

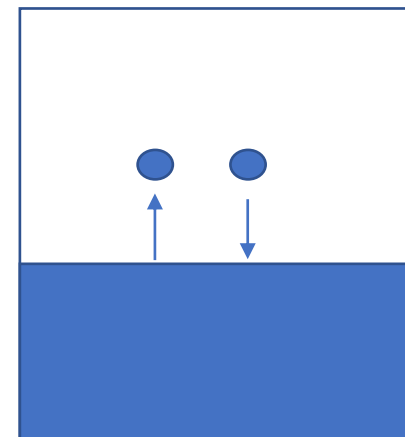
## 気液平衡

単位時間あたりに、(蒸発する分子の数) = (凝縮する分子の数)

(蒸発速度) = (凝縮速度)

見かけ上、蒸発も凝縮も起こっていないような状態

( 実際は、絶えず蒸発も凝縮も起こっている! )



## 飽和蒸気圧

その温度における蒸気(気体)が示す最大圧力

気液平衡の状態



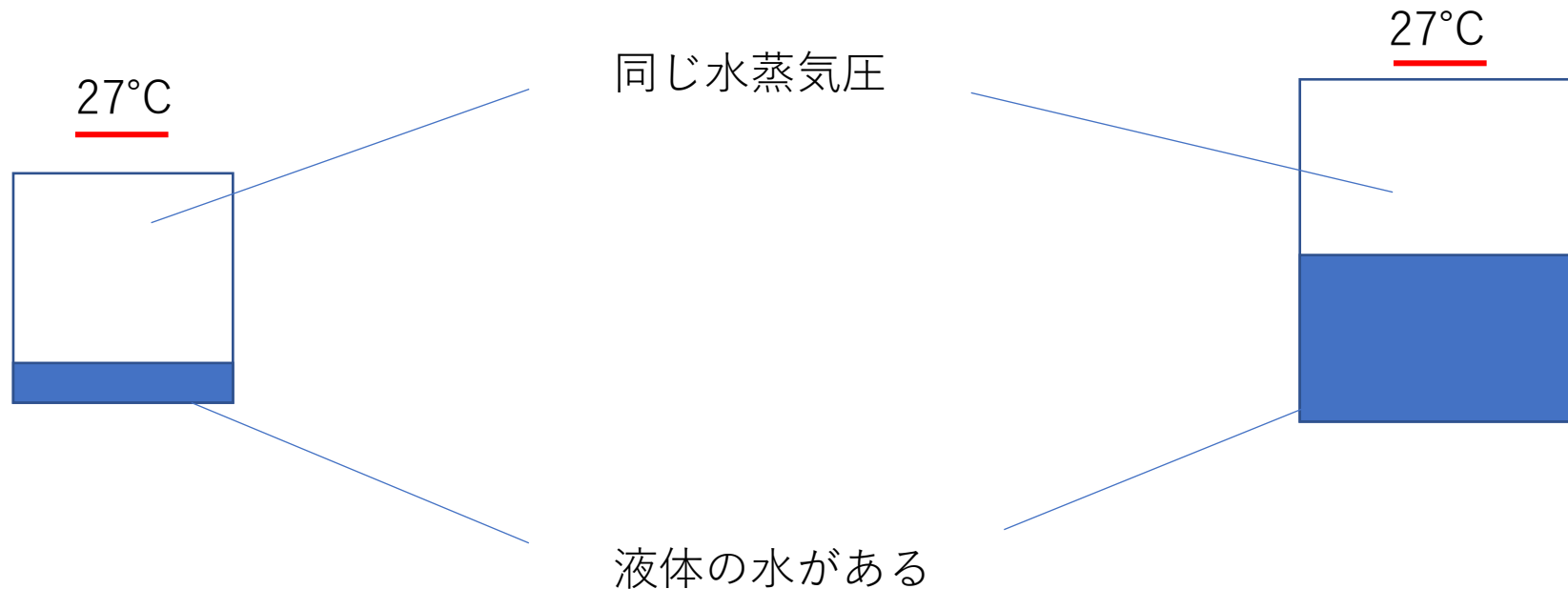
飽和蒸気圧を示す

## 飽和蒸気圧の性質

その温度における蒸気(気体)が示す最大圧力

温度が高くなるにつれて, 大きくなる

温度が一定ならば, 他の気体の存在や容器の体積, 液体の量によらず一定の値を示す。

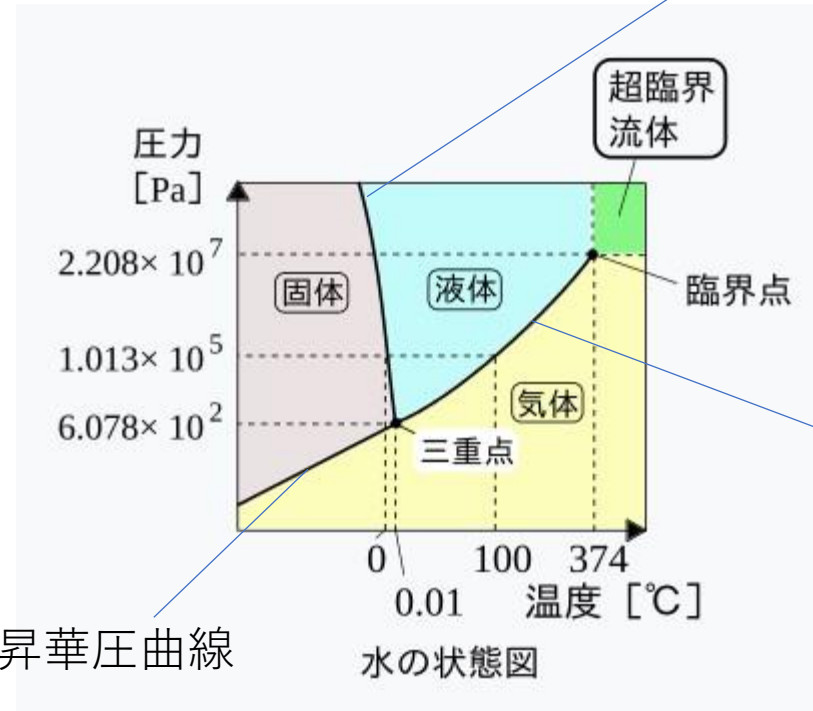
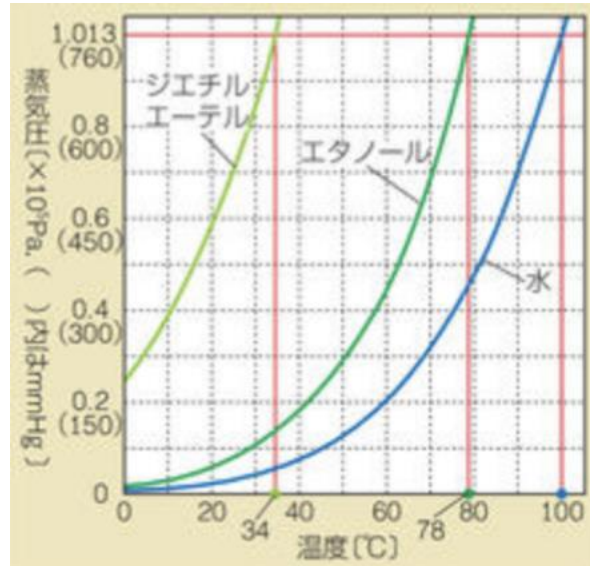


沸騰(とう)

液体内部からも蒸発が起こる現象

(液体の蒸気圧) = (外圧) → 沸騰(とう)が起こる

蒸気圧曲線



外圧を低くする



沸点は低くなる

外圧を高くする



沸点は高くなる

気体の法則

ボイルの法則  
(1662)



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

$$PV = (\text{一定})$$

シャルルの法則  
(1787)



圧力が一定のとき, 一定量の気体の体積Vは, 絶対温度Tに比例する

$$\frac{V}{T} = (\text{一定})$$

ボイル・シャルルの法則



一定量の気体の体積Vは, 圧力Pに反比例し, 絶対温度Tに比例する

n : 物質量  
R : 気体定数

$$\frac{PV}{T} = (\text{一定})$$

w : 気体の質量  
M : 気体の分子量

$$PV = \underline{(\text{一定})} T$$

気体の状態方程式



$$PV = \underline{n} R T$$



$$PV = \frac{w}{M} R T$$

空気をN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>が体積比4 : 1で混合した気体として・・・

同温・同圧では

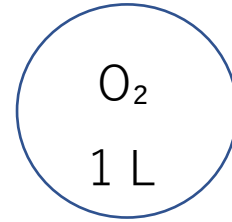
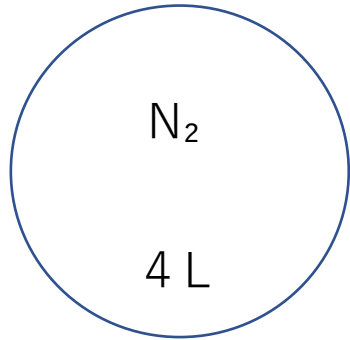
$$P \underline{V} = n \underline{R} \underline{T}$$



$$\underline{(\text{体積比})} = \underline{(\text{物質質量比})}$$

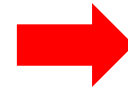
1.0 × 10<sup>5</sup> Pa

27°C



同温・同体積では

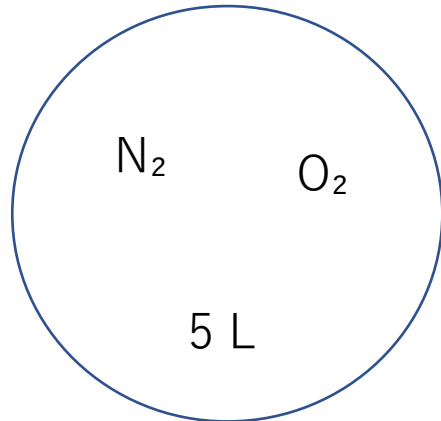
$$\underline{P} \underline{V} = n \underline{R} \underline{T}$$



$$\underline{(\text{分圧比})} = \underline{(\text{物質質量比})}$$

1.0 × 10<sup>5</sup> Pa

27°C



N<sub>2</sub>の分圧をP<sub>N<sub>2</sub></sub>

O<sub>2</sub>の分圧をP<sub>O<sub>2</sub></sub> とすると

$$P_{N_2} : P_{O_2} = 4 : 1$$

ドルトンの分圧の法則

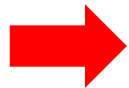
混合気体の全圧は, 各成分気体の分圧の和に等しい

混合気体



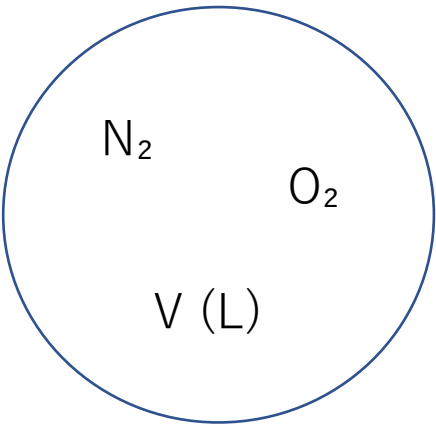
同温・同体積では

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$



$$\text{(分圧比)} = \text{(物質比)}$$

全圧 P  
27°C



N<sub>2</sub>の分圧をP<sub>N<sub>2</sub></sub>

O<sub>2</sub>の分圧をP<sub>O<sub>2</sub></sub> とすると

$$P_{N_2} : P_{O_2} : P = 4 : 1 : 5$$

$$P_{N_2} = \frac{4}{5} \times P$$

$$P_{O_2} = \frac{1}{5} \times P$$

$$\text{全圧 } P = P_{N_2} + P_{O_2}$$

理想気体と実在気体

理想気体

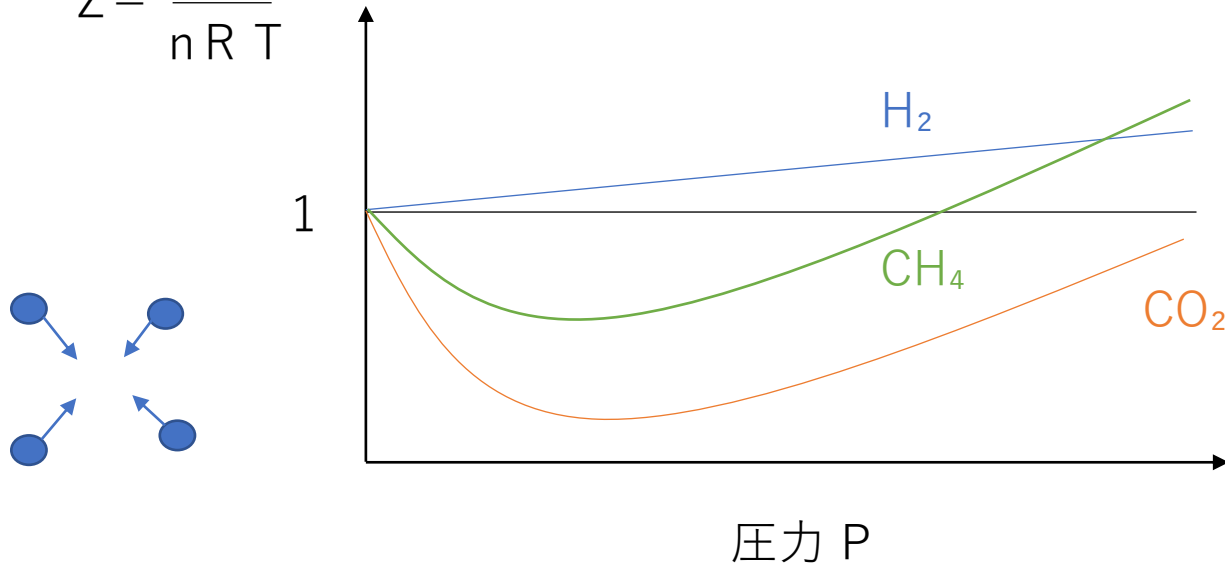


分子間力 0

分子自身の体積 0

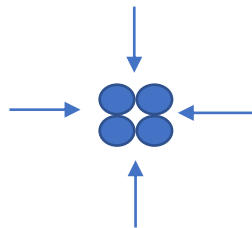
気体の状態方程式に完全に当てはまる仮想の気体

$$Z = \frac{PV}{nRT}$$



圧力を大きくすると、  
分子間力の影響が大きくなり、  
予想よりも体積が小さくなる

Zの値は小さくなる



さらに圧力を大きくすると、  
分子自身の体積の影響が大きくなり、  
予想よりも体積が小さくならない

Zの値は大きくなる

高温になると → 分子の熱運動が激しくなる → 分子間力の影響が無視できる

低圧になると → 分子の数が少ない → 分子自身の体積の影響が無視できる

実在気体は 高温・低圧 で理想気体に近づく



## 液体が存在するとき

### 例題

27°Cにおいて、10Lの密閉容器に、水素1.0 gと酸素32 gの混合気体を入れた。次に、混合気体に点火し、水素を完全に燃焼させたのち、容器内の温度が127°Cになるまで放置した。最後に容器を冷却し、27°Cにしたところ、**容器内に水滴が生じた。**なお、水滴の体積、水滴への気体の溶解は無視できるものとし、水の蒸気圧は27°Cで $4.0 \times 10^3$  Pa、127°Cで $2.5 \times 10^5$  Paとする。

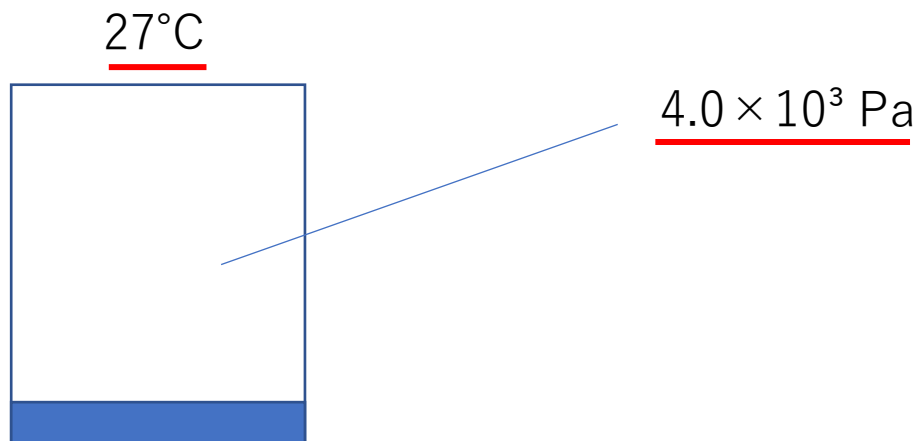
液体が存在する



気液平衡になる



飽和蒸気圧を示す



液体が存在する or 全て気体？

例題

27°Cにおいて、10Lの密閉容器に、水素1.0 gと酸素32 gの混合気体を入れた。次に、混合気体に点火し、水素を完全に燃焼させたのち、容器内の温度が127°Cになるまで放置した。最後に容器を冷却し、27°Cにした。なお、水滴の体積、水滴への気体の溶解は無視できるものとし、水の蒸気圧は27°Cで $4.0 \times 10^3$  Pa, 127°Cで $2.5 \times 10^5$  Paとする。

	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$		
反応前	0.50	1.0	0
変化量	-0.50	-0.25	+0.50
反応後	0	0.75	0.50 [mol]

27°Cでは全て気体かどうかわからない

全て気体だと仮定する

液体が存在する or 全て気体？

例題

27°Cにおいて、10Lの密閉容器に、水素1.0 gと酸素32 gの混合気体を入れた。次に、混合気体に点火し、水素を完全に燃焼させたのち、容器内の温度が127°Cになるまで放置した。最後に容器を冷却し、27°Cにした。なお、水滴の体積、水滴への気体の溶解は無視できるものとし、水の蒸気圧は27°Cで $4.0 \times 10^3$  Pa, 127°Cで $2.5 \times 10^5$  Paとする。

全て気体だと仮定する  $\rightarrow$

$$P \text{ (V)} = n \text{ (R) (T)}$$

10L     0.50mol      $8.3 \times 10^3$      300 K

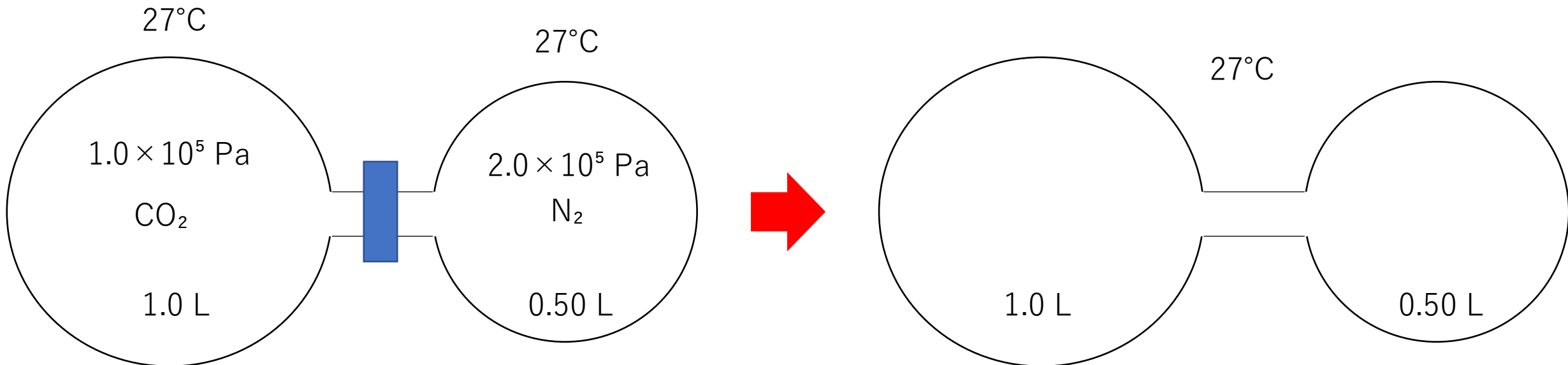
$P > \underline{P(\text{飽和蒸気圧})}$   $\rightarrow$  ありえない (仮定が違う)  $\rightarrow$  全て気体ではない  
 液体が存在しており 飽和蒸気圧を示す

その温度における最大圧力

$P < \underline{P(\text{飽和蒸気圧})}$   $\rightarrow$  ありうる (仮定が正しい)  $\rightarrow$  全て気体である  
 $PV = nRT$  で求めたPを示す

コック付き問題 (温度同じ場合)

$$P V = (\text{一定}) \quad \dots \text{ボイルの法則}$$
$$P(\text{全圧}) = P_A + P_B \quad \dots \text{ドルトンの分圧の法則}$$



コックを開いた後

$\text{CO}_2$ について  $1.0 \times 10^5 [\text{Pa}] \times 1.0 [\text{L}] = P_{\text{CO}_2} [\text{Pa}] \times 1.5 [\text{L}]$

$\text{N}_2$ について  $2.0 \times 10^5 [\text{Pa}] \times 0.50 [\text{L}] = P_{\text{N}_2} [\text{Pa}] \times 1.5 [\text{L}]$

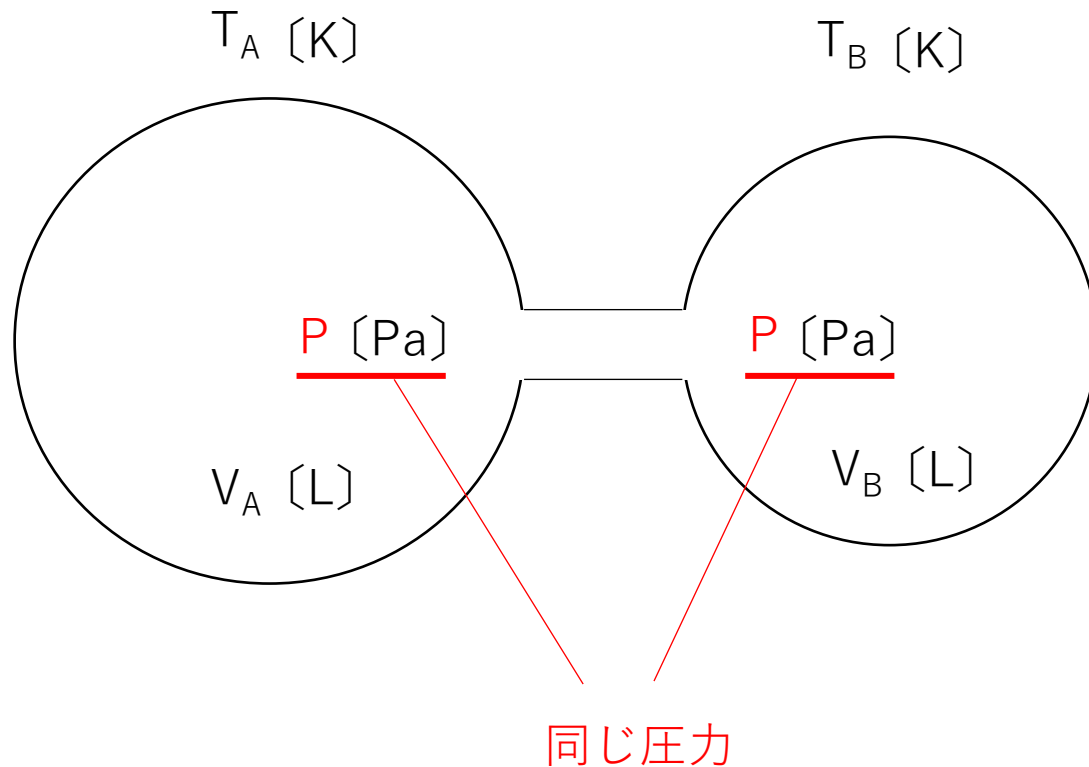
$$P(\text{全圧}) = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{N}_2}$$

コック付き問題 (温度違う場合)

3つの式を連立して解く!!

容器Aの中に存在する  
気体の物質量 $n_A$ について

$$n_A = \frac{P \times V_A}{R \times T_A}$$



容器Bの中に存在する  
気体の物質量 $n_B$ について

$$n_B = \frac{P \times V_B}{R \times T_B}$$

$$n_A + n_B = (\text{全体のmol})$$

【注意】化学 問題 I～IVに解答するに当たって、必要があれば次の値を用いよ。

原子量：H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23

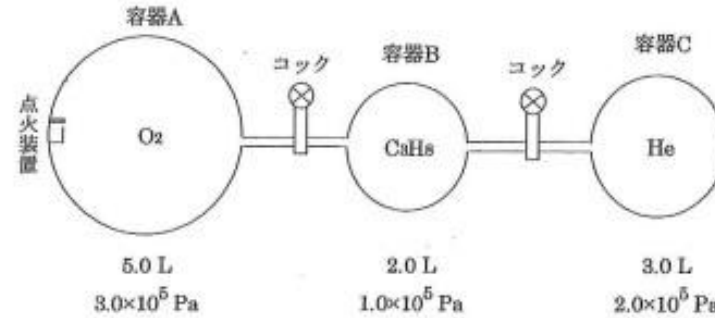
気体定数： $R = 8.3 \times 10^3$  [L・Pa/(K・mol)]

化学 問題 I

次の文章を読み、問1～問5に答えよ。

〔図〕に示すように、耐圧性の3つの容器A, B, Cがコックのついた細管でつながっている。各容器の内容積は、容器Aが5.0 L、容器Bは2.0 L、容器Cは3.0 Lであり、装置全体は絶対温度300 Kに保たれている。最初はすべてのコックが閉じられている。容器Aには酸素 $O_2$ が、容器Bにはプロパン $C_3H_8$ が、容器Cにはヘリウム $He$ が入っており、それぞれの容器内の圧力は $3.0 \times 10^5$  Pa、 $1.0 \times 10^5$  Pa、 $2.0 \times 10^5$  Paである。

ただし、容器の内容積は温度・圧力によって変化せず、連結部分の細管の内容積、点火装置の体積は無視できるものとする。各物質が気体として存在する場合は、理想気体の状態方程式に従うものとし、各気体の混合のみでは化学反応は起こらないものとする。また、液体の体積、液体への気体の溶解はいずれも無視できるものとする。なお、300 Kにおける水の飽和蒸気圧は $3.6 \times 10^3$  Paである。



〔図〕実験装置

問1. 容器A内の酸素の物質量は何 mol か。有効数字2桁で答えよ。

問2. 容器A内の酸素の質量は何 g か。有効数字2桁で答えよ。

問3. 容器AとBをつなぐコック、および容器BとCをつなぐコックを両方とも開いて、各気体が十分に混合されるまで放置した。この時、容器内の圧力に関して、次の(1)、(2)に答えよ。

(1) 酸素、プロパン、ヘリウムの分圧はそれぞれ何 Pa か。有効数字2桁で答えよ。

(2) 混合気体の全圧は何 Pa か。有効数字2桁で答えよ。

問4. 問3の操作後に、容器AとBをつなぐコックを再び閉じた後、点火装置により容器A内におけるすべてのプロパンを完全燃焼させた。反応終了後、容器をゆっくり冷却して300 Kに保ち、平衡状態になるまで放置した。この時、容器A内の圧力に関して、次の(1)、(2)に答えよ。

(1) 酸素、ヘリウム、二酸化炭素、水蒸気分圧はそれぞれ何 Pa か。有効数字2桁で答えよ。

(2) 混合気体の全圧は何 Pa か。有効数字2桁で答えよ。

問5. 問4の操作後に、容器AとBをつなぐコックを開き、A, B, Cすべての容器内が平衡状態になるまで放置した。この時、容器内の混合気体の全圧は何 Pa か。有効数字2桁で答えよ。

図2のように、圧力や温度によって変形しない容積 30 L の容器 A と、容積 20 L の容器 B が体積の無視できるバルブ C で連結されている。容器 A と容器 B の温度は個々に制御でき、各容器内の温度をそれぞれ一定に保ったり、自由に上げ下げしたりできる。バルブ C は開いており、両容器内には合わせて 18 g の水蒸気(理想気体とする)<sup>①</sup>のみが存在し、両容器とも内部は 127 °C に保たれている。

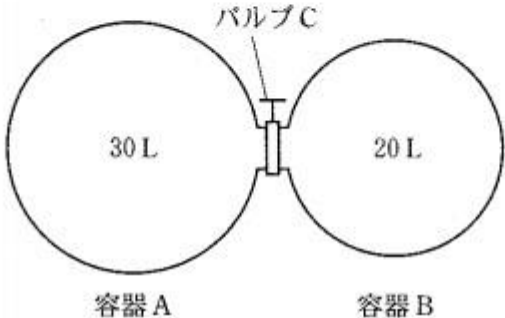


図 2

設問(1)：下線①の状態における容器内の圧力 [Pa] を有効数字 2 桁で求めよ。

設問(2)：下線①の状態の後、バルブ C を閉じ、容器 A 内の温度をゆっくりと下げたところ、 °C のときに液化が始まり、27 °C まで下げた時点で  g の水(液体)が容器 A 内に生成した。図 3 に示した水の蒸気圧曲線を参考にして、空欄  にあてはまる数値を次の (a)~(f) から一つ選べ。また、空欄  の数値を有効数字 2 桁で求めよ。なお、水(液体)の体積は無視してよい。

- (a) 49.4                      (b) 58.0                      (c) 72.2
- (d) 75.6                      (e) 85.7                      (f) 88.5

必要なときは次の値を用いよ。

原子量：H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Al = 27.0

気体定数： $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

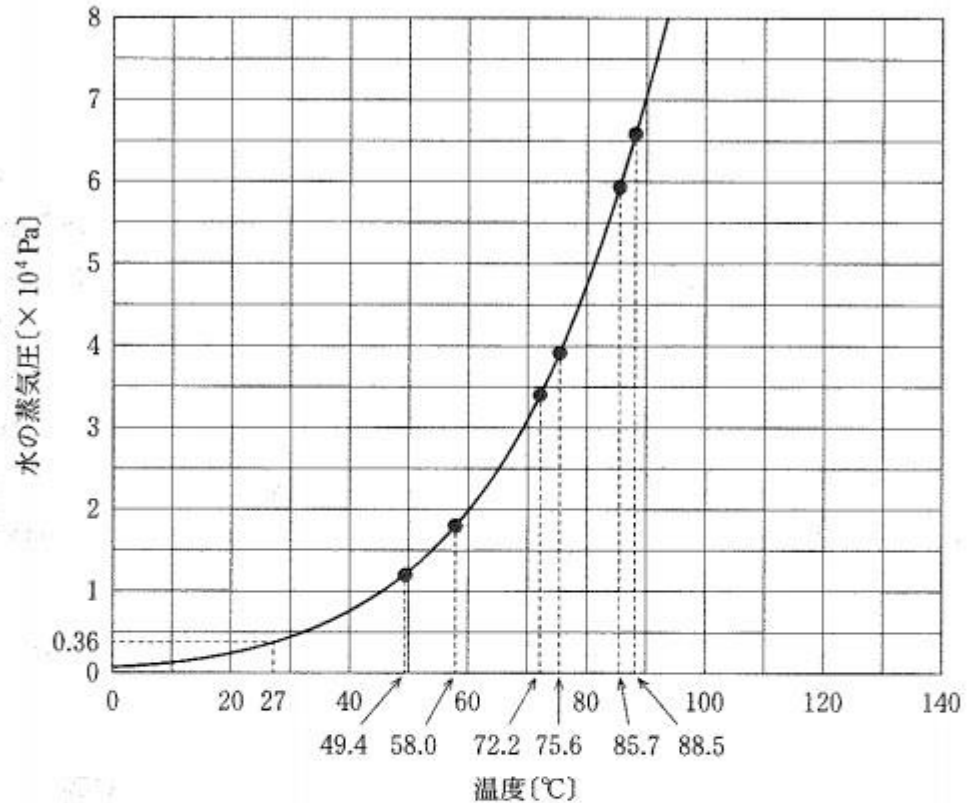


図 3

設問(3)：下線①の状態の後、バルブCを開けたまま容器A内のみを昇温して 327 °C とし、容器B内は 127 °C に保ったままとした。その結果、両容器内の間を水蒸気が移動し、両容器内の圧力が変化した。その後十分な時間が経過し、容器A内の圧力は  Pa、容器A内の水蒸気の物質量は  mol となった。空欄  と  の数値を有効数字 2 桁で求めよ。

必要なときは次の値を用いよ。  
 原子量：H = 1.00, C = 12.0, N = 14.0, O = 16.0, Al = 27.0  
 気体定数：8.3 × 10<sup>3</sup> Pa·L/(mol·K)



必要に応じて、原子量、定数は下記の値を使用すること。

原子量 H: 1.00 C: 12.0 N: 14.0 O: 16.0 Na: 23.0 Ar: 40.0 Cu: 63.6 I: 127

気体定数:  $8.30 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{mol} \cdot \text{K})$

I 以下の文章を読み、問に答えよ。[解答欄  ~  ]

メタンとアルゴンの混合気体を用いて、次の〔実験A〕〔実験B〕を行った。文章を読み、問に答えよ。なお、気体は全て理想気体として扱う。また、液体ならびに着火装置の体積や、気体の液体への溶解は、考慮しなくてよい。

〔実験A〕

a 47℃、大気圧  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  のもとで、混合気体 0.800 g を水上置換によって捕集した。捕集気体の体積は同温、同圧で 738 mL であった。次いで、捕集気体を、濃硫酸を用いて完全に乾燥させた。その結果、気体の体積は、同条件下で 664 mL となった。

〔実験B〕

b 混合気体 1.92 g と酸素 1.60 g を、ピストンを備え付けた密閉容器に封入した。このとき、ピストンは、内容積が 4.00 L となる位置に固定され、容器全体は 27℃ に保たれている。

次に、内容積を 4.00 L に保ったまま、容器内のメタンを、適当な着火装置を用いて完全燃焼させた。燃焼後、内容積が 3.32 L となるようピストンを移動し、容器全体を 47℃ に長時間保って容器内を平衡状態とした。

問1 図1に下線部aの水置換の様子を示した。空間Xの圧力を $P_x$ とした時、大気圧と下記の

ア～ウの関係にあるメスシリンダーの位置を、図1の①～③より選べ、

ア  $P_x > \text{大気圧}$

イ  $P_x = \text{大気圧}$

ウ  $P_x < \text{大気圧}$

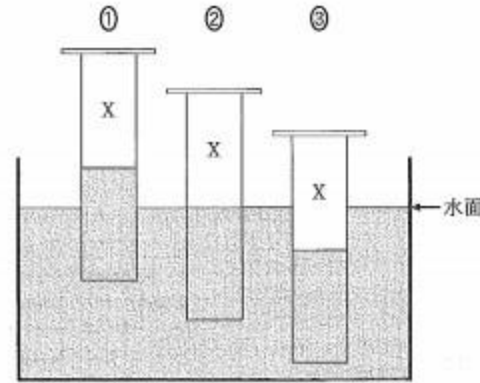


図1

問2 実験に用いた混合気体の平均の分子量を求めよ。ただし、混合気体中のメタンとアルゴンは、均一に混合されているが、互いに反応しないものとする。

エ オ

問3 [実験B]の下線部bにおいて、密閉容器内のアルゴンの分圧は何Paか。

カ . キ  $\times 10^{\text{ク}} \text{Pa}$

問4 [実験B]の操作後、密閉容器内に生成した二酸化炭素の分圧は何Paか。

コ . サ  $\times 10^{\text{セ}} \text{Pa}$

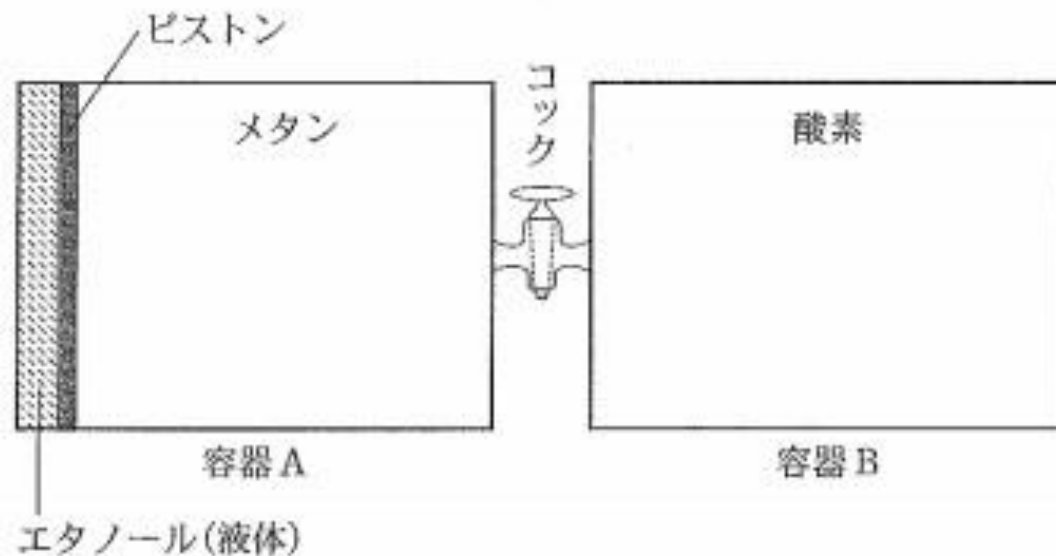
問5 [実験B]の操作後、容器内に液体として存在する水の物質量は、容器内に存在する水全体の物質量の何%か。

セ ソ %

問6 [実験B]で生成した液体の水を、温度を変えずに全て蒸発させたい。この場合、密閉容器の内容積が何Lになるようにピストンを動かせばよいか。

タ . チ  $\times 10^{\text{ツ}} \text{L}$

問 2 図に示すように容器 A と容器 B は閉じたコックで連結しており、容器 A には抵抗なく移動するピストンが備えられている。ピストンの左側にはエタノール(液体)を隙間なく充填してピストンを固定し、ピストンの右側にはメタンを封入した。容器 A の温度は 300 K で、メタンの圧力は  $3.2 \times 10^4 \text{ Pa}$  であった。ピストン、コックおよび容器の材質は他へ熱を伝えないものとし、ピストン、コックおよび液体の体積は無視してよい。次の問い(a)~(d)に答えなさい。



必要なら次の値を用いなさい。

原子量：H = 1.0, C = 12, O = 16, Na = 23, S = 32, Cu = 64,

アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ , ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ,

すべての気体は理想気体として扱うものとする。

ただし、気体定数  $R$  は  $8.0 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{K} \cdot \text{mol})$  として計算しなさい。

(a) ピストンの右側の温度を 300 K に保ち、ピストンの左側の温度を 330 K まで上昇させ、ピストンの固定を解除して平衡状態にすると、エタノールは一部気化し、ピストンは右に移動した。この時、気体となったエタノールの物質量は 0.25 mol で、エタノール(気体)の占める体積とメタンが占める体積の比は 1 : 2 であった。次の問い(i), (ii)に答えなさい。

(i) 容器 A に含まれているメタンの物質量はいくつか。最も近い値を

①~⑥の中から一つ選びなさい。  mol

- ① 0.35                      ② 0.55                      ③ 0.67  
④ 1.0                        ⑤ 1.3                        ⑥ 1.5

(ii) 330 K におけるエタノールの蒸気圧はいくつか。最も近い値を①~⑥

の中から一つ選びなさい。  Pa

- ①  $4.0 \times 10^4$               ②  $4.4 \times 10^4$               ③  $4.8 \times 10^4$   
④  $5.3 \times 10^4$               ⑤  $6.0 \times 10^4$               ⑥  $6.6 \times 10^4$

(b) ピストンの右側の温度を 300 K に保ったまま、ピストンの左側の温度を 350 K まで上昇させると、ピストンは(a)の時よりさらに右に移動して止まった。この状態でコックを開いたところ、ピストンは動かず、容器 A のピストンより右側の体積と容器 B の体積の合計が 39.6 L であった。容器 B は温度が 300 K で、コックを開く前にはメタンの物質量の 2 倍の酸素が入っていた。気体として存在するエタノールの物質量はいくつか。最も近い値を①~⑥の中から一つ選びなさい。  mol

- ① 0.35                      ② 0.55                      ③ 0.67  
④ 1.0                        ⑤ 1.3                        ⑥ 1.5

必要なら次の値を用いなさい。

原子量：H = 1.0, C = 12, O = 16, Na = 23, S = 32, Cu = 64,

アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ , ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ,

すべての気体は理想気体として扱うものとする。

ただし、気体定数  $R$  は  $8.0 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  として計算しなさい。

(c) メタンを完全に燃焼させた後、容器 A と容器 B の温度を 350 K に保ったところ、エタノール(液体)が、ちょうどすべて気化して平衡状態となった。350 K における水の蒸気圧を  $5.0 \times 10^4 \text{ Pa}$  とし、気体の水への溶解を無視できるとする。次の問い(i), (ii)に答えなさい。

(i) 容器に存在する水蒸気の物質量はいくつか。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。  mol

- ① 0.35                      ② 0.55                      ③ 0.67  
 ④ 1.0                        ⑤ 1.3                        ⑥ 1.5

(ii) 最初に入っていたエタノールの物質量はいくつか。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。  mol

- ① 0.35                      ② 0.55                      ③ 0.67  
 ④ 1.0                        ⑤ 1.3                        ⑥ 1.5

(d) ピストンより左側を 350 K に保ったまま、容器 B を含むピストンの右側を 370 K にして平衡状態にした時、気体として存在するエタノールの物質量はいくつか。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。370 K における水の蒸気圧を  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  とする。  mol

- ① 0.35                      ② 0.55                      ③ 0.67  
 ④ 1.0                        ⑤ 1.3                        ⑥ 1.5

必要なら次の値を用いなさい。

原子量：H = 1.0, C = 12, O = 16, Na = 23, S = 32, Cu = 64,

アボガドロ定数： $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$ , ファラデー定数： $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$ ,

すべての気体は理想気体として扱うものとする。

ただし、気体定数  $R$  は  $8.0 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$  として計算しなさい。