気体の分圧の和)」より

$$P_{\text{H}_2} = (\text{全圧}) - (\text{水蒸気の分圧}) = 1.01 \times 10^5 - 3.55 \times 10^3 \text{ Pa} = 9.745 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

したがって、この水素の標準状態 (0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) における体積を  $V$  [mL] とすると、ボイル・シャルルの法則より

$$\frac{1.01 \times 10^5 \times V \times 10^{-3}}{273 + 0} = \frac{9.745 \times 10^4 \times 46.5 \times 10^{-3}}{273 + 27}$$

$$\therefore V = 40.82 \text{ [mL]}$$

### 問3

- (1) 水、ベンゼン、窒素がそれぞれ 1 mol ずつ容器に入っており、その全圧は温度 70°C で 760mmHg になるように調整されている。温度 70°C ですべての物質が気体であると仮定すると、各気体の分圧は

$$\frac{760}{3} = 253.3 \text{ [mmHg]}$$

また、図1より、70°Cにおける飽和蒸気圧は、水が約 230mmHg、ベンゼンが約 550mmHg である。水の飽和蒸気圧は、仮定して計算した分圧の値 253.3mmHg よりもわずかに小さく、水は一部が凝縮して液体となっていると考えてよい。その分圧は飽和蒸気圧に等しく 230mmHg であることがわかる。また、ベンゼンの飽和蒸気圧 550mmHg は 253.3mmHg よりも大きいので、ベンゼンはすべて気体として存在していることがわかる。

なお、以上より容器内の気体は、230mmHg 分の水(水蒸気)と 1 mol のベンゼンと 1 mol の窒素であるから、ベンゼンと窒素の分圧は互いに等しく、 $\frac{760-230}{2}$  [mmHg] である。

- (2) 窒素はつねに気体として存在すると考えてよいので、飽和蒸気圧がベンゼンより小さい水がすべて気体である最低温度を考えればよい。3つの物質すべてが気体であるとき、各気体の分圧は

$$\frac{1050}{3} = 350 \text{ [mmHg]}$$

である。よって、図1より、80°C以上に保てば、水はすべて気体として存在する。

## 添削課題

### 解答

問1 35°C

問2 液体の表面だけでなく内部からも蒸発が起こる現象。(24字)

問3 P点；液体 Q点；気体

問4 外圧を 350mmHg にする。

問5 (a) 2.6 倍 (b) 145mmHg

### 解説

問1, 2 沸点とは沸騰がおこる温度であり、沸騰とは飽和蒸気圧が大気圧に等しくなったときにおこる、液体の内部からも気化がおこる現象である。つまり、 $1013\text{hPa} = 760\text{mmHg}$  とすると、 $1013\text{hPa}$  下における沸点は、飽和蒸気圧が  $760\text{mmHg}$  になるときの温度に等しい。

図1より、蒸気圧が  $760\text{mmHg}$  となるときの各気体の温度は、左側のグラフから順に  $35^\circ\text{C}$ ,  $78^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  である。沸点は、「水 ( $100^\circ\text{C}$ ) > エタノール > ジエチルエーテル」であるから、最も低い  $35^\circ\text{C}$  がジエチルエーテルの沸点となる。

問3 水の蒸気圧曲線は、一番右側のグラフである。蒸気圧曲線より上の部分は液体の領域、下の部分は気体の領域である。点Pは、水の蒸気圧曲線よりも上側なので、水は液体として存在する。点Qは、水の蒸気圧曲線よりも下側なので、水は気体として存在する。

問4 エタノールの蒸気圧曲線より、 $60^\circ\text{C}$ におけるエタノールの蒸気圧は、約  $350\text{mmHg}$  である。したがって、エタノールを  $60^\circ\text{C}$ で沸騰させるには、外圧を約  $350\text{mmHg}$  とすればよい。

問5

(a) A, Bともに液体が残っているので、容器Aでは水が、容器Bではエタノールが、それぞれ  $35^\circ\text{C}$ において飽和蒸気圧に達している。また、A, Bは同温・同体積なので、分子数の比は、圧力の比に等しくなる。グラフから、 $35^\circ\text{C}$ における水の蒸気圧は約  $40\text{mmHg}$ 、エタノールの蒸気圧は約  $105\text{mmHg}$  であるから、エタノールの気体分子数は、水の気体分子数の

$$\frac{105}{40} = 2.62[\text{倍}]$$

となる。

(b) コック Cを開いて時間をおくと、水とエタノールの蒸気が混ざり合う。また、気体が液体として凝縮する変化も、両方の容器で起きるようになる。結局、水とエタノールの両方の液体が残ったことから、水もエタノールもともに飽和蒸気圧を示していることがわかるので、ドルトンの分圧の法則より、容器内の全圧は、水とエタノールの蒸気圧の和に等しい。

$$P_{\text{全}} = P_{\text{水}} + P_{\text{エタノール}} = 40 + 105 = 145[\text{mmHg}]$$

# 16章 状態変化をともなう混合気体

## 問題

### ■演習

【1】

### 解答

問1 水素:  $5.0 \times 10^{-2}$  mol 酸素: 0.10 mol

問2  $7.5 \times 10^{-2}$  mol

問3  $6.3 \times 10^3$  Pa

問4  $8.8 \times 10^4$  Pa

### 解説

問1 水素と酸素の物質量の総和を  $n$  [mol] とすると、気体の状態方程式より

$$9.00 \times 10^4 \times 4.15 = n \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$\therefore n = 0.15 \text{ [mol]}$$

題意より、水素と酸素の物質量の比は 1 : 2 であるから、それぞれの物質量は

$$\text{水素 } 0.15 \times \frac{1}{1+2} = 5.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

$$\text{酸素 } 0.15 \times \frac{2}{1+2} = 0.10 \text{ [mol]}$$

問2 水素の完全燃焼では、水素 2 mol に対して酸素 1 mol が消費されるので、本問では酸素が過剰にあり、水素がすべて消費される。

2H <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> → 2H <sub>2</sub> O			
(反応前)	0.050	0.10	0 [mol]
(変化量)	-0.050	-0.025	+0.050 [mol]
(反応後)	0	0.075	0.050 [mol]

したがって、残る酸素は  $7.5 \times 10^{-2}$  mol である。

問3 液体の水が残っていることより、このときの水蒸気の分圧は 42°C における飽和蒸気圧に等しくなっていることがわかる。蒸発せずに残った液体の水の質量は、液体の水の密度、およびその体積から 0.72 g である。したがって、気体となっている水（分子量 18.0）の物質量は

$$5.0 \times 10^{-2} - \frac{0.72}{18.0} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ [mol]}$$

である。よって、42°C における水蒸気の飽和蒸気圧を  $p$  [Pa] とすると、気体の状態方程式より

$$p \times 4.15 = 1.0 \times 10^{-2} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 42)$$

$$\therefore p = 6.3 \times 10^3 \text{ [Pa]}$$

問4 77°Cにおいて、水がすべて気体であると仮定すると、その分圧は、気体の状態方程式より

$$\frac{5.0 \times 10^{-2} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 77)}{4.15} = 3.5 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

となり、これは77°Cにおける水の飽和蒸気圧よりも小さいので、水がすべて気体であるという仮定は正しいことになる。

ここで、同温・同体積では、気体の圧力は(気体の種類に関係なく)物質量に比例することより、酸素( $7.5 \times 10^{-2} \text{mol}$ )の分圧は

$$3.5 \times 10^4 \times \frac{7.5 \times 10^{-2}}{5.0 \times 10^{-2}} = 5.25 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

となる。よって、ドルトンの分圧の法則より、求める全圧は

$$3.5 \times 10^4 + 5.25 \times 10^4 = 8.75 \times 10^4 [\text{Pa}]$$

## 【2】

### 解答

- a : 92
- b :  $3.8 \times 10^4$
- c : 17
- d : 61

### 解説

a シリンダー中に 22.0g の水(分子量 18.0)と 2.0mol の窒素を入れ、外圧  $P$  を  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  にし、75°C に保ったところ、水は 0.40g が液体として残ったとある。気体の水の物質量は

$$\frac{22.0 - 0.40}{18.0} = 1.2 \text{ [mol]}$$

であるから、シリンダー内の気体の体積を  $V_1 \text{ [L]}$  とすると、気体の状態方程式より

$$V_1 = \frac{(1.2 + 2.0) \times 8.3 \times 10^3 \times (75 + 273)}{1.00 \times 10^5} = 92.4 \text{ [L]}$$

b 「(分圧) = (全圧) × (その気体のモル分率)」であるから、水蒸気の分圧は

$$1.00 \times 10^5 \times \frac{1.2}{1.2 + 2.0} = 3.75 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

となる。液体と気体の水が共存しているので、この分圧は 75°C における水の飽和蒸気圧に等しい。

c 恒温槽の温度を 50°C に下げるとき、さらに水蒸気の液化が進み、水蒸気の圧力は 50°C の飽和蒸気圧  $1.2 \times 10^4 \text{ Pa}$  に等しくなる。混合気体の全圧は、外圧と同じ  $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  であるから、窒素の分圧は

$$1.00 \times 10^5 - 1.2 \times 10^4 = 8.8 \times 10^4 \text{ [Pa]}$$

である。混合気体において、「(成分気体の分圧の比) = (物質量の比)」であり、窒素は 2.0mol 存在することから、水蒸気の物質量は

$$2.0 \times \frac{1.2 \times 10^4}{8.8 \times 10^4} = 0.272 \text{ [mol]}$$

したがって、凝縮した水の質量は

$$(1.2 - 0.27) \times 18.0 = 16.7 \text{ [g]}$$

d 50°C の窒素 2.0mol が  $8.8 \times 10^4 \text{ Pa}$  で存在するシリンダーの体積は、気体の状態方程式より

$$\frac{2.0 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 50)}{8.8 \times 10^4} = 60.9 \text{ [L]}$$

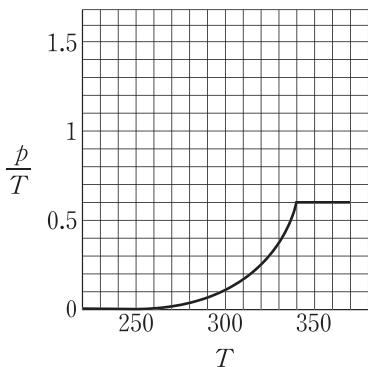
### 【3】

#### 解答

問1 350Kから340Kまでは、水はすべて気体として存在している。340Kで水の液化が始ま  
り310Kまでは液体と気体の共存状態であり、温度が下がるほど液体の量は多くなる。

問2 窒素の分子数：60% 水の分子数：40%

問3



#### 解説

体積一定の密閉容器に窒素と水を少量入れて温度を変化させたとき、340K以上では、容器内の気体の圧力  $P$  が絶対温度  $T$  に比例、すなわちボイル・シャルルの法則にしたがったことから、容器内に存在する物質はすべて気体であることがわかる。このとき、比例定数を  $k$  とすると、次式のように書ける。

$$P = kT$$

題意より、 $\frac{P}{T} = 1.50$  であるから、上式の比例定数  $k = 1.50$  である。

340K以下では、 $\frac{P}{T}$  は温度の低下につれて減少していくが、これは、水が液化し始めたためである。水の一部が液化すると、水蒸気の圧力は水の蒸気圧曲線に沿って変化する。

250K以下では、 $\frac{P}{T}$  にほとんど変化が見られなかったことから、水はほとんどすべてが氷になり、窒素のみが気体として存在していることがわかる。

問1 340K以上では、水はすべて気体（水蒸気）として存在している。また、340K以下では、一部が液化して、気体と液体の水が共存している。したがって、350Kから310Kまで温度が徐々に下降するとき、容器内の水の状態は次のようになる。

350K～340K：気体

340K～310K：気体と液体の共存状態

問2 容器の容積を  $V[\text{L}]$ 、窒素と水の物質量をそれぞれ  $x[\text{mol}]$ 、 $y[\text{mol}]$  とする。340K以上では、両方が気体であり、 $\frac{P}{T} = 1.50$  であることから、混合気体についての状態方程式より

$$\frac{p}{T} = \frac{(x+y)R}{V} = 1.50$$

が成立する。また、250K以下では、気体は窒素しか存在していないので、窒素についての状態方程式より

$$\frac{p}{T} = \frac{xR}{V} = 0.900$$

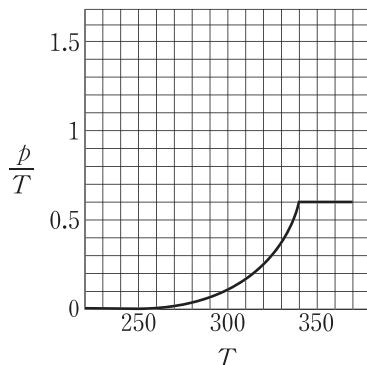
物質量の比 = 分子数の比であるから、全分子数に対する窒素の分子数の割合[%]は、(1), (2)式より

$$\frac{x}{x+y} \times 100 = \frac{0.900}{1.50} \times 100 = 60.0 [\%]$$

よって、水の分子数の全分子数に対する割合[%]は

$$100.0 - 60.0 = 40.0 [\%]$$

問3 230K 以下では、氷と気体の窒素が存在しているから、容器内の気体を排除すると、容器内には氷のみが残る。このとき、容器内は真空になるので、縦軸は0からグラフを書く。徐々に温度を上げていくと、340Kで水はすべて気体になり、 $\frac{p}{T} = 1.5 - 0.90 = 0.60$ を示し、その後は0.60で一定のまま推移する。





C2J  
高2東大化学



会員番号	
------	--

氏名	
----	--