PART

5 気体

生徒　「気体の計算問題を解くには，まず，用いる式を選ぶ必要がありますよね。例えば，温度が一定ならばボイルの法則を示す式，圧力が一定ならばシャルルの法則を示す式とか」

先生　「確かに，それも一つの方法だね。しかし，いつでも(理想気体の)状態方程式 $PV=nRT$ を用いることにするというのも，一つの方法だよ。だって，**状態方程式において，T(と n)を一定とおけばボイルの法則を示す式となるし，P(と n)を一定とおけばシャルルの法則を示す式，n を一定とおけばボイル・シャルルの法則を示す式**となる。極端な言い方をすれば，ほぼすべての気体の法則は，状態方程式に含まれているか，状態方程式から誘導できるからね」

生徒　「でも，液化(凝縮)の有無を検討しなければならない問題，言い換えれば，飽和蒸気圧が与えられている問題は，その限りではないと思うのですが」

先生　「いや，$PV=nRT$ を用いることに変わりはないよ。ただ，それに制限条件が設定されたと考えればいいんじゃないかな。つまり，**『$PV=nRT$，ただし，気体の圧力 P はその温度における飽和蒸気圧を超えることができない($P \leqq$ 温度 T における飽和蒸気圧)』**のようにね」

このPART 5の解説では，ボイルの法則の式やシャルルの法則の式，ボイル・シャルルの法則の式などを用いずに，ほぼ，状態方程式のみを用いて解答を導いています。それがベストだということではなく，あれこれと迷わなくても，ほぼすべての気体の計算問題が，状態方程式だけで解けることを体感してもらうためです。というわけで，中には，○○の法則の式を使った方が速く解けるという問題もあるでしょう。そのときは，もちろんのこと，ご自分で考えた解法こそが，最善の解法です。

気体の体積・温度・圧力の関係

ボイルの法則から理想気体の状態方程式まで

ボイルの法則は，イギリスの化学・物理学者であるロバート・ボイルによって，1662年に発表されました。近代科学の礎の一つとされる質量保存の法則でさえ，1774年になってから発見されたことを考えると，“科学史上，ずいぶんと早い時期に発見された法則”ですね。実は，ボイルの法則が発見される以前から，気体の体積と圧力の関係を論じた研究者たちはいたようです。しかしボイルは，おそらくは有能な助手達の助けを借りて，実験によって，気体の体積と圧力の関係を定量的に確認したのです。

シャルルの法則は，フランスの化学・物理学者であるジャック・シャルルによって，1787年に発見されました。ボイルの法則の発見から100年以上も経過していることを考えると，“発見までにずいぶんと長い時間がかかった法則”に見えてしまいますね。ただ，長い時間がかかったことは，無理もないことだったのです。私たちは，シャルルの法則を**『(圧力が一定のとき)気体の体積は絶対温度に比例する』**と学習しますが，絶対温度が(気体の法則の研究に基づいて)提唱されたのは19世紀の中頃になってからのことですし，セルシウス温度(℃)でさえ，提唱されたのはやっと1742年になってからのことでした。それまでは，正確な温度の測定は難しかったに違いありませんね。ちなみに，シャルルは，**『気体の体積は，その種類にかかわらず，温度が上昇するごとに一定の割合で増加する』**という法則を見いだしたのですが，論文発表はしなかったそうです。この法則は，フランスの化学・物理学者であるジョセフ・ルイ・ゲーリュサックによって1802年に発表されました。よって，シャルルの法則は，ゲーリュサックの法則とも呼ばれています。

ボイルの法則とシャルルの法則は，やがて一つにまとめられ，**ボイル・シャルルの法則**となりますが，この法則の公式な発見者はいません。そしてさらに，ボイル・シャルルの法則は，アボガドロの法則の導入によって，理想気体の状態方程式に姿を変えることになります。

THEME 16 気体の分子量

「気体の分子量」で用いる手順と式

手順

STEP 1 情報の整理

まず，情報を整理する。

圧力(Pa)	体積(L)	質量(g)	温度(K)

STEP 2 式への代入

次に，理想気体の状態方程式に代入する。

$PV=\dfrac{w}{M}RT$　または，$M=\dfrac{wRT}{PV}$ を用いる。

STEP 3 考察

必要に応じて，計算結果の考察を行う。

例題 25 質量と気体の分子量

容積 820 mL の容器中に，ある液体の有機化合物 0.555 g を入れた後，密栓する。これを 127℃に加熱し，液体をすべて気化させたところ，その分圧は 3.00×10^4 Pa となった。この化合物の分子量はいくらか。整数で答えよ。ただし，気体は理想気体とし，必要ならば，次の数値を用いよ。

気体定数 $R=8.31\times10^3$ Pa・L/(K・mol)

芝浦工大

ADVICE まずは，最も単純な問題からです。

STEP 1 情報の整理

まず，情報を整理する。

圧力(Pa)	体積(L)	質量(g)	温度(K)
3.00×10^4	$\dfrac{820}{1000}$	0.555	273＋127

STEP 2 式への代入

次に，理想気体の状態方程式に代入する。

$PV=\dfrac{w}{M}RT$　だから，$M=\dfrac{wRT}{PV}$ である。よって，

$$M=\frac{0.555\times8.31\times10^3\times(273+127)}{3.00\times10^4\times\dfrac{820}{1000}}=74.9\,(\mathrm{g/mol})$$

解答 75

例題 30 密度と気体の分子量

27℃，2.02×10^5 Pa において，ある気体化合物の密度を測定したところ，4.75×10^{-3} g/cm^3 であった。この化合物の分子量を求めよ。解答の有効数字は 3 桁とする。ただし，気体は理想気体とし，必要ならば，気体定数 $R=8.31\times10^3$ Pa·L/(K·mol)を用いよ。

北海道工大

ADVICE これも，やはり単純な問題ですね。

生徒　「単純かなあ。密度が与えられているけど，状態方程式の中に“密度”っていう変数はありませんよ」

先生　「状態方程式 $PV=\dfrac{w}{M}RT$ を変形してごらんよ。$\dfrac{w}{V}=\dfrac{PM}{RT}$ って変形できるだろう。ここで，$\dfrac{w}{V}$ は $\dfrac{\text{質量(g)}}{\text{体積(L)}}$ だよ。つまり，これが密度さ。あるいは，そんなにきちょうめんに考えなくても，『密度が 4.75×10^{-3} g/cm^3 であった』ってことは，『1.00 cm^3$\left(=\dfrac{1.00}{1000}\,\mathrm{L}\right)$あたり 4.75×10^{-3} g であった』ということで，要は，体積と質量の情報が与えられているってことだよね」

STEP 1 情報の整理

まず，情報を整理する。

圧力(Pa)	体積(L)	質量(g)	温度(K)
2.02×10^5	$\dfrac{1.00}{1000}$	4.75×10^{-3}	$273+27$

STEP 2 式への代入

次に，理想気体の状態方程式に代入する。

$PV=\dfrac{w}{M}RT$　だから，$M=\dfrac{wRT}{PV}$ である。よって，

$$M=\frac{4.75\times10^{-3}\times8.31\times10^3\times(273+27)}{2.02\times10^5\times\dfrac{1.00}{1000}}=58.62\,(\mathrm{g/mol})$$

解答 58.6

例題31 平衡混合気体の平均分子量と会合度①

二酸化窒素 NO_2 の中には，次の化学反応(会合)によって生じた四酸化二窒素 N_2O_4 が混じっている。

$$2NO_2 \rightleftarrows N_2O_4$$

以下の問いに答えよ。ただし，原子量は N＝14，O＝16 とし，気体定数は 8.3×10^3 Pa・L/(K・mol)とする。

問　いま，4.6 g の二酸化窒素を 1.0 L の容器に入れて 27℃に保ち，平衡状態にしたところ，容器内の圧力が 1.5×10^5 Pa になった。このとき四酸化二窒素は何 mol 生じているか。有効数字 2 桁で答えよ。　京大

ADVICE　さて，ここでは平衡混合気体における組成が問われています。まず，この平衡混合気体の平均分子量を求めてみませんか。それが解答を導くきっかけになりそうですよ。

STEP 1 情報の整理

まず，情報を整理する。

POINT　質量保存の法則

『4.6 g の二酸化窒素』ということは，たとえ二酸化窒素の一部が四酸化二窒素に変化しようとも，質量は保存されるのだから，『平衡混合気体の総質量は 4.6 g である』ということに等しい。

圧力(Pa)	体積(L)	質量(g)	温度(K)
1.5×10^5	1.0	4.6	273+27

STEP 2 式への代入

次に，理想気体の状態方程式に代入する。

$PV=\dfrac{w}{M}RT$　だから，$M=\dfrac{wRT}{PV}$ である。よって，

$$M=\frac{4.6\times8.3\times10^3\times(273+27)}{1.5\times10^5\times1.0}=76.3(\text{g/mol})\quad\cdots\cdots(\text{I})$$

STEP 3 考察

上記の計算結果について考察する。

最初 4.6 g の二酸化窒素があったということは，最初 $\dfrac{4.6}{46}=0.10$(mol)の二酸化窒素があったということである。このうち $2a$(mol)の二酸化窒素が a(mol)の四酸化二窒素に変化したと考えてみよう。

$$2NO_2(\text{分子量}=46) \rightleftarrows N_2O_4(\text{分子量}=92)$$

	$2NO_2$	N_2O_4	
変化前	0.10 (mol)	0(mol)	
変化量	$-2a$(mol)	$+a$(mol)	
変化後	$0.10-2a$(mol)	a(mol)	**合計** $0.10-a$(mol)

よって，この平衡混合気体の(平均)分子量 M は，

$$M=\frac{46\times(0.10-2a)+92a}{0.10-a}=\frac{4.6}{0.10-a}\quad\cdots\cdots(\text{II})$$

(I)と(II)とは互いに等しいので，

$$76.3=\frac{4.6}{0.10-a}$$ より，$a=0.0397$(mol)

解答 4.0×10^{-2} mol

別解

実は，平均分子量にこだわらなくても，

$PV=nRT$ を用いて，

$$1.5\times10^5\times1.0=(0.10-a)\times8.3\times10^3\times(273+27)$$

を解けば，解答は得られます。

THEME 17

連結容器が絡む問題

「連結容器」で用いる手順と式

手順　STEP 1 情報の整理

まず，情報を整理する。

	気体の種類	圧力(Pa)	体積(L)	物質量(mol)	温度(K)
容器 1					
容器 2					

STEP 2 式への代入

次に，理想気体の状態方程式に代入する。

$$PV=nRT$$

連結容器の問題では，一般に，

① 最初の状態

② なんらかの操作後の状態

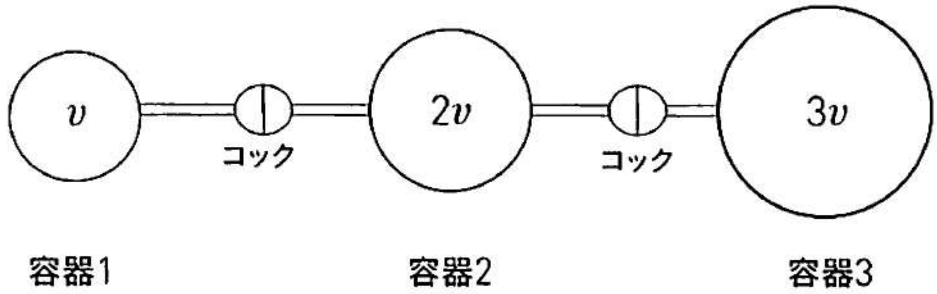
など，複数の状態が示される。よって，各状態ごとに上記の
STEP 1 情報の整理，**STEP 2 式への代入**
を繰り返す必要がある。

STEP 3 解答の導入

数値を代入した式の整理(連立方程式を解くなど)を行う。

例題 32 連結された各容器の体積比が既知

容積 v〔L〕の容器 1，容積 $2v$〔L〕の容器 2，容積 $3v$〔L〕の容器 3 が次図のように閉じたコックで連結されている。



容器 1 には圧力 $4p$〔Pa〕の気体 A，容器 2 には圧力 p〔Pa〕の気体 B，容器 3 には圧力 $2p$〔Pa〕の気体 C が封入されている。気体の温度はすべて T〔K〕である。次の問いの計算に際しては，気体はすべて理想気体とし，気体定数は R〔Pa·L/(K·mol)〕とする。また，コックと連結管の体積は無視する。

問　容器 1 ～ 3 の温度を T〔K〕に保ったままコックをすべて開いて，気体 A，B，C を均一な混合気体にした。ただし，気体 A，B，C は互いに反応しないものとする。容器 2 内の圧力はいくらになるか。

都立大

ADVICE さて，連結容器の最初の問題です。いきなり，3 つの容器の連結問題ですが，容器の数は問題ではありません。解き方はさまざまでしょうが，解答例には，あえて手順通りに解答した形が示されています。

最初の STEP 1 情報の整理

まず，最初の状態について，情報を整理する。

	気体	圧力(Pa)	体積(L)	物質量(mol)	温度(K)
容器 1	気体 A	$4p$	v	n_1 とおく	T
容器 2	気体 B	p	$2v$	n_2 とおく	T
容器 3	気体 C	$2p$	$3v$	n_3 とおく	T

最初の $\boxed{\text{STEP 2}}$ 式への代入

まず，最初の状態について，**未知量**を求める。

$PV=nRT$　だから，$n=\dfrac{PV}{RT}$ である。よって，

$$n_1=\frac{4pv}{RT},\quad n_2=\frac{2pv}{RT},\quad n_3=\frac{6pv}{RT}\qquad \left(\text{合計}=\frac{12pv}{RT}\right)$$

次の $\boxed{\text{STEP 1}}$ 情報の整理

次に，コックをすべて開いた後について，情報を整理する。

	気体	圧力(Pa)	体積(L)	物質量(mol)	温度(K)
容器 1 + 容器 2 + 容器 3	気体 A + 気体 B + 気体 C	p_1 とおく	$6v$	$\dfrac{12pv}{RT}$	T

次の $\boxed{\text{STEP 2}}$ 式への代入

次に，コックをすべて開いた後について，**未知量**を求める。

$PV=nRT$　だから，$P=\dfrac{nRT}{V}$ である。よって，

$$p_1=\frac{\dfrac{12pv}{RT}\times RT}{6v}=2p\text{(Pa)}$$

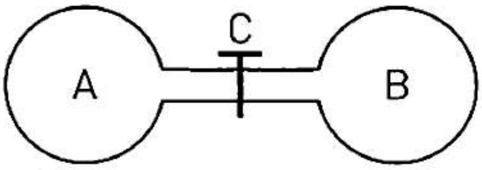
$\boxed{\text{STEP 3}}$ 解答の導入

連結容器(コック開)であるから，容器 1，容器 2，容器 3，それぞれの圧力はすべて等しい。

解答 $2p$(Pa)

例題33 連結された各容器の体積比が未知

下記の各問いに答えよ。数値は四捨五入して有効数字2桁まで求めよ。



図に示すように，容器A(容積 V_A〔L〕)と容器B(容積 V_B〔L〕)が連結され，閉じたコックCで仕切られている。容器Aには，酸素と窒素の物質量(mol)比1：4の混合気体が入れてあり，圧力は 1.40×10^5 Paである。容器Bには，酸素と窒素の物質量(mol)比5：3の混合気体が入れてあり，圧力は 2.00×10^5 Paである。<u>コックCを開いて十分に長い時間が経過しとき，圧力は 1.80×10^5 Paとなった</u>。気体はすべて理想気体とする。また，コックCの仕切り部分の体積を無視し，温度 T〔K〕は常に一定であるとする。

問1 $\dfrac{V_A}{V_B}$ の値を求めよ。

問2 下線部の場合の酸素の分圧は何Paか。

問3 下線部の場合の窒素の分圧は何Paか。

防衛大

ADVICE 連結容器の数が2つという点では，例題32に比べて簡単そうですね。でも，例題33では例題32と異なり，それぞれの容器の相対的な大きさが示されていません(例題32では「容器1の体積：容器2の体積：容器3の体積＝1：2：3」が明らかにされていた)。さて，どうしましょう？

生徒 「どうするって，騒ぎ立てるほどのことではないと思います。だって，手順通りに考えていけばいいわけで，そういった意味では，例題32とまったく同じですよね」

最初の STEP 1 情報の整理

まず，最初の混合気体について，情報を整理する。

	気体	圧力(Pa)	体積(L)	物質量(mol)	温度(K)
容器A	O_2	$1.40\times10^5\times\dfrac{1}{1+4}$	V_A	n_1 とおく	T
	N_2	$1.40\times10^5\times\dfrac{4}{1+4}$	V_A	n_2 とおく	T

	気体	圧力(Pa)	体積(L)	物質量(mol)	温度(K)
容器B	O_2	$2.00\times10^5\times\dfrac{5}{5+3}$	V_B	n_3 とおく	T
	N_2	$2.00\times10^5\times\dfrac{3}{5+3}$	V_B	n_4 とおく	T

最初の STEP 2 式への代入

まず，最初の混合気体について，未知量を求める。

$PV=nRT$　だから，$n=\dfrac{PV}{RT}$ である。よって，

$$n_1=\frac{0.28\times10^5\times V_A}{RT},\quad n_2=\frac{1.12\times10^5\times V_A}{RT},\quad n_3=\frac{1.25\times10^5\times V_B}{RT},$$

$$n_4=\frac{0.75\times10^5\times V_B}{RT}$$

次の STEP 1 情報の整理

次に，コックを開いて十分に長い時間が経過したときの情報を整理する。

	気体	圧力(Pa)	体積(L)	物質量(mol)	温度(K)
容器A＋B	O_2	P_1 とおく	V_A+V_B	$\dfrac{0.28\times10^5V_A+1.25\times10^5V_B}{RT}$	T
	N_2	P_2 とおく		$\dfrac{1.12\times10^5V_A+0.75\times10^5V_B}{RT}$	
	全体	1.80×10^5		$\dfrac{1.40\times10^5V_A+2.00\times10^5V_B}{RT}$	

次の STEP 2 式への代入

次に，コックを開いて十分に長い時間が経過したときについて，**未知量**を求める式を立てる。

$PV=nRT$ だから，$P=\dfrac{nRT}{V}$ である。よって，

$$P_1=\frac{0.28\times10^5V_A+1.25\times10^5V_B}{V_A+V_B} \quad \cdots\cdots(\text{I 式})$$

$$P_2=\frac{1.12\times10^5V_A+0.75\times10^5V_B}{V_A+V_B} \quad \cdots\cdots(\text{II 式})$$

また，

$$1.80\times10^5=\frac{1.40\times10^5V_A+2.00\times10^5V_B}{V_A+V_B} \quad \cdots\cdots(\text{III 式})$$

STEP 3 解答の導入

(III 式)より，$1.80\times10^5=\dfrac{1.40\times10^5\times\dfrac{V_A}{V_B}+2.00\times10^5}{\dfrac{V_A}{V_B}+1}$

計算すると，$\dfrac{V_A}{V_B}=\dfrac{1}{2}=0.500 \quad \cdots\cdots(\text{IV 式})$

よって，(I 式)，(II 式)，(IV 式)より，

$$P_1=\frac{0.28\times10^5\times\dfrac{V_A}{V_B}+1.25\times10^5}{\dfrac{V_A}{V_B}+1}=9.26\times10^4(\text{Pa}),$$

$$P_2=\frac{1.12\times10^5\times\dfrac{V_A}{V_B}+0.75\times10^5}{\dfrac{V_A}{V_B}+1}=8.73\times10^4(\text{Pa})$$

が求められる。

解答 **問 1**　0.50　　**問 2**　9.3×10^4 Pa　　**問 3**　8.7×10^4 Pa

THEME 18 飽和蒸気圧が絡む問題

生徒　「飽和蒸気圧が絡む問題を目の前にすると，やはりどうしても，$PV=nRT$ だけじゃ解けないと思ってしまいます」

先生　「そうかなあ。やっぱり，飽和蒸気圧が絡む問題だって，『$PV=nRT$ だ！』って思うけどなあ。そうだね，しいていえば，『“$PV=nRT$”＋“α” だ！』ってところかな」

生徒　「“α”って？」

先生　「“$PV=nRT$”についての制限条件だよ。理想気体の状態方程式を，僕たちの身近にある液化しやすい気体について使うときには，ある制限条件があるんだ」

生徒　「その制限条件って？」

先生　**「気体の圧力 P は，その温度における飽和蒸気圧を超えることができない**ってことさ」

生徒　「つまり，“$PV=nRT$，ただし，$P \leqq$ 温度 T における飽和蒸気圧”ということですね」

先生　「そうさ，その制限条件さえ上手に把握しておけば，飽和蒸気圧が絡む問題だって，『$PV=nRT$ だ！』なのさ」

『飽和蒸気圧さえ絡まなければ，どちらかと言えば，気体の問題は得意なんですが』とは，よく聞くセリフです。だったら，飽和蒸気圧の絡む問題から，飽和蒸気圧に関する部分を取り除いてしまえばいいじゃないですか。

もちろん，単純にただ“取り除いてしまえ”というわけにはいきません。僕が言いたいのは，飽和蒸気圧に関する部分を最初の方で考慮してしまおうということです。最初の方で考慮してしまえば，そこから先は飽和蒸気圧を気にせずに済むのだから，あとは一気に進めるでしょう？

まず手始めに，飽和蒸気圧が与えられている物質をピックアップしましょう。次に，$PV=nRT$ を使って，その物質が理想気体であると仮定したときの圧力を求めてみましょう。あとは，求めた圧力と“$P \leqq$ 温度 T における飽和蒸気圧”という制限条件を照らし合わせれば，情報の整理は完了です。そこから先は飽和蒸気圧を気にせずに，ごく普通の気体の問題と同様に，解答を導いていけばよいのです。

「飽和蒸気圧」で用いる手順

手順 **STEP 1 情報の整理**

①『注目すべき物質は？』

飽和蒸気圧に関する情報が与えられている物質をピックアップする。

②『$PV = nRT$ から算出した圧力 P' は？』

ピックアップした物質について $PV = nRT$ が成立するとして，圧力を求める。ここでは，算出した圧力を P' とする。

③『気体の圧力を決定する』

②で算出した圧力 P' について，以下のいずれであるかを判定する。

① **「算出した圧力 P' ＜飽和蒸気圧」なら**

➡以下の結論Ⅰが成立する。

結論Ⅰ

題意の物質は，すべて気体状態で存在する。

⟹ **気体の圧力＝算出した圧力 P'**

② **「算出した圧力 P' ≧飽和蒸気圧」なら**

➡以下の結論Ⅱが成立する。

結論Ⅱ

題意の物質は，その一部が液体状態，残りが気体状態で存在する(気-液共存)。

⟹ **気体の圧力＝飽和蒸気圧**

注 **「凝縮が開始する点」や「蒸発が完了する点」では，**

⟹ **気体の圧力＝算出した圧力 P' ＝飽和蒸気圧**

STEP 2 解答の導入

情報の整理の結果(結果Ⅰ，Ⅱ)を用いて，通常の気体の問題と同様に解答を導いていく。

例題34 凝縮の開始点の決定

容積 5.10 L の耐圧容器に水だけを入れて密封し 100℃に保ったとき，水蒸気と水(液体)の両者が容器内に存在するためには，最低何 mol の H_2O が必要か。小数点以下第 2 位まで求めよ。ただし，100℃における H_2O の飽和蒸気圧を 1.01×10^5 Pa とし，水蒸気は理想気体とみなす。必要ならば，気体定数 $R=8.31\times10^3$ Pa·L/(mol·K)を用いよ。

早大(教育)

ADVICE まずは基本的なところで，単独の気体について，凝縮を開始する点を探す問題からです。

STEP 1 情報の整理

①『注目すべき物質は？』

当然，H_2O である。

②『$PV=nRT$ から算出した圧力 P' は？』

H_2O の物質量を n(mol)とおけば，

$P'\times5.10=n\times8.31\times10^3\times(273+100)$　より，

$P'=6.07\times10^5\,n$(Pa)　……a 式　である。

③『気体の圧力を決定する』

問題文中の『水蒸気と水(液体)の両者が容器内に存在するためには，最低』という文章は，『H_2O が凝縮を開始する点では』という文章に置き換えることができる。
(p.127，③の注より)

すなわち，

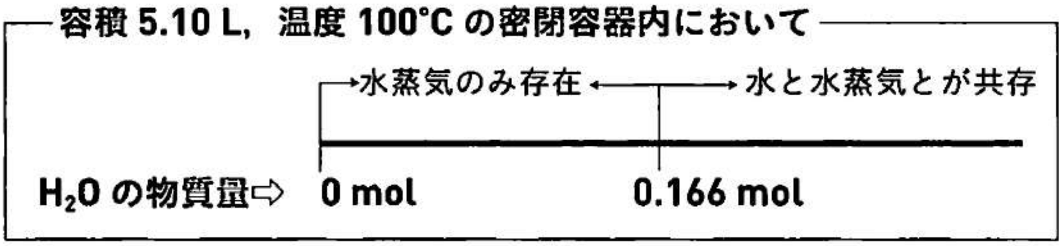
$\boxed{水蒸気の圧力=P'=飽和蒸気圧(=1.01\times10^5\ \mathrm{Pa})}$ ……b 式

である。

STEP 2 解答の導入

a 式，b 式より，水蒸気の圧力$=6.07\times10^5\,n=1.01\times10^5$(Pa)

すなわち，$n=0.166$(mol)　と求まる。



解答 0.17 mol

例題 35 凝縮の有無の判定①

20℃，1.0×10^5 Pa（大気圧）において，容積 20 L の容器に水と空気を入れて密閉し，100℃まで容器の温度を上げて容器内の圧力を測った。水の体積は無視して，容器内の圧力に関する以下の各問いに答えよ。ただし，気体定数 $R=8.3\times10^3$ Pa·L/(mol·K)，原子量は H＝1，O＝16 とし，結果は有効数字 2 桁で答えよ。

問 1　水 4.5 g を入れた場合の 100℃における圧力（Pa）を求めよ。

問 2　水 18 g を入れた場合の 100℃における圧力（Pa）を求めよ。

お茶の水女大

ADVICE　この問題，注意して下さいね。容器内には，空気も閉じ込められているのです。空気の存在を忘れないように！

STEP 1 情報の整理

①『注目すべき物質は？』

当然，H_2O である。

②『$PV=nRT$ から算出した圧力 P' は？』

水 4.5 g を入れた場合と，水 18 g を入れた場合のそれぞれで，

$$P'_{4.5}\times20=\frac{4.5}{18}\times8.3\times10^3\times(273+100)\text{ より，}P'_{4.5}=3.86\times10^4\,(\text{Pa})$$

$$P'_{18}\times20=\frac{18}{18}\times8.3\times10^3\times(273+100)\text{ より，}P'_{18}=1.54\times10^5\,(\text{Pa})$$

である。

③『気体の圧力を決定する』

$P'_{4.5}=3.86\times10^4<1.0\times10^5$（100℃での水の飽和蒸気圧）であり，

水 **4.5** g の場合，すべてが水蒸気として存在し，

$\boxed{P_{水蒸気}=3.86\times10^4\,(\text{Pa})}$ となる。

$P'_{18}=1.54\times10^5>1.0\times10^5$（100℃での水の飽和蒸気圧）であり，

水 **18** g の場合，一部が液体として存在し，

$\boxed{P_{水蒸気}=\text{飽和蒸気圧}=1.0\times10^5\,(\text{Pa})}$ となる。

参考 容量 20 L，温度 100℃の密閉容器内において，凝縮が開始する点での H_2O の質量を w〔g〕とおくと，

$$PV=\frac{w}{M}RT \text{より，}$$

$$1.0\times10^5\times20=\frac{w}{18}\times8.3\times10^3\times(273+100)$$

よって，$w=11.6$ である。

STEP 2 解答の導入

容器内の空気の 100℃における圧力は，

$$P_{空気}=1.0\times10^5\times\frac{273+100}{273+20}=1.27\times10^5\,(\mathrm{Pa})$$

よって，容器内の全圧は，水 4.5 g の場合と 水 18 g の場合のそれぞれで，

$$P_{全圧}=P_{水蒸気}+P_{空気}=3.86\times10^4+1.27\times10^5=1.65\times10^5\,(\mathrm{Pa})$$

$$P_{全圧}=P_{水蒸気}+P_{空気}=1.0\times10^5+1.27\times10^5=2.27\times10^5\,(\mathrm{Pa})$$

解答 **問 1**　1.7×10^5 Pa　　**問 2**　2.3×10^5 Pa

例題 36 凝縮の有無の判定②

火花を発生させる装置を組み込んだ 1.0 L の容器を使って次の実験をした。

〔操作 1〕 この容器に 3.9×10^{-2} mol の酸素と 2.0×10^{-3} mol の水素を封入し，27℃の室内で十分に長い時間，静かに放置した。

〔操作 2〕 この容器中に火花を発生させると爆発的な反応が起こり，水蒸気が生成した。この反応は極めて短時間に終了し，容器内の水素はすべて酸化された。

〔操作 3〕 反応後の容器を 17℃に冷却した。

答は有効数字 2 桁まで求めよ。また，気体はすべて理想気体として扱い，液体の体積および容器の膨張は無視できるものとする。必要であれば以下の数値を使用せよ。

気体定数：8.3×10^3 Pa・L/(K・mol)

17℃ における水の蒸気圧：1.9×10^3 Pa

問 反応後，長時間 17℃に保たれたこの容器内の，全圧力(Pa)を求めよ。

都立大

ADVICE さて，今度の問題は，化学反応の量的な関係を考慮しなければなりません。とは言っても，手順は同じことです。

STEP 1 情報の整理

① 『注目すべき物質は？』

操作 2 の反応で生成した H_2O である。

② 『$PV=nRT$ から算出した圧力 P' は？』

操作 2 の反応では，

	$2H_2$	+	O_2	$\longrightarrow$	$2H_2O$
反応前	2.0×10^{-3} mol		3.9×10^{-2} mol		0 mol
変化量	-2.0×10^{-3} mol		-1.0×10^{-3} mol		$+2.0\times10^{-3}$ mol
反応後	0 mol		3.8×10^{-2} mol		2.0×10^{-3} mol

のように，**2.0×10^{-3} mol の H_2O が生成**する。

また，**3.8×10^{-2} mol の酸素が残存**する。

よって，17℃において，求める水蒸気の圧力 P' は，

$$P'\times1.0=2.0\times10^{-3}\times8.3\times10^{3}\times(273+17)$$

より，$P'=4.81\times10^{3}$(Pa)

である。

ちなみに，17℃において，残存した酸素の圧力 $P_{酸素}$ は，

$$P_{酸素}\times1.0=3.8\times10^{-2}\times8.3\times10^{3}\times(273+17)$$

より，$P_{酸素}=9.14\times10^{4}$(Pa)　……a 式

である。

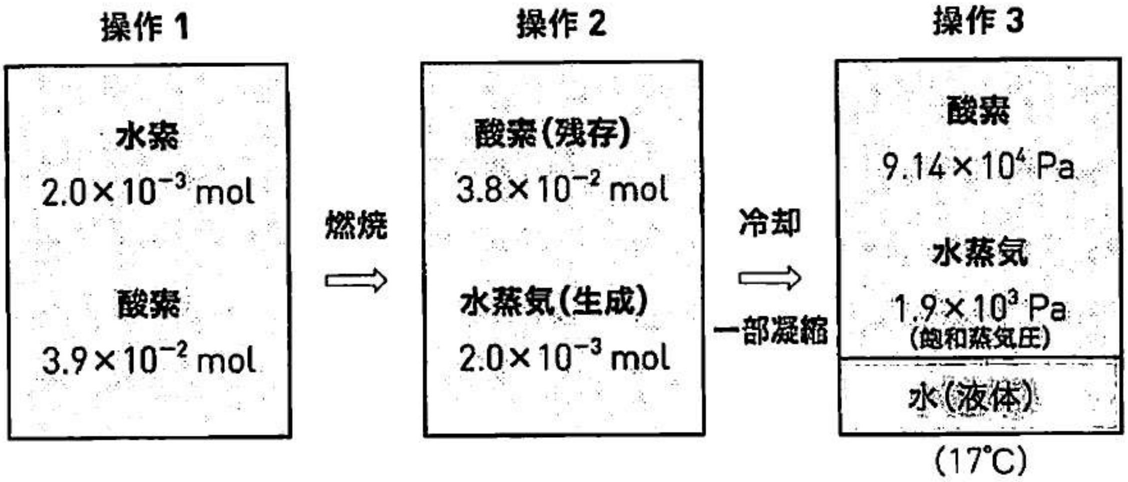
③ 『気体の圧力を決定する』

$$P'=4.81\times10^{3}>1.9\times10^{3}(飽和蒸気圧)$$

すなわち，一部が液体状態，残りが気体状態であり，水蒸気の圧力 $P_{水蒸気}$ はその飽和蒸気圧に等しい。よって，

$\boxed{P_{水蒸気}=飽和蒸気圧=1.9\times10^{3}(\mathrm{Pa})}$　……b 式

である。



STEP 2 解答の導入

この問題では，容器内の全圧 $P_{全圧}$を求めるよう要求されている。この問題における容器内の全圧 $P_{全圧}$は，

$$P_{全圧}=(残存する酸素の圧力)+(水蒸気の圧力) \quad \cdots\cdots c 式$$

である。すなわち，a ～ c 式より，

$$\begin{aligned} P_{全圧}&=(残存する酸素の圧力)+(水蒸気の圧力)\\ &=P_{酸素}+P_{水蒸気}\\ &=9.14\times10^4+1.9\times10^3\\ &=9.33\times10^4(\mathrm{Pa}) \end{aligned}$$

と求まる。

解答 9.3×10^4 Pa

参考 実際の出題では，『反応後，長時間 17℃に保たれたこの容器内の水分子のうち，気体状態にある水分子の割合を求めよ』とも要求されている。その解法は次の通り。

同一容器内(1.0 L，17℃)における水蒸気の圧力は，

すべてが気体と仮定したときの水蒸気の圧力：4.81×10^3 Pa

一部が凝縮しているときの水蒸気の圧力：1.9×10^3 Pa

であり，同一容器内(同一体積，同一温度)では，気体の物質量(分子数)はその圧力に比例するので，次のように計算できる。

$$\begin{aligned} 気体状態にある水分子の割合&=\frac{1.9\times10^3}{4.81\times10^3}\times100\\ &\fallingdotseq 4.0\times10(\%) \end{aligned}$$

例題 37 気-液共存時の状態①(水上置換)

水素を発生させて水上置換で捕集したところ，27℃，757 mmHg で，350 mL の体積を得た。このときに得られた水素の物質量は何 mol か。有効数字 2 桁で答えよ。ただし，27℃での水蒸気圧は 27 mmHg である。

また，必要があれば気体定数 $R=8.3\times10^3$ Pa･L/(K･mol)，
大気圧＝760(mmHg)＝1.0×10^5(Pa)を用いよ。

千葉工大

ADVICE ここまでの問題は，液化しているかしていないかがポイントでした。でも，この問題では，液体の共存が明らかです。簡単なはずですね。

STEP 1 情報の整理

①『注目すべき物質は？』

H_2O である。

水が十分量あるため，気体(水蒸気)と液体(水)が共存することが明らかなので，②は省略する。

③『気体の圧力を決定する』

気体(水蒸気)と液体(水)が共存することが明らかなので，

$\boxed{P_{水蒸気}=\text{飽和蒸気圧}=27(\text{mmHg})}$

STEP 2 解答の導入

水上捕集された水素についての情報を収集すると，

温度：27℃，体積：350 mL，圧力：730 mmHg ⇦ (757－27)

となる。

よって，求める水素の物質量は，

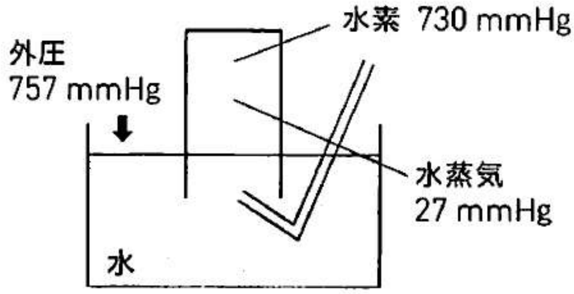
$$n=\frac{PV}{RT}$$

$$=\frac{1.0\times10^5\times\frac{730}{760}\times\frac{350}{1000}}{8.3\times10^3\times(273+27)}$$

$$=1.35\times10^{-2}(\text{mol})$$

である。

$P_{外圧}=P_{水素}+P_{水蒸気}$
より，$P_{水素}=P_{外圧}-P_{水蒸気}=757-27=730(\text{mmHg})$



解答 1.4×10^{-2} mol

例題 38 気-液共存時の状態②

0℃，1.0×10^5 Pa で，体積 1.12 L の窒素と 0.10 mol のエタノールをピストンのついた容器に入れ，57℃で容積を 2.46 L にした。このとき，エタノールの一部は気体として存在する。気体として存在するエタノールの物質量(mol)は，窒素の物質量(mol)の何倍になるか。小数第 1 位まで答えよ。

ただし，57℃におけるエタノールの飽和蒸気圧は 4.0×10^4 Pa とし，気体定数は $R=8.3\times10^3$ Pa·L/(K·mol)とする。　**センター試験**

ADVICE くどいようですが，この問題でも液体の共存が明らかです。簡単なはずなのです。

STEP 1 情報の整理

①『注目すべき物質は？』

エタノールである。

題意から，気体状態のエタノールと液体状態のエタノールが共存することが自明であるため，②は省略する。

③『気体の圧力を決定する』

気体と液体の共存が自明であるから，

$$\boxed{P_{\text{エタノール}}=\text{飽和蒸気圧}=4.0\times10^4\,(\text{Pa})}$$

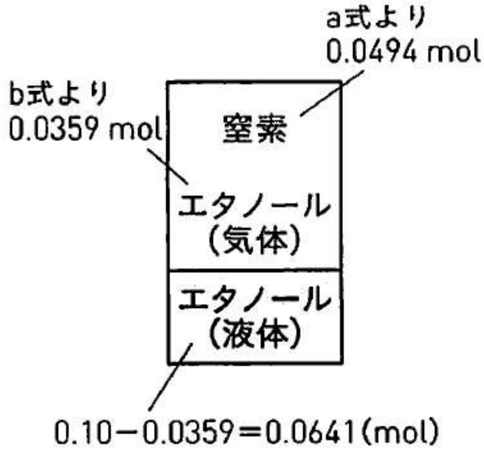
STEP 2 解答の導入

窒素についての情報を収集すると，圧力：1.0×10^5 Pa，体積：1.12 L，温度：0℃であった。よって，容器内の窒素(すべて気体)の物質量は，

$$n_{\text{窒素}}=\frac{PV}{RT}$$

$$=\frac{1.0\times10^5\times1.12}{8.3\times10^3\times273}\,(\text{mol})\quad\cdots\cdots\text{a 式}$$

$(=0.0494\ \text{mol})$



また，気体状態のエタノールについての情報を収集すると，

圧力：4.0×10^4 Pa，体積：2.46 L

温度：57℃

となる。

よって，容器内のエタノール蒸気の物質量は，

$$n_{エタノール}=\frac{PV}{RT}$$

$$=\frac{4.0\times10^4\times2.46}{8.3\times10^3\times(273+57)}(\mathrm{mol})\quad\cdots\cdots \text{b 式}$$

$$(=0.0359\ \mathrm{mol})$$

すなわち，求める比は

$$\frac{n_{エタノール}}{n_{窒素}}=\frac{\text{b 式}}{\text{a 式}}=\frac{\dfrac{4.0\times10^4\times2.46}{8.3\times10^3\times(273+57)}}{\dfrac{1.0\times10^5\times1.12}{8.3\times10^3\times273}}=0.72(倍)$$

解答 0.7 倍

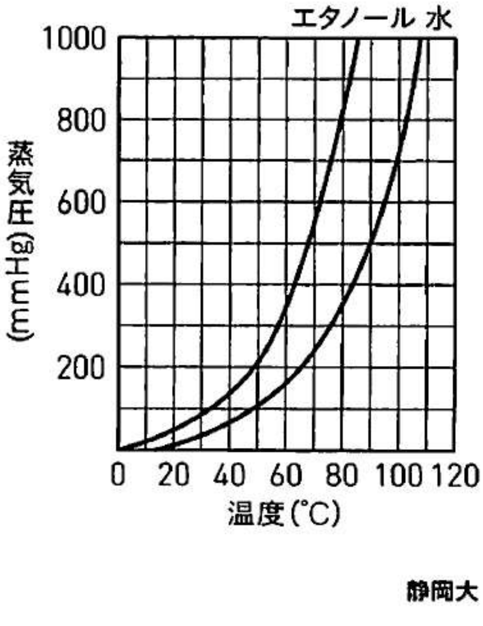
例題 39 飽和蒸気圧曲線

図は 2 つの液体(エタノールおよび水)の飽和蒸気圧曲線である。これについて以下の各問いに答えよ。

ただし, 気体定数は 8.3×10^3 Pa·L/(K·mol), 760 mmHg $=1.0\times10^5$ Pa, エタノールの分子量は 46, 水の分子量は 18 である。

問 1 エタノール 0.46 g を含む容積 1 L の密封容器がある。これを 60℃に保ったとき, 容器内の圧力(mmHg)はいくらか。整数で答えよ。

問 2 水 0.18 g を含む容積 1 L の密封容器がある。これを 60℃に保ったとき, 容器内の圧力(mmHg)はいくらか。整数で答えよ。



静岡大

ADVICE 例題の最後に，飽和蒸気圧曲線のグラフが添えられた問題を扱うことにしましょう。グラフは情報を私たちに与えてくれようとしているのです。決して恐れてはいけません。

STEP 1 情報の整理

①『注目すべき物質は？』

エタノールと水である。

②『$PV=nRT$ から算出した圧力 P' は？』

エタノール 0.46 g の場合と，水 0.18 g の場合のそれぞれで，

$$P'_{エタ}\times 1=\frac{0.46}{46}\times 8.3\times 10^3\times(273+60) \text{ より，} P'_{エタ}=2.76\times 10^4\,(\mathrm{Pa})$$

$$P'_{水}\times 1=\frac{0.18}{18}\times 8.3\times 10^3\times(273+60) \text{ より，} P'_{水}=2.76\times 10^4\,(\mathrm{Pa})$$

すなわち，両者とも，$760\times\dfrac{2.76\times 10^4}{1.0\times 10^5}=209.7\,(\mathrm{mmHg})$ である。

③『気体の圧力を決定する』

$P'_{エタ}=210<350$（グラフから読みとった 60℃でのエタノールの蒸気圧（mmHg））であり，エタノール 0.46 g はすべてが気体として存在し，

$\boxed{P_{エタ}=210\,(\mathrm{mmHg})}$

となる。

$P'_{水}=210>160$（グラフから読みとった 60℃での水蒸気圧（mmHg））であり，水 0.18 g はその一部が液体として存在し，

$\boxed{P_{水蒸気}=飽和蒸気圧=160\,(\mathrm{mmHg})}$

となる。

解答 **問 1**　210 mmHg　　**問 2**　160 mmHg

参考 与えられた蒸気圧曲線のグラフ中に，水蒸気やエタノール蒸気の理想気体としての挙動（圧力と温度の比例関係を示す直線）を描き込み，より視覚的に解答を導く方法もあります。解法は，千差万別です。自分自身が一番しっくりくる解法がベストですね。ここでは，手順に従った，オーソドックスな解法が示されています。