

# 3 気 体

化学 II

リードA

## 1 ボイル・シャルルの法則

- (1) ボイル・シャルルの法則 ① 絶対温度(単位 K) <sup>ケルビン</sup> セルシウス温度  $t[^\circ\text{C}]$  に 273 を加えた温度目盛り。  $t[^\circ\text{C}] = t + 273[\text{K}] = T[\text{K}]$   
 ② 一定量の気体の体積は、圧力に反比例し、絶対温度に比例する。

$$\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'} = k \text{ (一定)}$$

注 ① 温度一定 ( $T = T'$ ) のとき  $pv = p'v' = k'$  (ボイルの法則)

② 圧力一定 ( $p = p'$ ) のとき  $\frac{v}{T} = \frac{v'}{T'} = k''$  (シャルルの法則)

補足 気体分子の平均の速さは、絶対温度の平方根に比例し、分子量の平方根に反比例する。

- (2) 気体の状態方程式  $n[\text{mol}]$  の気体が、 $T[\text{K}]$ ,  $p[\text{Pa}]$ ,  $v[\text{L}]$  ( $1\text{L} = 10^{-3}\text{m}^3$ ) のとき  
 $pv = nRT$   $R$ : 気体定数  $= 8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$   
 $= 8.3 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol}) = 8.3 \text{ J} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

- (3) 気体の分子量の求め方 ① 気体の温度、圧力、体積、質量  $w[\text{g}]$  を測定  $\rightarrow$  気体の状態方程式  $pv = \frac{w}{M}RT$  に代入  $\rightarrow$  分子量  $M = \frac{wRT}{pv}$   
 ②  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  で  $22.4 \text{ L} (= 0.0224 \text{ m}^3)$  の質量を求める  $= M[\text{g/mol}]$   
 ③ 気体の比重  $s =$  分子量の比 ( $M_A/M_B$ ) より  $M_A = M_B(\text{既知}) \times s$

## 2 ドルトンの分圧の法則

- (1) 分圧の法則 「混合気体の全圧は、成分気体の分圧の和に等しい。」

$$p(\text{全圧}) = p_A + p_B + p_C + \dots \text{ (分圧の和)}$$

注 分圧 成分気体が単独で混合気体と同体積を占めるときの圧力。

- (2) 分圧の関係 ① 分圧の比 = 物質量の比 = 分子数の比 = 体積の比

$$p_A : p_B = n_A : n_B$$

② 分圧 = 全圧  $\times$  モル分率  $p_A = p \times \frac{n_A}{n_A + n_B}$

## 3 理想気体と実在気体

理想気体	実在気体
分子自身の体積は 0 である	分子には固有の大きさがある
分子間力は働かない	分子間には分子間力が働く
気体の状態方程式に厳密に従う	高温・低圧では理想気体に近い
0K まで気体の状態である	0K になる前に、液体・固体になる

リードB

導入問題

- 27 $^\circ\text{C}$  は何 K か。350 K は何  $^\circ\text{C}$  か。
- 次の文の(a), (b)に適当な語句を入れよ。  
一定量の気体の体積は ( a ) に比例し, ( b ) に反比例する。  
この法則をボイル・シャルルの法則という。
- 27 $^\circ\text{C}$ ,  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 3L の酸素は, 77 $^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で何 L か。
- メタン  $\text{CH}_4$  4.0g の体積は, 127 $^\circ\text{C}$ ,  $8.3 \times 10^4 \text{ Pa}$  で何 L か。  
 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$
- 酸素 2 mol と窒素 3 mol の混合気体の圧力が  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき, 酸素の分圧はいくらか。
- 気体の状態方程式に厳密に従う仮想気体を何というか。

答

- 300 K, 77 $^\circ\text{C}$
- (a) 絶対温度  
(b) 圧力
- $\frac{2.0 \times 10^5 \times 3}{273 + 27} = \frac{1.0 \times 10^5 \times x}{273 + 77}$   
 $x = 7(\text{L})$
- $8.3 \times 10^4 \times x = (4.0/16) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 127)$   
 $x = 10(\text{L})$
- $1.0 \times 10^5 \times 2 / (2 + 3) = 4.0 \times 10^4 (\text{Pa})$
- 理想気体

### 例題 5 (気体の圧力・温度と体積) [→44, 45, 65]

27 $^\circ\text{C}$ ,  $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 1.5L の体積を占める気体がある。この気体を 7 $^\circ\text{C}$  で、容積 7.0L の容器に入れると、圧力は何 Pa になるか。

考え方 気体の温度・圧力・体積の関係の問題は、ボイル・シャルルの法則を利用する。  
温度の単位は絶対温度 K, 体積・圧力の単位は両辺で同じにする。

$$\left. \begin{array}{l} \text{圧力 } p \rightarrow p' \\ \text{体積 } v \rightarrow v' \\ \text{温度 } T \rightarrow T' \end{array} \right\} \text{ のとき } \frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$$

補足 単位の換算  $t[^\circ\text{C}] = (273 + t)[\text{K}]$ ,  $1\text{m}^3 = 1000\text{L} = 1 \times 10^6\text{mL}$

解答 圧力が  $x[\text{Pa}]$  になるとすると、ボイル・シャルルの法則  $\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$  より  $\frac{1.2 \times 10^5 \times 1.5}{273 + 27} = \frac{x \times 7.0}{273 + 7}$   
 $x = 2.4 \times 10^4 (\text{Pa})$  答

### 例題 6 (気体の状態方程式) [→47, 48, 49, 63]

27 $^\circ\text{C}$ ,  $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 1.66 L の体積を占める気体がある。この気体の質量は 3.5g であった。この気体の分子量を求めよ。気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$

考え方 気体の温度・圧力・体積のほかに 物質量・質量・分子量 などの関係している場合は、気体の状態方程式  $pv = nRT$  を利用する。

$$\frac{pv = nRT}{\text{Pa L mol K} \leftarrow \text{単位に注意}} \quad \text{Pa m}^3 \text{ mol K}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{気体のモル質量 } M[\text{g/mol}] \\ \text{質量 } w[\text{g}] \end{array} \right\} \text{ のとき } n = \frac{w}{M} \text{ よって気体の状態方程式は } pv = \frac{w}{M}RT$$

この関係は、気体の分子量の測定に利用される。

解答  $pv = \frac{w}{M}RT$  より  $1.2 \times 10^5 (\text{Pa}) \times 1.66 (\text{L}) = \frac{3.5 (\text{g})}{M} \times 8.3 \times 10^3 \left( \frac{\text{L} \cdot \text{Pa}}{\text{K} \cdot \text{mol}} \right) \times (273 + 27) (\text{K})$   
 $M = 44 (\text{g/mol})$  分子量は 44 答

化学 II

例題 7 (水蒸気の圧力) →54, 67

60°C, 90°C における飽和水蒸気圧をそれぞれ  $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ ,  $7.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  として、次の問いに答えよ。気体定数  $R$  は  $8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$  とする。

- 容積 10 L の容器を真空にしたのち水 3.6 g を入れ、容器内の温度を 90°C に保ったとき、容器内の圧力は何 Pa になるか。
- (1) の容器を 60°C に冷却したとき、何 g の水が液体になっているか。

【考え方】 ① 温度、圧力、体積のほかには物質量が関係しているから、気体の状態方程式

$$pv = nRT = \frac{w}{M} RT \text{ を用いる。}$$

② 液体を蒸発させるとき、蒸気の圧力はそのときの温度の飽和蒸気圧を超えない。

【解答】 (1) 水がすべて気体になったときの

圧力は  $pv = (w/M)RT$  より

$$p \times 10 = (3.6/18) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 90)$$

$$p = 6.0 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

この値は 90°C の飽和水蒸気圧より小さいから、水蒸気の圧力は  $6.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  圏

(2) 水がすべて気体になったときの圧力は

$$p' \times 10 = (3.6/18) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 60)$$

$$p' = 5.5 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

この値は 60°C の飽和水蒸気圧より大きいから、水蒸気の圧力は  $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。気体の水は  $pv = nRT$  より

$$2.0 \times 10^4 \times 10 = n \times 8.3 \times 10^3 \times 333$$

$$n = 0.0724 \text{ (mol)}$$

よって、液体の水は

$$3.6 - 18 \times 0.0724 = 2.3 \text{ g 圏}$$

例題 8 (気体の全圧と分圧) →55, 56

$2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の酸素の入った 3.0 L の容器と、同じ温度の  $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  の窒素の入った 2.0 L の容器をつないで同じ温度に保ったときの酸素の分圧と全圧を求めよ。

【考え方】 ① 酸素だけが両方の容器に拡散したときに示す圧力が酸素の分圧、窒素だけが両方の容器に拡散したときに示す圧力が窒素の分圧 ② 全圧 = 分圧の和

【解答】 ボイルの法則  $pv = p'v'$  より

酸素について

$$2.0 \times 10^5 \times 3.0 = p_1 \times (3.0 + 2.0)$$

$$\text{酸素の分圧 } p_1 = 1.2 \times 10^5 \text{ (Pa) 圏}$$

窒素について

$$1.5 \times 10^5 \times 2.0 = p_2 \times (3.0 + 2.0)$$

$$\text{窒素の分圧 } p_2 = 6.0 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$$\text{全圧} = p_1 + p_2 = 1.2 \times 10^5 + 6.0 \times 10^4$$

$$= 1.8 \times 10^5 \text{ (Pa) 圏}$$

例題 9 (理想気体と実在気体) →61, 70

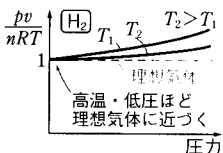
理想気体では、気体の状態方程式の関係が厳密に成り立つが、実在気体では厳密には成り立たない。実在気体の性質が理想気体に近づくのは、次のどの条件の場合か。

(ア) 低温・低圧 (イ) 低温・高圧 (ウ) 高温・低圧 (エ) 高温・高圧

【考え方】 理想気体は、分子自身の体積を 0、分子間力も 0 と仮定した気体。実在気体は分子自身に体積があり、分子間力も働く。それらの影響が小さくなる条件を考える。

【解答】 ① 高温ほど分子運動が激しく、分子間力の影響は小さい。

② 低圧ほど分子間が広く、分子の体積の影響が小さい。 圏 ウ

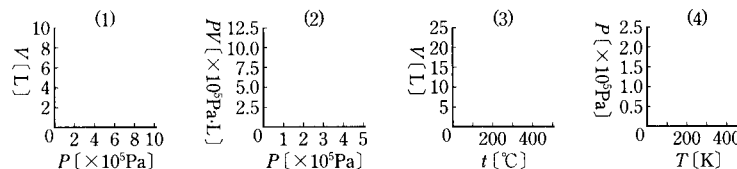


U-10C 学習問題

(原子量 H=1.0, C=12, N=14, O=16, Mg=24  
気体定数  $R=8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ , アボガドロ定数  $N_A=6.0 \times 10^{23} / \text{mol}$ )

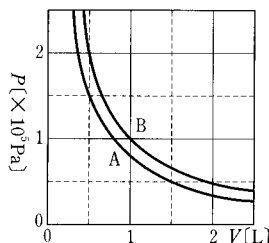
44. 気圧の圧力・温度・体積 次の値を求めよ。
- 27°C,  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 3.0 L の気体を、温度を変えないで  $4.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  にすると、体積は何 L になるか。
  - 27°C,  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 3.0 L の気体を、圧力を変えないで 6.0 L にするには、温度を何°C にすればよいか。
  - 27°C,  $1.5 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 3.0 L の気体を、体積を変えないで 127°C にすると、圧力は何 Pa になるか。
  - 27°C,  $2.02 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 3.0 L の気体の、標準状態(0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ )での体積は何 L か。
  - 21°C,  $9.6 \times 10^4 \text{ Pa}$  で 3.5 L の気体を、63°C,  $1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  にすると体積は何 L になるか。

45. 気体の体積 0°C,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で 10 L の気体について次の関係をグラフで表せ。
- 温度を 0°C で一定に保ったときの圧力  $P$  と体積  $V$  との関係
  - 温度を 0°C で一定に保ったときの圧力  $P$  と圧力と体積の積  $PV$  との関係
  - 圧力を  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  で一定に保ったときの温度  $t$  [°C] と体積  $V$  との関係
  - 体積を 10 L で一定に保ったときの絶対温度  $T$  [K] と圧力  $P$  との関係



46. 気球の体積 気球が気温 17°C, 大気圧  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の地表から気温 -41°C, 大気圧  $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$  の高度に上昇すると、気球の体積は何倍になるか。ただし、気球は自由に膨張できるものとする。
47. 気体の状態方程式 7°C,  $1.4 \times 10^5 \text{ Pa}$  で体積が 4.15 L の気体がある。次の(1)~(3)の値をそれぞれ気体の状態方程式を用いて求めよ。
- この気体の物質量
  - この気体中の分子の数
  - この気体の質量が 8.0 g であるとしたときの気体の分子量
48. 気体の分子量 空気を抜いた 4.15 L の容器に、揮発性の液体 11.1 g を入れて密封し、57°C で液体を完全に蒸発させたところ、 $9.9 \times 10^4 \text{ Pa}$  の圧力を示した。この物質の分子量を求めよ。

49. 気体の体積と圧力 右のグラフは気体の体積  $V$  と圧力  $P$  の関係を表している。



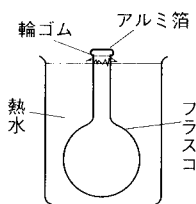
- (1) 曲線 A, B が同一質量の同一気体の場合、温度の高いのは A, B どちらか。
- (2) 曲線 A, B が同一質量、同一温度における別々の気体を表す場合、A の気体の分子量を 28 とすると、B の気体の分子量はいくらか。

50. 気体の分子量 次の気体の分子量を求めよ。

- (1) 標準状態での密度が  $2.5 \text{ g/L}$  の気体。
- (2)  $17^\circ\text{C}$ ,  $1.16 \times 10^5 \text{ Pa}$  において  $4.15 \text{ L}$  の体積の質量が  $7.6 \text{ g}$  である気体。
- (3) 酸素  $\text{O}_2$  に対する比重が  $0.53$  である気体。
- (4)  $27^\circ\text{C}$ ,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  において密度が  $1.3 \text{ g/L}$  である気体。

\*51. 分子量の測定 ある蒸発しやすい液体の分子量を測定するために、下記の実験を行った。この実験の結果より、液体の分子量を有効数字 2 桁まで求めよ。

- ① 図のアルミ箔、フラスコ、輪ゴムの質量をはかると  $237.6 \text{ g}$  であった。
- ② フラスコに  $5 \text{ mL}$  の液体を入れた。
- ③ 図のようにフラスコの口をアルミ箔と輪ゴムを用いてふたをし、針で小さな穴を開け、熱水中に深く浸した。
- ④ 液体が全部蒸発したことを確かめ、熱水の温度をはかると  $93^\circ\text{C}$  であった。
- ⑤ フラスコを取り出し、放冷したのち外側の水をよくふきとり質量をはかると、 $240.1 \text{ g}$  であった。
- ⑥ フラスコに水を満たし、その容量をはかると  $1.22 \text{ L}$  であった。
- ⑦ 実験時の大気圧は  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  であった。



\*52. 気体の比較 下の(ア)~(イ)の気体について答えよ。

- (1) 体積の大きい順に並べよ。
  - (2) 密度の大きい順に並べよ。
- (ア)  $0^\circ\text{C}$ ,  $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の水素  $\text{H}_2$   $3.0 \text{ g}$     (イ)  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の二酸化炭素  $\text{CO}_2$   $22 \text{ g}$   
 (ウ)  $0^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の酸素  $\text{O}_2$   $20 \text{ g}$     (エ)  $273^\circ\text{C}$ ,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のエタン  $\text{C}_2\text{H}_6$   $10 \text{ g}$

53. 気体の質量 空気中に実際に含まれている水蒸気の圧力と、その温度における水の飽和蒸気圧との比を百分率で表したものを相対湿度という。いま縦  $4.15 \text{ m}$ 、横  $3.0 \text{ m}$ 、高さ  $2.6 \text{ m}$  の部屋の湿度が  $27^\circ\text{C}$  で  $50\%$  であったとき、この部屋の中にある水の質量は何  $\text{g}$  か。ただし、 $27^\circ\text{C}$  の水の飽和蒸気圧は  $3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$  である。

\*54. 水の蒸気圧 真空にした容積  $1.0 \text{ L}$  の容器に水  $0.18 \text{ g}$  を入れて、温度を  $60^\circ\text{C}$  および  $80^\circ\text{C}$  に保ったとき、容器内の圧力はそれぞれ何  $\text{Pa}$  になるか。ただし、 $60^\circ\text{C}$  および  $80^\circ\text{C}$  における飽和水蒸気圧をそれぞれ  $2.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $4.7 \times 10^4 \text{ Pa}$  とする。

\*55. 混合気体の全圧と分圧 同じ温度を保って、 $3.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $250 \text{ mL}$  の気体 A と、 $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 、 $150 \text{ mL}$  の気体 B を容積  $500 \text{ mL}$  の容器に入れた。混合気体の全圧と気体 A, B の分圧を求めよ。

\*56. 分圧 一定の温度で、メタン  $\text{CH}_4$   $9.6 \text{ g}$  と一酸化炭素  $\text{CO}$   $5.6 \text{ g}$  の混合気体の圧力が  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のとき、メタンの分圧は何  $\text{Pa}$  か。

\*57. 水上捕集した気体 過酸化水素水に触媒を加え、発生した酸素を水上置換法で捕集したところ、その体積は圧力  $1.02 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度  $24^\circ\text{C}$  で  $0.84 \text{ L}$  であった。

- (1)  $24^\circ\text{C}$  の水蒸気圧を  $3.0 \times 10^3 \text{ Pa}$  とすると、捕集した酸素の分圧は何  $\text{Pa}$  か。
- (2) 捕集した酸素を乾燥すると、標準状態での体積は何  $\text{L}$  か。
- (3) 捕集した酸素の質量は何  $\text{g}$  か。

\*58. 混合気体の組成 窒素  $\text{N}_2$  と二酸化炭素  $\text{CO}_2$  の混合気体がある。この混合気体の密度は、同温・同圧の酸素の  $1.2$  倍である。

- (1) この混合気体のみかけの分子量はいくらか。
- (2) 混合気体中の二酸化炭素は体積で何%か。

\*59. 燃焼後の気体の圧力 ある温度の  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の一酸化炭素  $2.0 \text{ L}$  と、同じ温度の  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の酸素  $3.0 \text{ L}$  を容積  $5.0 \text{ L}$  の容器に入れて点火し、燃焼させた。燃焼後の気体の圧力は、もとの温度で何  $\text{Pa}$  になるか。

\*60. 反応後の圧力 マグネシウム  $2.4 \text{ g}$  と標準状態 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) の酸素  $4.0 \text{ L}$  を容積  $5.0 \text{ L}$  の容器に入れて点火し、燃焼させた。固体の体積を無視すると、燃焼後の気体の圧力は  $0^\circ\text{C}$  で何  $\text{Pa}$  か。

\*61. 理想気体と実在気体 次の記述について、理想気体だけに該当する性質ならば a, 実在気体だけに該当する性質ならば b, 理想気体と実在気体のいずれにも該当する性質ならば c と答えよ。

- (1) 気体分子には、固有の大きさがある。
- (2) 気体分子間には、分子間力が働かない。
- (3) 冷却または圧縮すると、液体または固体になる。
- (4) 一定温度では、圧力と体積は完全に反比例する。
- (5) 分子は、熱運動をしている。

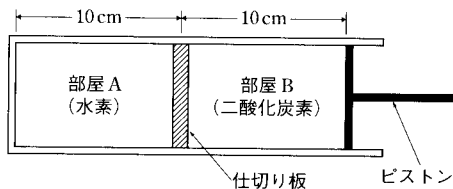
リード 応用問題

(原子量 H=1.0, C=12, O=16, 気体定数  $R=8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ ,  $0^\circ\text{C}=273\text{K}$ )

62. 気体の圧力 容積 3.00 L の容器 A と容積 1.00 L の容器 B を、体積を無視できる管でつなぎ、コックを開いた状態で  $-33^\circ\text{C}$ 、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  で窒素を入れた。この後、容器 A は  $87^\circ\text{C}$ 、B は  $27^\circ\text{C}$  に保ったとき、容器内の圧力は何 Pa になるか。

[神戸学院大]

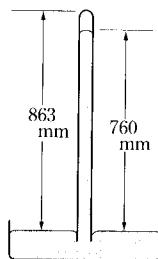
63. 気体の体積変化 右図のような、なめらかな仕切り板で2つの部屋に分けられたピストン付きの円筒容器がある。部屋 A には水素、部屋 B には二酸化炭素が入れている。ピストンはなめらかに動き、どこの位置でも固定でき、常に一定の圧力  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  がかかっている。ピストンの固定をはずし部屋 A、B の温度をともに  $27^\circ\text{C}$  にしたとき、仕切り板とピストンは図のように部屋 A と B の長さがともに 10 cm になる位置で停止した。



- (1) ピストンを図の位置で固定してから、部屋 A と B の温度をそれぞれ  $87^\circ\text{C}$ 、 $27^\circ\text{C}$  にした。このとき、仕切り板は図の位置から左右どちらに何 cm 移動して停止するか。
- (2) (1)の実験操作に続けて、部屋 A と B の温度をそれぞれ  $87^\circ\text{C}$  と  $27^\circ\text{C}$  に保ったままでピストンの固定をはずした。このとき、仕切り板ははじめの図の位置からみて左右どちらに何 cm の位置で停止するか。

[大阪市大]

64. 蒸気圧と分子量 大気圧  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 $20^\circ\text{C}$  の下で、一端を閉じた断面積  $10.0 \text{ cm}^2$  の円柱形のガラス管に水銀を満ちし、水銀を入れた容器中に倒立させたとき、水銀柱の高さは容器の水銀面から  $760 \text{ mm}$  であった(右図)。次にガラス管の下から  $0.225 \text{ g}$  の液体化合物 A を管内に注入し放置したところ A はすべて蒸発し、水銀柱の高さは  $570 \text{ mm}$  になった。この間、水銀面からガラス管の先端までの高さは常に  $863 \text{ mm}$  に保たれていた。



- (1) 化合物 A の分子量を小数第 1 位まで求めよ。
- (2) 管内に注入する化合物 A の量を、ある量  $x[\text{g}]$  より増やすと、水銀柱の高さは  $528 \text{ mm}$  で一定になった。化合物 A の蒸気圧 (Pa) と  $x$  の値を求めよ。

[撰南大]

65. 水上捕集時の圧力 水に溶けないある気体を、温度  $27^\circ\text{C}$ 、圧力  $P[\text{Pa}]$  のもとで、水上置換により捕集した。この気体を体積一定のまま  $0^\circ\text{C}$  に冷却すると、水蒸気の一部が液化し、容器内の圧力は  $9.13 \times 10^4 \text{ Pa}$  となった。飽和水蒸気圧は  $0^\circ\text{C}$  で  $610 \text{ Pa}$ 、 $27^\circ\text{C}$  で  $3570 \text{ Pa}$  として、 $P$  の値を求めよ。

[順天堂大]

66. 分子量の測定  $27^\circ\text{C}$ 、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  の空気の満ちた  $1.00 \text{ L}$  の密閉容器に空気と反応しない液体試料  $1.00 \text{ g}$  を入れ、 $87^\circ\text{C}$  に加熱したところ、液体は完全に蒸発し、容器内の圧力は  $5.08 \times 10^4 \text{ Pa}$  高くなった。液体試料の分子量はいくらか。

[日本大]

67. 水蒸気圧 体積  $0.83 \text{ L}$  の容器に水  $0.18 \text{ g}$  を注入し、温度を  $30^\circ\text{C}$  に保つと、水と水蒸気との平衡状態に達した。この容器内の温度を徐々に  $100^\circ\text{C}$  まで上げたところ、容器内の圧力がしだいに高くなった。右の水の蒸気圧表を用いて、次の問いに答えよ。

温度 ( $^\circ\text{C}$ )	蒸気圧 ( $\times 10^4 \text{ Pa}$ )
50	1.2
60	2.0
70	3.1
80	4.7
90	7.0

- (1)  $50^\circ\text{C}$  および  $100^\circ\text{C}$  での容器内の圧力は何 Pa か。
- (2) 温度が  $50^\circ\text{C}$  から  $100^\circ\text{C}$  に上がるときの圧力変化を表すグラフを記せ。作図に用いたすべての点を黒点で明示せよ。
- (3) 容器内の水は何  $^\circ\text{C}$  ですべて気体になるか。その温度をグラフから読み取り、整数値で答えよ。

[広島大]

68. 燃焼後の気体の圧力 混合気体と燃焼後の気体について問いに答えよ。ただし、答えはすべて有効数字 2 桁で表せ。

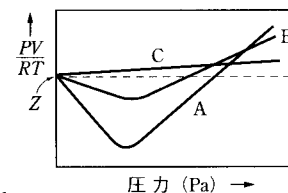
- (1) メタン  $0.032 \text{ g}$ 、酸素  $0.16 \text{ g}$  を容積  $1.0 \text{ L}$  の容器に入れて  $27^\circ\text{C}$  に保った。このとき混合気体の全圧は何 Pa か。
- (2) この混合気体に点火して完全燃焼したのち  $27^\circ\text{C}$  に保った。このとき水のうち何 % が液体になっているか。  $27^\circ\text{C}$  の水の飽和蒸気圧は  $3570 \text{ Pa}$  である。
- (3) (2)のとき、容器内の圧力は何 Pa か。

[北海道大]

69. 気体溶解後の体積 ピストン付き容器に気体 A を  $0.20 \text{ mol}$  入れ、 $27^\circ\text{C}$ 、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  に保った後、液体 B を  $0.50 \text{ mol}$  加えて  $27^\circ\text{C}$ 、 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$  の条件下でよく振り混ぜた。十分時間が経ったとき、 $0.080 \text{ mol}$  の気体 A が液体 B に溶けていた。このとき気体部分の体積は、B を加える前と比べて何 % 減少したか。整数値で答えよ。ただし、A と B は反応せず、 $27^\circ\text{C}$  における B の飽和蒸気圧は  $2.5 \times 10^4 \text{ Pa}$  とする。

[自治医大]

70. 理想気体と実在気体 右図はメタン  $1 \text{ mol}$  の体積と圧力を、それぞれ異なる温度で測定したものである。次の記述のうち誤りのものを選べ。



- (ア) 圧力が低いほど、分子自身の体積が全気体の体積に対して無視できなくなる。
- (イ) 温度が低いほど、分子間の相互作用の影響が大きくなる。
- (ウ)  $1 \text{ mol}$  の気体について、Z の値は気体の種類によらず一定である。
- (エ) 測定温度は A および B よりも C の方が高い。
- (オ) 点線は理想気体の場合である。

[神戸薬大]

液体、気体の状態が変わらない。曲線上では曲線の両側にある2つの状態が安定に共存する。

(ア)、(イ)、(ウ)の状態は、b点以上の一定圧力で温度を上げていくと、固体→液体→気体のように変化することから、(ア)…固体 (イ)…液体 (ウ)…気体 であるとわかる。

【注】 b点では固体、液体、気体の3つの状態が同時に安定に存在することができ、三重重点という。水でのb点の温度、圧力は0.010°C、610Paである。

なお水では、bc曲線はわずかに左上がりになっているが、多くの物質では右上がりの曲線である。

bc曲線が左上がりということは圧力が高くなると融点下がることを表しており、氷の方が水よりも密度が小さい(同質量では氷の方が水よりも体積が大きい)ことと関連している。

(3) 蒸気圧曲線は、液体と気体が共存する点を結んだ曲線であるから、曲線bdである。なお、曲線abは昇華曲線、曲線bcは融解曲線という。

(4) 熱を加えて物質の温度が上昇したとき、熱量と温度変化の関係は  
 熱量(J) = 質量(g) × 比熱(J/(g·K)) × 温度変化(K)

で表される。よって

① A→Bの変化に必要な熱量  $Q_1$  [J] は  
 $Q_1 = 27 \times 2.0 \times (0 - (-20)) = 1080$  (J)

② C→Dの変化に必要な熱量  $Q_2$  [J] は  
 $Q_2 = 27 \times 4.2 \times (100 - 0) = 11340$  (J)

③ E→Fの変化に必要な熱量  $Q_3$  [J] は  
 $Q_3 = 27 \times 2.1 \times (110 - 100) = 567$  (J)

状態変化のときの必要な熱量は、融解熱、蒸発熱の値より求める。

④ B→Cの変化に必要な熱量  $Q_4$  [J] は  
 $6.0 \times 10^3$  (J/mol)  $\times \frac{27$  (g)}{18 (g/mol)  
 = 9000 (J)

⑤ D→Eの変化に必要な熱量  $Q_5$  [J] は  
 $41 \times 10^3 \times \frac{27}{18} = 61500$  (J)

(a) 加熱時間を  $t$  秒とすると、加えた熱量は  
 $\frac{5.0 \times 10^3}{60} t$  [J] となるから

$\frac{5.0 \times 10^3}{60} \times t = 11340$   
 $t = 1.4 \times 10^2$  (秒)

(b) A→Fの変化に必要な全熱量  $Q$  [J] は  
 $Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$   
 $= 8.35 \times 10^4$  (J)  
 $\frac{5.0 \times 10^3}{60} \times t = 8.35 \times 10^4$   
 $t = 1.0 \times 10^3$  (秒)

【補足】 A→Fの変化の各段階ごとの必要時間を求めると

①  $\frac{5.0 \times 10^3}{60} t_1 = 1080$  より  $t_1 = 13$  (秒)

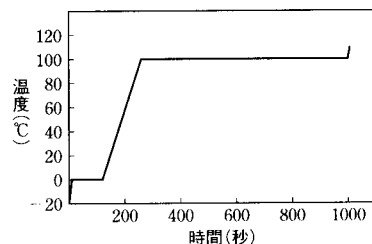
② (a)と同じで  $t_2 = 1.4 \times 10^2$  (秒)

③  $\frac{5.0 \times 10^3}{60} t_3 = 567$   $t_3 = 6.8$  (秒)

④  $\frac{5.0 \times 10^3}{60} t_4 = 9000$   $t_4 = 1.1 \times 10^2$  (秒)

⑤  $\frac{5.0 \times 10^3}{60} t_5 = 61500$   $t_5 = 7.4 \times 10^2$  (秒)

これをもとに時間-温度変化の図をかくと次のようになる。



これより状態変化、特に、蒸発には多くのエネルギーが必要であることがわかる。

42. ウ, エ

【解法】 解法の指針……………

ある物質の温度、圧力を示す点がある物質の蒸気圧曲線より下にあるときは物質は気体、上にあるときは液体である。一定圧力の下で気体を冷却し、蒸気圧曲線との交点に達すると液体が生じ始め、温度がさらに下がると気体の圧力は蒸気圧曲線にそって下がり液体の量が増す。

同体積の気体2種類を混合したとき、全体の圧力が  $p$  [Pa] とすると、成分気体それぞれの圧力は  $p/2$  [Pa] である。

【解説】 (ア) 沸点は蒸気圧がそのときの外圧(本問では  $1.0 \times 10^5$  Pa)になる温度で、Aは100°C、Bは78°C、Cは35°Cである。

(イ) 蒸気圧(飽和蒸気圧)は気液平衡になっているときの蒸気の圧力であるから、蒸発しやすい物質ほど蒸気圧は大きい。

(ウ) 20°Cでの蒸気圧はAでは約  $3 \times 10^3$  Pa、Bでは約  $7 \times 10^3$  Pa、Cでは約  $6.0 \times 10^4$  Paであり、いずれも  $8.0 \times 10^4$  Paより小さい。したがって  $8.0 \times 10^4$  PaではA、B、Cとも液体として存在する。

(エ) Bの蒸気圧が  $4.0 \times 10^4$  Paになる温度を求めると、約57°Cであるから、 $4.0 \times 10^4$  PaでのBの沸点は約57°Cである。

(オ) BとCは同体積ずつ含まれているから、その圧力はそれぞれ  $5.0 \times 10^4$  Pa。一定の圧力の下で容器を冷却し、蒸気圧が  $5.0 \times 10^4$  Paの温度になると液体が生じ始めるから、その温度はBでは約63°C、Cでは約16°Cである。(厳密には、次章の気体の分圧の法則を学習してからの問題となる。)

43. (1) 水銀の飽和蒸気圧が極めて低いから。  
 (2) 気液平衡 (3)  $8.0 \times 10^3$  Pa

【解法】 解法の指針……………

エタノールを加えると水銀柱が下がるのは、エタノールの蒸気の圧力のためであるから、水銀柱の下がった分の圧力をPa単位に換算すれば蒸気圧が求められる。

【解説】 (1) 水銀柱上部の空間には水銀が蒸発しているがその量は少なく、25°Cで  $0.25$  Paであるので、ふつうの実験では水銀柱上部の空間には何も含まれていない(真空)と考えてよい。

(2) エタノールの液体が残っているの、液体はもうこれ以上蒸発できない状態になっている。

(3) 大気圧が  $1.01 \times 10^5$  Paのとき、その圧力で水銀柱が76.0cmの高さに押し上げられているので、高さ76.0cmの水銀柱の重力による圧力が  $1.01 \times 10^5$  Paにあたることになる。エタノールの蒸発により水銀柱が6.0cm下がったので、高さ6.0cmの水銀柱の重力による圧力をPa単位に換算すると、それがエタノールの飽和蒸気圧になるから  
 $1.01 \times 10^5 \times \frac{6.0}{76.0} = 8.0 \times 10^3$  (Pa)

3. 気体

44. (1) 1.5 L (2) 327°C (3)  $2.0 \times 10^5$  Pa  
 (4) 5.5 L (5) 3.2 L

【解法】 解法の指針……………

一定量の気体の温度・圧力・体積の間の問題では、すべて、ボイル・シャルルの法則

$\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$  の公式を用いればよい。

つまり、温度一定の場合(ボイルの法則)は  $T = T'$  とすればよいし、圧力一定の場合(シャルルの法則)は、 $p = p'$  とすればよく、すべてボイル・シャルルの法則の式1つで計算できる。

このとき、圧力・体積の単位は、<sup>1,2,3</sup>の左右で等しければ何をいってもよいが、温度は必ず絶対温度を用いることに注意する。

【解説】 (1)  $T = T'$ ,  $pv = p'v'$  (ボイルの法則)より

$2.0 \times 10^5 \times 3.0 = 4.0 \times 10^5 \times x$   $x = 1.5$  (L)

(2)  $p = p'$ ,  $\frac{v}{T} = \frac{v'}{T'}$  (シャルルの法則)より

$\frac{3.0}{273+27} = \frac{6.0}{273+y}$   $y = 327$  (°C)

(3)  $v = v'$ ,  $\frac{p}{T} = \frac{p'}{T'}$  より

$\frac{1.5 \times 10^5}{273+27} = \frac{z}{273+127}$   $z = 2.0 \times 10^5$  (Pa)

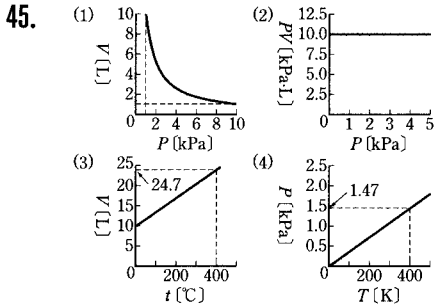
(4)  $\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$  より

$\frac{2.02 \times 10^5 \times 3.0}{273+27} = \frac{1.01 \times 10^5 \times v}{273}$   $v = 5.5$  (L)

(5)  $\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$  より

$\frac{9.6 \times 10^4 \times 3.5}{273+21} = \frac{1.2 \times 10^5 \times v}{273+63}$   $v = 3.2$  (L)

$\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$  (温度は絶対温度)



**解法の指針** 一定量の気体の温度、圧力、体積間の関係は、ボイル・シャルルの法則を用いる。温度一定では  $T=T'$ 、圧力一定では  $P=P'$ 、体積一定では  $V=V'$  であるから、それぞれ、 $T$ 、 $P$ 、 $V$  を消去する。

- 解説** (1)  $PV=P'V'$  より  $PV=1.0 \times 10^5 \times 10$   
 $V = \frac{10 \times 10^5}{P}$  [L]  
 (2)  $PV=P'V'$  より  
 $PV=10 \times 10^5$  (Pa·L)  
 ( $PV$  の値は、圧力によらず一定)  
 (3)  $\frac{V}{T} = \frac{V'}{T'}$  より  $\frac{10}{273} = \frac{V}{273+t}$   
 $V = \frac{10}{273}t + 10$  [L]  
 $t=0$  のとき  $V=10$   
 $t=273$  のとき  $V=20$   
 $t=400$  のとき  $V=24.7$  (L)  
 (4)  $\frac{P}{T} = \frac{P'}{T'}$  より  $\frac{1}{273} = \frac{P}{273+T}$   
 $T=0$  のとき  $P=0 \times 10^5$  (Pa)  
 $T=400$  のとき  $P=1.47 \times 10^5$  (Pa)

46. 3.2 倍

**解法の指針** 一定量の気体の温度、圧力、体積の関係であるから、ボイル・シャルルの法則を用いる。このとき、 $T$  の単位は絶対温度でなくてはならないが、 $p$ 、 $v$  の単位は両辺が同じならばどれを用いてもよい。

**解説** 地表での気球の体積  $v$  [L] が、高空で  $n$  倍の  $nv$  [L] になったとすると、 $\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$  より  
 $\frac{1.0 \times 10^5 \times v}{273+17} = \frac{2.5 \times 10^4 \times nv}{273-41}$   $n=3.2$  (倍)

47. (1) 0.25 mol (2)  $1.5 \times 10^{23}$  個 (3) 32

**解法の指針** 気体の温度、圧力、体積のほかに、物質質量  $n$  [mol]、質量  $w$  [g]、モル質量  $M$  [g/mol] (分子量  $M$ )、分子数  $a$  などが関係しているときは、気体の状態方程式を用いる。  
 $pv=nRT$  を適用するときは、 $p$  は Pa、 $v$  は L または  $m^3$ 、 $n$  は mol、 $T$  は K の単位を用いる。  
 $R$  は気体定数で  $8.3 \times 10^8$  L·Pa/(K·mol) または  $8.3 m^3 \cdot Pa / (K \cdot mol)$  である。  
 また、モル質量  $M$  [g/mol] の気体  $w$  [g] の物質質量  $n$  [mol] は、 $n = \frac{w}{M}$  であり、分子  $a$  [個] の物質質量は、アボガドロ定数を  $N_A$  [mol<sup>-1</sup>] とすると、 $n = \frac{a}{N_A}$  であるから、 $n$  の代わりにこれらの値を入れた式も使われる。

- 解説** (1) 気体の状態方程式  $pv=nRT$  より  
 $1.4 \times 10^5$  (Pa)  $\times$   $4.15$  (L)  
 $= n \times 8.3 \times 10^8$  (L·Pa/(K·mol))  $\times$  (273+7) (K)  
 $n=0.25$  (mol)  
 (2) 1 mol の分子の数は  $6.0 \times 10^{23}$  個であるから、 $pv = \frac{a}{N_A} RT$  より  
 $1.4 \times 10^5$  (Pa)  $\times$   $4.15$  (L) =  $\frac{a}{6.0 \times 10^{23}}$  (mol<sup>-1</sup>)  
 $\times 8.3 \times 10^8$  (L·Pa/(K·mol))  $\times$  (273+7) (K)  
 $a=1.5 \times 10^{23}$  (個)  
 (3) 1 mol の質量 (モル質量) は分子量  $\cdot$  g/mol ( $M$  [g/mol]) であるから、 $pv = \frac{w}{M} RT$  より  
 $1.4 \times 10^5$  (Pa)  $\times$   $4.15$  (L)  
 $= \frac{8.0$  (g)}{ $M$  (g/mol)}  $\times 8.3 \times 10^8$  (L·Pa/(K·mol))  
 $\times$  (273+7) (K)  
 $M=32$  (g/mol)、分子量は 32

$$pv = nRT = \frac{w}{M} RT = \frac{a}{N_A} RT$$

48. 74

**解法の指針** 温度、圧力、体積のほかに質量、分子量が関係しているから、 $pv = \frac{w}{M} RT$  の式を用いる。

**解説**  $pv = \frac{w}{M} RT$  より

$$9.9 \times 10^4$$
 (Pa)  $\times$   $4.15$  (L) =  $\frac{11.1$  (g)}{ $M$  (g/mol)}  
 $\times 8.3 \times 10^8$  (L·Pa/(K·mol))  $\times$  (273+57) (K)  
 $M=74$  (g/mol) 分子量は 74

49. (1) B (2) 21

**解法の指針** 同一条件をもつ 2 種類の気体について、ある量を比較するには、気体の状態方程式に数値を代入し、共通の値 (文字) を消去する。

**解説** (1)  $pv = \frac{w}{M} RT$  において A、B の  $M$  と  $w$  が同じであるから、体積 1 L のとき  
 $p_A \times 1 = \frac{w}{M} RT_A$   
 $p_B \times 1 = \frac{w}{M} RT_B$   
 グラフより  $p_A < p_B$  であるから  $T_A < T_B$   
 (2) 圧力  $0.5 \times 10^5$  Pa のとき、グラフより  $v_A = 1.5$  L、 $v_B = 2.0$  L、 $pv = \frac{w}{M} RT$  において、A、B の  $w$ 、 $T$  が同じであるから

$$0.5 \times 10^5 \times 1.5 = \frac{w}{28} RT \quad \dots\dots \textcircled{1}$$

$$0.5 \times 10^5 \times 2.0 = \frac{w}{M_B} RT \quad \dots\dots \textcircled{2}$$

$$\frac{\textcircled{1}}{\textcircled{2}} \text{ より } \frac{1.5}{2.0} = \frac{M_B}{28} \quad M_B=21$$

50. (1) 56 (2) 38 (3) 17 (4) 32

**解法の指針** 気体の分子量の求め方は  
 ① 標準状態の密度  $d$  [g/L]  $\rightarrow 22.4d$   
 ②  $T$  [K]、 $p$  [Pa]、 $v$  [L]、 $w$  [g] のとき  
 $M = \frac{wRT}{pv}$   
 $R$  (気体定数) =  $8.3 \times 10^8$  L·Pa/(K·mol)  
 ③ 気体の比重  $s \rightarrow M_A = M_B$  (既知)  $\times s$

- 解説** (1) 標準状態で気体 1 mol の体積は 22.4 L であるから、22.4 L の質量を求めればよい。  
 $2.5$  (g/L)  $\times$   $22.4$  (L/mol) =  $56$  (g/mol)  
 (2) 気体の状態方程式  $pv=nRT$  より  
 $1.16 \times 10^5$  (Pa)  $\times$   $4.15$  (L)  
 $= \frac{7.6$  (g)}{ $M$  (g/mol)}  $\times 8.3 \times 10^8$  (L·Pa/(K·mol))  
 $\times$  (273+17) (K)  
 $M=38$   
 (3) 2 種類の気体 A、B において、A の B に対する比重  $s$

$$= \text{同温} \cdot \text{同圧の気体 } v \text{ [L] の質量の比}$$

$$= \frac{A \text{ の分子 } n \text{ 個の質量}}{B \text{ の分子 } n \text{ 個の質量}} = \frac{A \text{ の分子 } 1 \text{ 個の質量}}{B \text{ の分子 } 1 \text{ 個の質量}}$$

$$= \frac{A \text{ の分子量 } M_A}{B \text{ の分子量 } M_B}$$

B の分子量 = A の分子量  $\times$  気体 A に対する比重 より  $32 \times 0.53 = 17$

気体の比重 = 分子量の比

(4) 密度は気体 1 L の質量であるから、(2) と同様に  
 $1.01 \times 10^5 \times 1 = \frac{1.3}{M} \times 8.3 \times 10^8 \times (273+27)$   
 $M=32$

気体の分子量の求め方  
 ①  $pv = \frac{w}{M} RT$  より  $M = \frac{wRT}{pv}$   
 ② 密度  $d$  [g/L] より  $M = 22.4d$  (標準状態)  
 ③ 分子量  $M'$  の気体に対する比重  $s$  より  $M = M' \times s$

**注意** 気体の状態方程式を用いるとき、圧力は Pa、atm など、体積は L、 $m^3$  など、用いる単位によって気体定数の値が異なるので注意が必要である。

**参考** 気体定数  $R$  は、 $\frac{pv}{nT}$  の値であるから、1 mol の気体についてのある温度、圧力での体積から計算できる。  
 $0^\circ\text{C}$  (273.15 K)、 $1.01325 \times 10^5$  Pa で 1 mol の気体の体積は 22.4140 L (あるいは  $22.4140 \times 10^{-3} m^3$ ) であるから  
 $R = \frac{1.01325 \times 10^5$  (Pa)  $\times$   $22.4140$  (L/mol)}{273.15 (K)}  
 $= 8.31447 \times 10^8$  (Pa·L/(K·mol))  
 $= 8.31447$  (Pa· $m^3$ /(K·mol))

51. 62

**解法の指針** 実験の測定値から、気体の温度 (= 熱水の温度)、圧力 (= 大気圧)、体積 (= フラスコの体積)、質量 (= 蒸気が液化したときと空のときの差) を求め、気体の状態方程式  $pv = \frac{w}{M} RT$  に代入する。

**解説** 熱水中にフラスコを浸すと、液体はすべて蒸発し、空気と余分な (過剰な) 蒸気とともにアルミ箔の穴から大気中に逃げ、フラスコ内は大気圧と同じ圧力の  $93^\circ\text{C}$  の蒸気で一杯にな

る。そのフラスコを冷却すると、蒸気が凝縮して空気が入るから、初めの容器との質量の差は、93°Cで容器を満たしていた蒸気の質量になる。

すなわち、93°C,  $1.0 \times 10^5$  Pa, 1.22 L の蒸気の質量が  $240.1 - 237.6 = 2.5$  (g) であるから、 $pv = \frac{w}{M}RT$  より

$$1.0 \times 10^5 \times 1.22 = \frac{2.5}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 93)$$

$$M = 62 \text{ (g/mol)}$$

**注意** ②で入れた液体の量は、④でフラスコに満ちている蒸気よりも過剰である。これは液体が蒸発し、空気といっしょにアルミ箔の穴から外へ出るからである。

52. (1) ア>エ>ウ>イ (2) イ>ウ>エ>ア

**解法**の指針……………

このようにいくつかの気体について大きさを比較するとき、1つ1つの数値を計算するのは時間がかかって実用的でない。気体の状態方程式を変形し、(1)で体積  $v$ 、(2)では密度  $\frac{w}{v}$  を表す式を求め、共通の事項を省いて比較する。

**解説** いくつかの気体の体積、圧力、質量、密度などの大きさを比べるときは、気体の状態方程式を変形して比較する。

$$(1) \quad pv = \frac{w}{M}RT \text{ より } v = \frac{wRT}{pM}$$

$$\frac{3.0 \times R \times 273}{2.0 \times 10^5 \times 2.0} \cdot \frac{22 \times R \times 273}{1.0 \times 10^5 \times 44}$$

$$\cdot \frac{20 \times R \times 273}{1.0 \times 10^5 \times 32} \cdot \frac{10 \times R \times 546}{1.0 \times 10^5 \times 30}$$

$$= \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{5}{8} \cdot \frac{2}{3}$$

**別解** それぞれの気体の質量と分子量から物質量を求め、体積を比較する。

(ア)  $\frac{3.0}{2.0 \times 10^5} \times 22.4 \times \frac{1.01 \times 10^5}{2.0 \times 10^5} = 17$  (L)

(イ)  $\frac{22}{44} \times 22.4 \times \frac{1.01 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 11$  (L)

(ウ)  $\frac{20}{32} \times 22.4 \times \frac{1.01 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 14$  (L)

(エ)  $\frac{10}{30} \times 22.4 \times \frac{546}{273} \times \frac{1.01 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 15$  (L)

(2)  $pv = \frac{w}{M}RT$  より  $d = \frac{w}{v} = \frac{pM}{RT}$  を比較する。

$$\frac{2.0 \times 10^5 \times 2.0}{R \times 273} \cdot \frac{1.0 \times 10^5 \times 44}{R \times 273}$$

$$\cdot \frac{1.0 \times 10^5 \times 32}{R \times 273} \cdot \frac{1.0 \times 10^5 \times 30}{R \times 546}$$

$$= 4.0 : 44 : 32 : 15$$

53.  $4.2 \times 10^2$  g

**解法**の指針……………

相对湿度 50% であるから、室内の水蒸気の圧力は  $3.6 \times 10^3 \times 0.50$  Pa である。この値と水蒸気の温度、体積、水の分子量を気体の状態方程式に代入する。

**解説** 部屋の空気の体積 = 水蒸気の体積  
 $= 4.15 \times 3.0 \times 2.6 \text{ m}^3 = 4.15 \times 3.0 \times 2.6 \times 10^3$  L, 温度 = 27°C, 圧力 =  $3.6 \times 10^3 \times 0.50$  Pa

であるから、 $pv = \frac{w}{M}RT$  より

$$(3.6 \times 10^3 \times 0.50) \times (4.15 \times 3.0 \times 2.6 \times 10^3)$$

$$= \frac{w}{18} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$w = 4.2 \times 10^2 \text{ (g)}$$

54.  $60^\circ\text{C} \cdots 2.0 \times 10^4$  Pa,  $80^\circ\text{C} \cdots 2.9 \times 10^4$  Pa

**解法**の指針……………

水蒸気の圧力は、その温度の飽和水蒸気圧よりは高くない。よって、各温度において水がすべて気体となったとしてその圧力を計算し、飽和水蒸気圧と比較する。計算値 > 飽和水蒸気圧 のときは水蒸気の圧力は飽和水蒸気圧であり、計算値 < 飽和水蒸気圧 のときは水蒸気の圧力は計算値である。

**解説** それぞれの温度で、水がすべて蒸発して気体になっていると仮定して圧力を求めると、

$$pv = \frac{w}{M}RT \text{ より、} 60^\circ\text{C} \text{ では}$$

$$x \times 1.0 = \frac{0.18}{18} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 60)$$

$$x \approx 2.8 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$80^\circ\text{C}$  では

$$y \times 1.0 = \frac{0.18}{18} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 80)$$

$$y \approx 2.9 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$60^\circ\text{C}$  では飽和水蒸気圧は  $2.0 \times 10^4$  Pa で、それを越えることはないから、水は全部は蒸発せず水蒸気の圧力は  $2.0 \times 10^4$  Pa となる。

$80^\circ\text{C}$  では、飽和水蒸気圧  $4.7 \times 10^4$  Pa を越えていないから、水は全部蒸発して、水蒸気の圧力は  $2.9 \times 10^4$  Pa を示す。

水蒸気の圧力は飽和水蒸気圧を超えない

55. 全圧:  $3.9 \times 10^4$  Pa  
 気体Aの分圧:  $1.5 \times 10^4$  Pa  
 気体Bの分圧:  $2.4 \times 10^4$  Pa

**解法**の指針……………

分圧は、成分気体が単独で混合気体と同じ体積を占めるときの圧力であるから、ボイルの法則から計算できる。

全圧は、混合気体が示す圧力であるから、成分気体の分圧の和で求められる。

**解説** 分圧は、成分気体が単独で混合気体と同じ体積を占めるときの圧力であるから、気体A、Bがそれぞれ500 mLを占めたときの圧力を求めればよい。よって、ボイルの法則

$$pv = p'v' \text{ より}$$

$$3.0 \times 10^4 \times 250 = p_A \times 500$$

$$p_A = 1.5 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

$$8.0 \times 10^4 \times 150 = p_B \times 500$$

$$p_B = 2.4 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

全圧 = 分圧の和 であるから

$$P = p_A + p_B = 1.5 \times 10^4 + 2.4 \times 10^4$$

$$= 3.9 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

**注意** ボイルの法則、シャルルの法則、ボイル・シャルルの法則を用いるときは、圧力と体積の単位は両辺で同じならばどのような単位を用いてもよい。したがって本問でも 250 mL = 0.250 L などの換算をする必要はない。

56.  $7.5 \times 10^4$  Pa

**解法**の指針……………

温度・圧力が同じならば、分圧は各気体の物質量に比例するから、分圧の比 = 物質量の比、分圧 = 全圧 × モル分率 の関係が成り立つ。

**解説** 分圧の比 = 物質量の比 であるから  
 分圧 = 全圧 ×  $\frac{\text{成分気体の物質量}}{\text{混合気体の全物質量}}$  (モル分率)

CH<sub>4</sub> 9.6 g は  $\frac{9.6}{16} = 0.60$  (mol)

CO 5.6 g は  $\frac{5.6}{28} = 0.20$  (mol)

CH<sub>4</sub> の分圧 =  $1.0 \times 10^5 \times \frac{0.60}{0.60 + 0.20}$   
 $= 7.5 \times 10^4$  (Pa)

分圧に関する公式

全圧 = 分圧の和  $p = p_A + p_B$   
 分圧の比 = 物質量の比  $\frac{p_A}{p_B} = \frac{n_A}{n_B}$   
 分圧 = 全圧 × モル分率  $p_A = p \times \frac{n_A}{n_A + n_B}$

**参考** 一定温度  $T$  [K] で、体積  $v_A$  [L] の  $n_A$  [mol] の気体Aと、体積  $v_B$  [L] の  $n_B$  [mol] の気体Bを混合したとき、AとBは互いに変化せず、体積  $(v_A + v_B)$  [L] の気体となったとする。このとき、気体Aが  $(v_A + v_B)$  [L] で示す圧力を  $p_A$  [Pa]、気体Bが  $(v_A + v_B)$  [L] で示す圧力を  $p_B$  [Pa] とすると、気体A、Bについて

$$p_A(v_A + v_B) = n_A RT \quad \cdots \text{①}$$

$$p_B(v_A + v_B) = n_B RT \quad \cdots \text{②}$$

混合気体の示す圧力を  $p$  [Pa] とすると

$$p(v_A + v_B) = (n_A + n_B) RT \quad \cdots \text{③}$$

① + ② より

$$(p_A + p_B)(v_A + v_B) = (n_A + n_B) RT \quad \cdots \text{④}$$

③と④より

$$p = p_A + p_B \quad \cdots \text{全圧は分圧の和}$$

$$\frac{\text{①式}}{\text{③式}} = \frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \cdots \text{分圧の比は物質量の比}$$

$$\frac{\text{②式}}{\text{③式}} = \frac{p_B}{p} = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

$$\text{①式} = \frac{p_A}{p} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad \cdots \text{分圧} = \text{全圧} \times \text{モル分率}$$

となる。

57. (1)  $9.9 \times 10^4$  Pa (2) 0.76 L (3) 1.1 g

**解法**の指針……………

水上置換で捕集した気体は、水蒸気が飽和しているのだから、捕集時の圧力は捕集した気体の圧力と捕集時の温度の飽和水蒸気圧の和になっている。これより捕集気体の圧力を求め、ボイル・シャルルの法則を適用すると標準状態の体積が求められる。

**解説** (1) 気体を水上捕集し、捕集容器内の水面を外の水面とそろえて体積を測定すると、捕集した気体の圧力 + 水蒸気圧 = 大気圧 になっているから、捕集した気体(酸素)の圧力(分圧)  
 $= 1.02 \times 10^5 - 3.0 \times 10^3 = 9.9 \times 10^4$  (Pa)

水上捕集した気体

気体の圧力 + 水蒸気圧 = 大気圧

(2) 捕集した酸素は、 $24^\circ\text{C}$ ,  $9.9 \times 10^4$  Pa で 0.84 L であるから  $\frac{pv}{T} = \frac{p'v'}{T'}$  より

$$\frac{9.9 \times 10^4 \times 0.84}{273 + 24} = \frac{1.01 \times 10^5 \times v}{273}$$

$$v = 0.757 \approx 0.76 \text{ (L)}$$

(3) 酸素 1 mol は標準状態で 22.4 L で、質量は 32 g であるから

$$32 \text{ (g/mol)} \times \frac{0.757 \text{ (L)}}{22.4 \text{ (L/mol)}} \approx 1.1 \text{ (g)}$$

別解  $pv = \frac{w}{M}RT$  より

$$9.9 \times 10^4 \times 0.84 = \frac{w}{32} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 24)$$

$$w \approx 1.1 \text{ (g)}$$

58. (1) 38 (2) 65 %

解法の指針  
混合気体を仮に純気体と考えたとき、分子量にあたる数値をみかけの分子量、または平均分子量という。純気体の場合と同様の方法で求める。成分気体の分子量と存在率がわかっていると、(成分気体の分子量 × 存在率)の和より求めることができる。

解説 (1) ある気体 A の分子量  
= 32 × 気体 A の酸素に対する比重 (→ 50 番)  
= 32 × 1.2 = 38.4 ≈ 38

(2) 気体 A と気体 B が物質量の比  $a : b$  で混合しているとき、標準状態の混合気体が 22.4 L あると、

$$\text{気体 A は } 22.4 \times \frac{a}{a+b} \text{ [L]} = \frac{a}{a+b} \text{ [mol]},$$

$$\text{気体 B は } \frac{b}{a+b} \text{ [mol] 含まれる。}$$

したがって、混合気体 22.4 L の質量は、気体 A、B の分子量を  $M_A, M_B$  として、

$$\left( M_A \times \frac{a}{a+b} + M_B \times \frac{b}{a+b} \right) \text{ [g] になり、}$$

この数値がみかけの分子量となる。

混合気体の みかけの分子量 (平均分子量)  
= (成分気体の分子量 × 存在率) の和

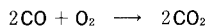
混合気体中の二酸化炭素の割合を  $x$  とすると、窒素の割合は  $(1-x)$ 。みかけの分子量より  
 $44x + 28(1-x) = 38.4 \quad x = 0.65 \Rightarrow 65 \%$

59.  $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$

解法の指針  
気体の温度、圧力が一定のとき、反応体積、生成体積は化学反応式の係数を用いて容易に求められるので、反応後の  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  での体積から、ボイルの法則を用いて容器

の体積での圧力に換算する。

解説 CO, O<sub>2</sub> の圧力はともに  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  であるから、反応式の係数の比 = 体積の比 の関係より、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  での反応量、生成量が求められるので、燃焼後の  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  での体積から、容器の容積での圧力に換算する。

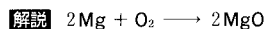


初め	2.0 L	3.0 L	
反応量	2.0 L	1.0 L	
生成量			2.0 L
残存量	2.0 L		

$1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  の O<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が合計 4.0 L 残り、それが 5.0 L の容器に含まれるから、ボイルの法則  $pv = p'v'$  より  
 $1.0 \times 10^5 \times 4.0 = p \times 5.0 \quad p = 8.0 \times 10^4 \text{ (Pa)}$   
☒ 気体の圧力、体積はすべて同じ温度で表しているから、温度については考えないでよい。

60.  $5.8 \times 10^4 \text{ Pa}$

解法の指針  
化学反応式を用い、反応後の気体の同じ条件 (0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) での体積を求めたのち、容器の容積での圧力に換算する。



Mg 2 mol と O<sub>2</sub> 1 mol が反応するから、Mg 2.4 g と反応する O<sub>2</sub> の標準状態での体積を求めると、

$$22.4 \text{ (L/mol)} \times \frac{2.4 \text{ (g)}}{24 \text{ (g/mol)}} \times \frac{1}{2} = 1.12 \text{ (L)}$$

MgO は固体であるから、その体積は無視できる。したがって、容器内には 0°C,  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  で (4.0 - 1.12) L の酸素が残ることになり、求める圧力を  $x \text{ [Pa]}$  とすると、 $pv = p'v'$  より

$$1.01 \times 10^5 \times (4.0 - 1.12) = x \times 5.0$$

$$x \approx 5.8 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

気体の体積を求める計算では  
気体の圧力を同じにする

61. (1) b (2) a (3) b (4) a (5) c

解法の指針  
理想気体は、分子自身の体積は 0 で、分子間力が働かないため、常にボイル・シャルルの法則に従って体積が変化する仮想気体である。

解説 理想気体は分子自身の体積はなく、分子間力が働かない仮想気体で、ボイル・シャルルの

法則に厳密に従い、圧力、体積が変化する。実在気体では分子が自由に飛びまわられる空間は気体が占める体積 (測定される体積) よりいくらか小さくなっており、また分子間力が働き、それが容器の器壁では内側に向かうため器壁に現れる圧力 (測定される圧力) はいくらか小さくなっている。これらの影響は、低温、高圧ほど大きいため、ボイル・シャルルの法則とのずれも大きくなる。また、低温や高圧では分子間力のため分子が凝集し、液体や気体になってしまう。しかし、常温、 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  程度の圧力であれば、実在気体の理想気体からのずれはほとんどないので、普通は、実在気体にもボイル・シャルルの法則や理想気体の状態方程式を適用してさしつかえない。

理想気体… { 分子自身の体積 0  
分子間力が働かない

参考 実在気体では分子間力が働いていて分子は引き合っているため、器壁に現れる圧力 (測定される圧力) は、分子間力の働いていない場合に比べていくらか小さくなっている。したがって、気体の状態方程式が正しく適用されるためには、 $p$  の代わりに  $p$  を少し大きくした値を用いなくてはならない。この場合、分子間に働く力は分子密度 (分子数/体積) に比例し、器壁に衝突する分子数も分子密度に比例するから、補正項は  $1/v^2$  に比例することになるので、 $p$  の代わりに用いる値は

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) \text{ となる。}$$

また、実在気体では分子自身に大きさがあるので、分子が運動する空間は容器の容積より分子数に比例した値だけ小さくなっているため、 $v$  の代わりに  $(v-b)$  を用いる。このように考えて、1 mol の気体についての状態方程式  $pv = RT$  を補正した式

$$\left( p + \frac{a}{v^2} \right) (v-b) = RT$$

を、ファンデルワールスの状態式という。いろいろな気体について、 $p, v, T$  を実測して定数  $a, b$  を求めると、H<sub>2</sub> や He のような小さく、分子間力の弱い分子では  $a, b$  とも小さく、CO<sub>2</sub> のような大きな分子では  $b$  は大きく、NH<sub>3</sub> のような分子間力の強い分子では  $a$  は大きい。よって、この式の考え方は正しく、簡単な補正で実在気体を正しく表していることになる。

62.  $1.43 \times 10^5 \text{ Pa}$

解法の指針  
温度が異なっても両容器はつながっているから、両容器内の気体の圧力  $p$  は同じである。容器 A、B 内の窒素を  $n_A, n_B$  [mol] とし、それぞれの容器内の気体について気体の状態方程式をたて、これを最初全窒素  $n$  [mol] についての気体の状態方程式と連立させる。

解説 最初の窒素の全量を  $n$  [mol] とすると、気体の状態方程式  $pv = nRT$  より

$$1.00 \times 10^5 \times (3.00 + 1.00) = n \times R \times (273 - 33)$$

$$n = \frac{1.00 \times 10^5 \times 4.00}{240 R} \dots\dots \text{①}$$

温度変化後の容器 A、B 内の窒素をそれぞれ  $n_A, n_B$  [mol]、気体の圧力を  $p$  [Pa] とすると、 $p \times 3.00 = n_A \times R \times (273 + 87)$

$$n_A = \frac{3.00 \times p}{360 R} \dots\dots \text{②}$$

$$p \times 1.00 = n_B \times R \times (273 + 27)$$

$$n_B = \frac{1.00 \times p}{300 R} \dots\dots \text{③}$$

$n = n_A + n_B$  であるから、① = ② + ③ より

$$\frac{4.00 \times 10^5}{240} = \frac{1.00 p}{120} + \frac{1.00 p}{300} = \frac{14.0 p}{1200}$$

$$p = \frac{4.00 \times 10^5 \times 1200}{240 \times 14.0} = \frac{1.00 \times 10^6}{7.00}$$

$$\approx 1.43 \times 10^5 \text{ (Pa)}$$

63. (1) 右に 0.91 cm (2) 右に 2.0 cm

解法の指針  
気体の状態方程式より、圧力一定のとき一定量の気体の体積は絶対温度に比例する。

解説 (1) 最初の状態で部屋 A、B の温度、圧力、体積が同じであるから、水素と二酸化炭素の物質量は同じである。気体の状態方程式  $pv = nRT$  より

$$v = \frac{nRT}{p}$$

部屋 A と B の圧力、水素と二酸化炭素の物質量は同じであるから、部屋の体積の比は絶対温度の比となる。

$$\frac{v_A}{v_B} = \frac{87 + 273}{27 + 273}$$

これより容器の断面積を  $S$  [cm<sup>2</sup>] とすると  
部屋 A の体積 = 全体積 ×  $\frac{v_A}{v_A + v_B}$



$$=(10+10)S \times \frac{360}{360+300} \approx 10.91S [\text{cm}^3]$$

よって仕切り板は  $10.91 - 10 = 0.91(\text{cm})$  右にずれることになる。

(2) (1)と同様、部屋AとBの体積比は絶対温度の比であるが、圧力は  $1.0 \times 10^5 \text{Pa}$  であるから部屋Bの体積は  $10S [\text{cm}^3]$  である。よって部屋Aの体積は

$$10S \times \frac{360}{300} = 12.0S [\text{cm}^3]$$

よって仕切り板は  $12.0 - 10 = 2.0(\text{cm})$  右にずれることになる。

64. (1) 74.0 (2)  $3.08 \times 10^4 \text{Pa}$ , 0.314

解法の指針

最初、水銀を入れたガラス管を倒立したとき、水銀上部の空間は真空とみなせるので、760mmの水銀柱が容器の水銀面を押す圧力(大気圧、 $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$ )になっている。水銀柱の上部は液体化合物Aの蒸気が入ると、その蒸気圧の分だけ水銀柱が下がり、水銀柱の圧力+Aの蒸気圧=大気圧となる。このときの水銀柱上部の蒸気の温度、圧力、体積、質量について、気体の状態方程式を適用する。飽和蒸気圧を超える量の液体化合物Aを注入すると、液体のままAが残り、水銀柱の高さは変わらなくなる。

$$760\text{mm水銀柱} = 1.01 \times 10^5 \text{Pa}$$

解説 大気圧  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  のとき水銀柱は 760mmの高さになるから、高さ 760mmの水銀柱の示す圧力が  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  である。

(1) 化合物Aの蒸発により水銀柱は  $760 - 570 = 190(\text{mm})$  下がったので、蒸気圧は高さ 190mmの水銀柱の示す圧力に相当し、 $1.01 \times 10^5 \times \frac{190}{760} \text{Pa}$  である。

$$\begin{aligned} \text{蒸気の体積は} \\ (86.3 - 57.0) \times 10.0 = 293(\text{cm}^3) \\ = 0.293(\text{L}) \end{aligned}$$

$$pv = \frac{w}{M}RT \text{ より}$$

$$1.01 \times 10^5 \times \frac{190}{760} \times 0.293 = \frac{0.225}{M} \times 8.3 \times 10^8 \times 293$$

$$M = 73.96 = 74.0$$

(2) 水銀柱の高さが 528mmより低くならないから、飽和蒸気圧に相当する水銀柱の高さを  $h$  とし

$$760 - 528 = 232(\text{mm}), \text{ この圧力は}$$

$$1.01 \times 10^5 \times \frac{232}{760} = 3.083 \times 10^4 (\text{Pa})$$

このときの蒸気の体積は  $(86.3 - 52.8) \times 10.0 = 335(\text{cm}^3) = 0.335(\text{L})$

$$pv = \frac{w}{M}RT \text{ より}$$

$$3.083 \times 10^4 \times 0.335 = \frac{x}{73.96} \times 8.3 \times 10^8 \times 293$$

$$x = 0.314(\text{g})$$

65.  $1.03 \times 10^5 \text{Pa}$

解法の指針

圧力  $P$  は、捕集した気体 X の  $27^\circ\text{C}$  での圧力と  $27^\circ\text{C}$  の水蒸気圧の和であり、 $0^\circ\text{C}$  のときの圧力  $9.13 \times 10^4 \text{Pa}$  は、気体 X の  $0^\circ\text{C}$  での圧力と  $0^\circ\text{C}$  の水蒸気圧の和である。 $P$  を求めるのに必要な気体 X の  $27^\circ\text{C}$  での圧力は、気体 X の  $0^\circ\text{C}$  での圧力と温度から、ボイル・シャルルの法則によって求められる。

解説  $0^\circ\text{C}$  でのこの気体の圧力は  $9.13 \times 10^4 - 610 = 9.069 \times 10^4 (\text{Pa})$ 。体積一定であるから、この気体の  $27^\circ\text{C}$  での圧力を  $p' [\text{Pa}]$  とすると、 $\frac{p}{T} = \frac{p'}{T'}$  より

$$\frac{9.069 \times 10^4}{273} = \frac{p'}{300} \quad p' = 9.966 \times 10^4 (\text{Pa})$$

$P = p' + 27^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気圧  $= 9.966 \times 10^4 + 3570 = 1.03 \times 10^5 (\text{Pa})$

66. 97.6

解法の指針

容器内の圧力上昇は、空気温度上昇によるものと試料の蒸発によるものの和である。空気の圧力増加分をボイル・シャルルの法則より求めると、試料蒸気の圧力がわかるので、試料蒸気について気体の状態方程式を適用する。

解説 圧力上昇は、①空気温度上昇によるものと、②試料の蒸発によるもの  $p_2$  の和である。

① ボイル・シャルルの法則において  $v = v'$  とおくと  $\frac{p}{T} = \frac{p'}{T'}$  (体積一定のとき、一定量の気体の圧力は絶対温度に比例する)。よって、空気の圧力は

$$\frac{1.01 \times 10^5}{273 + 27} = \frac{p'}{273 + 87} \quad p' = 1.212 \times 10^5 (\text{Pa})$$

空気の温度上昇による圧力増は

$$p_1 = (1.212 - 1.01) \times 10^5 = 2.02 \times 10^4 (\text{Pa})$$

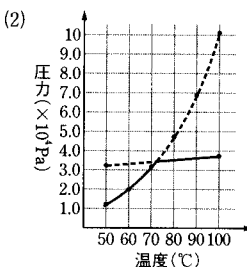
② 試料の蒸気圧は  $p_2 = (5.08 - 2.02) \times 10^4 = 3.06 \times 10^4 (\text{Pa})$

$$pv = \frac{w}{M}RT \text{ より}$$

$$3.06 \times 10^4 \times 1.00 = \frac{1.00}{M} \times 8.3 \times 10^8 \times (273 + 87)$$

$$M = 97.6$$

67. (1)  $50^\circ\text{C}$ :  $1.2 \times 10^4 \text{Pa}$   
 $100^\circ\text{C}$ :  $3.7 \times 10^4 \text{Pa}$



(3)  $72^\circ\text{C}$

解法の指針

液体の水があるときの圧力は蒸気圧曲線にしたがって変化する。一方、水蒸気のみときの圧力は、絶対温度に比例する。この2つの交点の温度は、液体がすべて気体になる温度である。

解説 (1)  $50^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$  で水がすべて蒸発して気体となっているとして圧力を求めると、

$$pv = \frac{w}{M}RT \text{ より, } 50^\circ\text{C} \text{ では}$$

$$x \times 0.83 = \frac{0.18}{18} \times 8.3 \times 10^8 \times (273 + 50)$$

$$x = 3.2 \times 10^4 (\text{Pa})$$

$100^\circ\text{C}$  では

$$y \times 0.83 = \frac{0.18}{18} \times 8.3 \times 10^8 \times (273 + 100)$$

$$y = 3.7 \times 10^4 (\text{Pa})$$

$50^\circ\text{C}$  での水の蒸気圧は  $1.2 \times 10^4 \text{Pa}$  で、蒸気圧はこれを超えることはできないから、水は全部は蒸発せず、水蒸気の圧力は  $1.2 \times 10^4 \text{Pa}$  である。

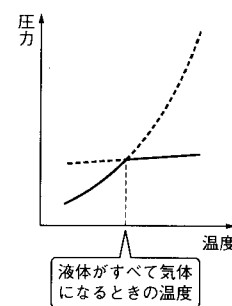
$100^\circ\text{C}$  は水の沸点であるから水の飽和蒸気圧は  $1.01 \times 10^5 \text{Pa}$  である。計算値  $y$  はこれより小さいから、水はすべて蒸発しており、圧力は  $3.7 \times 10^4 \text{Pa}$  である。

(2), (3) と与えられた蒸気圧表より液体の水が存在するときの蒸気圧変化(蒸気圧曲線)が得

られる。一方、水蒸気のみが存在するときの蒸気圧は、気体の状態方程式より絶対温度に比例して直線的に変化する。

$$pv = nRT \quad p = \frac{nRT}{v} = kT$$

よって温度を徐々に上げると、初めは蒸気圧曲線にしたがって圧力が上昇し、すべて気体になった後、直線的に圧力が上昇する。すべての気体としたときの直線は  $50^\circ\text{C}$ ,  $3.2 \times 10^4 \text{Pa}$  の点と  $100^\circ\text{C}$ ,  $3.7 \times 10^4 \text{Pa}$  の点を結べばよい。



68. (1)  $1.7 \times 10^4 \text{Pa}$  (2) 64%  
(3)  $1.1 \times 10^4 \text{Pa}$

解法の指針

水がすべて気体になったと仮定したときの圧力が飽和水蒸気圧より大きいとき、飽和水蒸気圧を超えた分が液体になる。よって反応後の圧力は、生成した  $\text{CO}_2$ , 過剰の  $\text{O}_2$  の圧力と飽和水蒸気圧の和である。

解説 (1)  $\text{CH}_4$  は  $0.032/16 = 2.0 \times 10^{-3} (\text{mol})$   
 $\text{O}_2$  は  $0.16/32 = 5.0 \times 10^{-3} (\text{mol})$   
合計  $7.0 \times 10^{-3} \text{mol}$ 。  $pv = nRT$  より

$$p \times 1.0 = 7.0 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^8 \times (273 + 27)$$

$$p = 1.7 \times 10^4 (\text{Pa})$$

(2)  $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CH}_4$   $2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  と  $\text{O}_2$   $4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  が反応して、 $\text{CO}_2$   $2.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  と  $\text{H}_2\text{O}$   $4.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  が生じ、 $\text{O}_2$   $1.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  が余る。  
 $\text{H}_2\text{O}$  がすべて気体になったと仮定すると、 $27^\circ\text{C}$  で示す圧力は  $pv = nRT$  より

$$p \times 1.0 = 4.0 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^8 \times (273 + 27)$$

$$p = 9960 (\text{Pa})$$

これは  $27^\circ\text{C}$  の飽和水蒸気圧より大きく、飽和水蒸気圧  $3570 \text{Pa}$  を超えた分が液体になるから、液体になった水の割合は

$$\frac{9960 - 3570}{9960} \times 100 = 64 (\%)$$

(3)  $\text{CO}_2$  と  $\text{O}_2$  の合計  $3.0 \times 10^{-3} \text{mol}$  の示す圧

力は、 $pv=nRT$  より

$$p' \times 1.0 = 3.0 \times 10^{-3} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$$

$$p' = 7470 \text{ (Pa)}$$

$$\text{全圧} = 7470 + 3570 = 1.1 \times 10^4 \text{ (Pa)}$$

69. 20%

**解法の指針** 液体Bを加えて振った後の気体Aの分圧は、全圧-Bの飽和蒸気圧であり、物質量は最初の量-溶解量であることから、体積が求められる。これと最初の体積を比較する。

**解説** 気体Aの最初の体積を  $v$  [L] とすると、 $pv=nRT$  より  
 $1.00 \times 10^5 \times v = 0.20 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$  .....①

液体Bとよく振った後、気体Aは  $0.20 - 0.080 = 0.12$  (mol) になり、Aの圧力はBの飽和蒸気圧分だけ減少して  $1.00 \times 10^5 - 2.5 \times 10^4 = 7.5 \times 10^4$  (Pa) になっているから、その体積を  $v'$  [L] とすると  $7.5 \times 10^4 \times v' = 0.12 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)$  .....②

②÷①より  $\frac{v'}{v} = \frac{0.12}{0.20 \times 0.75} = 0.80$   
 体積減少量は  $0.20v$  [L] で 20% となる。

70. ア

**解法の指針** 実在気体は分子自身の体積があり、分子間力が働いている。よって、単位体積あたりの分子の数が多いと、分子自身の体積の割合が増すと同時に、分子間距離が短くなって分子間力が強くなる。また、分子の熱運動が遅いと分子間力の影響が大きくなる。

**解説** 気体は圧力が低いほど体積が大きいため、気体全体の体積に比べて分子自身の体積が無視できるようになる。また、温度が高いほど分子の熱運動が激しく、分子の相互作用が無視できるようになる。すなわち、高温・低圧のときほど、実在気体は理想気体に近づく。理想気体は厳密に気体の状態方程式に従うから、Zの値は常に1であり、実在気体では高温・低圧ほど1に近づく。したがって、Z=1に最も近いCが最も温度が高いときである。

## 4. 溶液と濃度

71. (a) 水素 (b) 酸素 (c) 極 (d) 酸素  
 (e) 水素 (f) ヒドロキシ(ヒドロキシル)  
 (g) 水素 (h) 水相

**解法の指針** 水分子は極性分子で、部分的に正電荷と負電荷を帯びているため、溶質のイオンや極性分子と静電的に結合する。

**解説** 水分子は、水素原子が正に、酸素原子が負に帯電した極性分子である。イオン結合の物質を水に溶かすと、陽イオンは水分子の酸素原子を引きつけ、陰イオンは水素原子を引きつけて水和イオンになる。水和が起こると溶質粒子間の結合力は弱まり、結晶から離れて水中に拡散していく。この現象が溶解である。

極性分子を水に溶かすと、溶質分子の陽性部分が水分子の酸素原子を、陰性部分が水分子の水素原子を引きつけて水和が起こり、水に溶ける。エタノールやグルコースには、ヒドロキシ基-OHが含まれているので、水分子と水素結合を生じて水に溶ける。

72. (a) ア, イ, エ (b) ウ, オ

**解法の指針** 粒子間の引力の強いものどうし、弱いものどうしは引き合う力が同じ位なので、たがいに混じり合う。しかし、強いものと弱いものでは強いものどうしが集まってしまう、結局混じらない。

**解説** 極性の似たものどうしが溶けやすい。

極性物質は極性溶媒に } 溶けやすい  
 無極性物質は無極性溶媒に }

ベンゼンは無極性溶媒。ア, エはイオンからなる物質で、イは極性分子。ウ, オは無極性分子。

73. (1) 25.5% (2) 40.1 g/100 g 水 (3) 8.7 g

**解法の指針** 溶解度  $s$  [g/100 g 水] の物質の飽和水溶液の質量%濃度は  $w = \frac{s}{100+s} \times 100$  [%] で

あるから、 $w$  と  $s$  の変換ができる。溶解量の計算は、水 100 g を基準とした値をもとに、溶質量と飽和溶液量の比をとればよい。

**解説** (1) 質量パーセント濃度  

$$= \frac{\text{溶質量}}{\text{溶液量}} \times 100 = \frac{s}{100+s} \times 100$$
  

$$= \frac{34.2}{100+34.2} \times 100 = 25.5 \text{ (\%)}$$

(2)  $\frac{s}{100+s} \times 100 = 28.6$   $100s = 28.6(100+s)$   
 $s = 40.1 \text{ (g/100g 水)}$

(3) 20°Cの飽和溶液 100 g 中の塩化カリウムは、 $100 \times \frac{34.2}{100+34.2} = 25.48 \text{ (g)}$   
 60°Cでさらに  $x$  [g] の塩化カリウムが溶けるとすると、60°Cの飽和溶液について  

$$\frac{\text{溶質量}}{\text{飽和溶液量}} = \frac{25.48+x}{100+x} = \frac{45.8}{100+45.8}$$
  
 $x = 8.7 \text{ (g)}$

**別解1** 20°Cの飽和溶液 100 g 中の水は  $100 \times \frac{100}{100+34.2} = 74.52 \text{ (g)}$   
 塩化カリウムは  $100 \times \frac{34.2}{100+34.2} = 25.48 \text{ (g)}$

60°Cで水 74.52 g に溶ける塩化カリウムは  $45.8 \times \frac{74.52}{100} = 34.13 \text{ (g)}$   
 したがって、 $34.13 - 25.48 = 8.7 \text{ (g)}$  の塩化カリウムがさらに溶けることになる。

**別解2** 20°Cの飽和溶液を 60°Cにすると、水 100 g あたり、すなわち飽和溶液 134.2 g あたり溶解度の差の  $45.8 - 34.2 = 11.6 \text{ (g)}$  の塩化カリウムが溶ける。よって 20°Cの飽和溶液 100 g にさらに溶かすことのできる塩化カリウムは

$$11.6 \times \frac{100}{134.2} = 8.6 \text{ (g)}$$

飽和溶液について  
 質量%濃度  

$$= \frac{\text{溶質量}}{\text{飽和溶液量}} \times 100 = \frac{s}{100+s} \times 100$$

**補足** 溶解のとき、溶液中の溶質粒子(分子、イオン)は熱運動をしていて、一部は溶質の表面に衝突して再び結晶に捕えられて結晶にもどる。このように溶解の際には、結晶の溶解と析出の両方の変化が起きている。溶解が進み溶液が濃くなると、単位時間に結晶にもどる溶質粒子の数、すなわち結晶が析出する速さは次第に速くなる。結晶が十分にあり、やがて溶解の速さと結晶析出の速さが同じに

なって、溶液中の溶質の量は一定になってしまう。このような状態を溶解平衡といい、このときの溶液を飽和溶液という。飽和溶液になるときの溶質の溶解量が溶解度である。

74. (1) 14 g (2) 37 g (3) 64 g/100 g 水  
 (4) 43 g

**解法の指針** 結晶が析出するのは、溶液中の溶質量が溶解できる量(溶解度)を超えるからである。よって、水の量をもとに溶質量と溶解量の差をとれば、析出量が求められる。水 100 g を基準にするときは、溶解度をもとに、析出量と飽和溶液量の比をとればよい。水が蒸発するときは、蒸発した水に溶けていた溶質が結晶に加わることになる。

**解説** (1) 35%水溶液 100 g 中の水は 65 g、硝酸カリウムは 35 g である。20°Cで水 65 g に溶ける硝酸カリウムは

$$32 \times \frac{65}{100} = 20.8 \text{ (g)}$$

よって、結晶析出量は  $35 - 20.8 = 14 \text{ (g)}$   
 (2) 水 100 g すなわち 60°Cの飽和溶液が (100+109) g のとき、溶解度の差の (109-32) g の結晶が析出するから、飽和溶液 100 g での析出量を  $x$  [g] とすると  

$$\frac{109-32}{100+109} = \frac{x}{100} \quad x = 37 \text{ (g)}$$

$$\frac{\text{析出量}}{\text{飽和溶液量}} = \frac{s_2 - s_1}{100 + s_2}$$

**別解** 飽和溶液 100 g 中の水は

$$100 \times \frac{100}{100+109} = 47.8 \text{ (g)}$$

硝酸カリウムは

$$100 \times \frac{109}{209} = 52.2 \text{ (g)}$$

20°Cで水 47.8 g に溶ける硝酸カリウムは  $32 \times \frac{47.8}{100} = 15.3 \text{ (g)}$

よって、析出量は  $52.2 - 15.3 = 37 \text{ (g)}$

(3) 40°Cの溶解度を  $y$  [g/100 g 水] とすると、  

$$\frac{s_2 - s_1}{100 + s_2} = \frac{169 - y}{100 + 169} = \frac{39}{100}$$
  
 $y = 64 \text{ (g/100 g 水)}$

(4) まず水 20 g が蒸発するから、それに溶けていた  $109 \times \frac{20}{100} = 21.8 \text{ (g)}$  の  $\text{KNO}_3$  が析出する。残った飽和溶液は