

高3 化学総合 S・SA～春期講習会第4回～<解答>◆気液平衡◆

<予習問題>

【1】

<解答>

問 (A) ウ 問 (B) エ 問 (C) エ 問 (D) ウ 問 (E) 7倍

<解説>

問 (A) 沸点は大気圧と蒸気圧が等しくなる温度である。飽和蒸気圧曲線より、蒸気圧が $8.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ のときの温度は約 74°C である。

問 (B) 容器①のとき、大気圧と飽和蒸気圧が等しくなるまでは、気体を生じない。
大気圧と飽和蒸気圧が等しくなると、温度一定で気体の体積は大きくなり、
すべて気体になるとシャルルの法則にしたがって、気体の体積と温度は比例する。
容器②のとき、シャルルの法則にしたがって、気体の体積と温度は比例する。

問 (C) 気液平衡である間は、一定圧力下（飽和蒸気圧）で体積は大きくなる。液体が
すべて気体になると、ボイルの法則にしたがって、圧力と体積は反比例する。

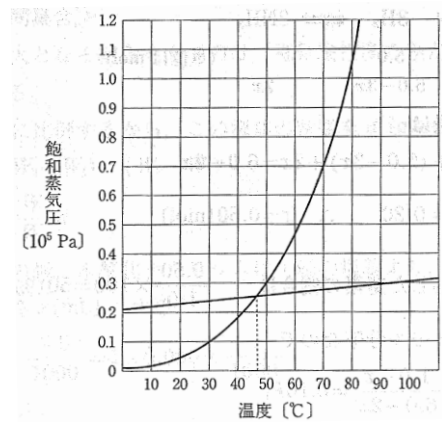
問 (D) エタノールが気液平衡のときは、圧力と
温度の関係は飽和蒸気圧曲線にしたがう。
エタノールがすべて気体のときは、気体の状態
方程式にしたがう。したがって、飽和蒸気圧
曲線と気体の状態方程式の交点で、気液平衡の
エタノールがすべて気体になる。
エタノールがすべて気体のときの状態方程式
は、圧力を $P \text{ [Pa]}$ 、温度を $t \text{ [}^\circ\text{C]}$ とすると

$$P \times 1.0 = 0.010 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + t)$$

$$t = 0 \text{ [}^\circ\text{C]} \text{ のとき } P \approx 0.22 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

$$t = 100 \text{ [}^\circ\text{C]} \text{ のとき } P \approx 0.30 \times 10^5 \text{ [Pa]}$$

グラフより、約 48°C でエタノールはすべて気体になる。



問 (E) 57°C におけるエタノールの飽和蒸気圧は $0.4 \times 10^5 \text{ Pa}$ である。

また、窒素についての気体の状態方程式より

$$P_{\text{N}_2} \times 0.50 = 0.050 \times 8.31 \times 10^3 \times (273 + 57)$$

すなわち $P \approx 2.7 \times 10^5 \text{ [Pa]}$ したがって $\frac{2.7 \times 10^5}{0.4 \times 10^5} = 6.7 \approx 7 \text{ [倍]}$

【2】

<解答>

問1 (1) 2.0 mol (2) 2.4 mol (3) 0.67 atm

問2 (1) 11 g (2) $P=5.9 \times 10^{-4} T$ (3) 0.10 atm (4) 11 L (5) 2.0 g

<解説>

問1 (1) 求める N_2O_4 の物質量を x [mol] とすると

$$1 \times 49.2 = x \times 0.082 \times 300 \quad \text{より} \quad x = 2.0 \text{ [mol]}$$

(2) 同温・同圧下では、物質量は体積に比例する。

$$2.0 \times 1.2 = 2.4 \text{ [mol]}$$

(3) $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$

平衡前 2.0 [mol] 0 [mol]

平衡後 $2.0 - x$ [mol] $2x$ [mol] 合計 $2.0 + x$ [mol]

$$2.0 + x = 2.4 \text{ [mol]} \quad \text{であるから} \quad x = 0.4 \text{ [mol]}$$

N_2O_4 は $2.0 - 0.4 = 1.6$ [mol] であるから分圧は

$$1.0 \times \frac{2.0 - x}{2.0 + x} = 1.0 \times \frac{1.6}{2.4} = 0.666 \doteq 0.67 \text{ [atm]}$$

問2 (1) 最初の状態での N_2 の分圧は $1.0 - 0.2 = 0.8$ [atm] である。また、 67°C のエタノールの飽和蒸気圧は、図より約 0.64 atm であるから、この状態ではエタノールは全量気体である。物質量と分圧は比例するから、求める N_2 の質量を x [g] とすると、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 46.0$ より

$$\frac{x}{28.0} : \frac{4.6}{46.0} = 0.8 : 0.2 \quad \text{よって} \quad x = 11.2 \doteq 11 \text{ [g]}$$

(2) 混合気体の体積を V [L] , 気体定数を R [atm · L/(K · mol)] とすると、エタノールの分圧について

$$0.2 \times V = \frac{4.6}{46.0} \times R \times (273 + 67) \quad \text{より} \quad V = 170R$$

よって、エタノールが全量気体の場合

$$P \times V = P \times 170R = \frac{4.6}{46.0} \times R \times T$$

$$P = \frac{4.6}{170 \times 46.0} T = 5.88 \times 10^{-4} T \doteq 5.9 \times 10^{-4} T$$

T について解いて、 $T = 1700P$ も可。

(3) 平衡状態で、エタノールの全量が気体であると仮定すると、その分圧は

$$P = 5.9 \times 10^{-4} \times 303 = 0.178 \doteq 0.18 \text{ [atm]}$$

となり、飽和蒸気圧より大きい。よって、実際の分圧は飽和蒸気圧の 0.10 atm に等しい。

(4) ピストンを自由にする前の全圧は 1.0 atm より小さい。よって、ピストンを自由に動けるようにすることで混合気体は圧縮され全圧が 1.0 atm に達することで平衡状態となる。ゆえにそのときの N₂ の分圧は $1.0 - 0.1 = 0.9$ [atm] 求める体積を V [L] とすると

$$0.9 \times V = \frac{11.2}{28.0} \times 0.082 \times 303 \quad \text{より} \quad V = 11.0 \div 11 \text{ [L]}$$

※ 温度が 30°C のままで、混合気体の体積は減少するのであるから、エタノールはいく分か凝縮するが分圧は 0.1 atm のままである。また、体積減少(圧縮)によって N₂ の分圧は $1.0 - 0.1 = 0.9$ [atm] にまで増加する。

(5) 求める質量を x [g] とすると

$$0.1 \times 11.0 = \frac{x}{46.0} \times 0.082 \times 303 \quad \text{より} \quad x = 2.03 \div 2.0 \text{ [g]}$$

【3】

<解答>

問1 蒸発平衡の状態 問2 1.00×10^{-1} mol 問3 7.46×10^{-1} atm

問4 下図1

問5 下図2

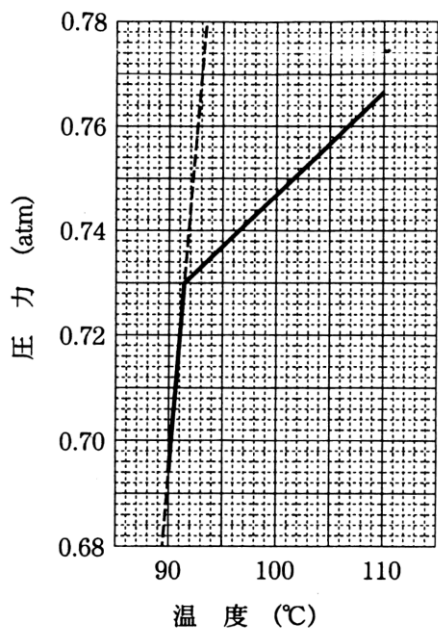


図 1

(破線は、水の飽和蒸気圧曲線を示す)

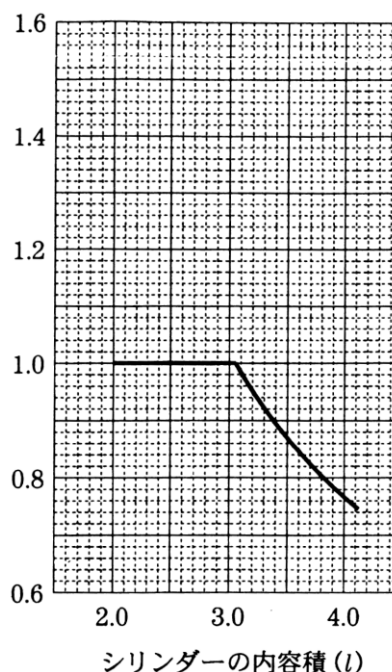


図 2

問6 実在気体では、分子自身に体積があり、また分子間力がはたらいでいるため。

<解説>

問1 水を密閉容器に入れ放置すると、水の一部は蒸発して水蒸気になるとともにその水蒸気の一部は凝縮して水にもどり、やがて蒸発も凝縮も見かけ上おこらなくなったようにみえる状態になる。これは、単位時間あたりに蒸発する分子の数と凝縮する分子の数が等しくなったためである。このような互いに逆向きの変化の速さが等しくなり見かけ上変化が認められない状態を一般に平衡状態といい、蒸発に関わる場合は蒸発平衡の状態という。

問2 110°Cのときの圧力が 0.766 atm と、図1の飽和蒸気圧曲線の110°Cのときの数値より小さいので、このときはすべて気体になっているとわかる。シリンダー内に入れた水の物質量を n [mol] とおくと、気体の状態方程式 $PV=nRT$ より

$$0.766 \times 4.10 = n \times 0.0820 \times (273 + 110)$$

これを解いて $n = 1.00 \times 10^{-1}$ [mol]

問3 100°Cですべて気体になっていると考えて、測定される圧力を P [atm] とおくと、
 気体の状態方程式より

$$P \times 4.10 = 1.00 \times 10^{-1} \times 0.0820 \times (273 + 110) \quad \text{これを解いて} \quad P = 0.746 \text{ [atm]}$$

この値は、100°Cのときの水の飽和蒸気圧 1 atm より小さく、すべて気体となっていることがわかる。

問4 すべて気体と考えた場合のグラフは、 t [°C] のとき P [atm] として

$$P \times 4.10 = 1.00 \times 10^{-1} \times 0.0820 \times (273 + t)$$

$$P = 2.00 \times 10^{-3} (273 + t)$$

このグラフは図 A の直線になるが、91.3°C付近で飽和蒸気圧曲線と交わる。すなわち、91.3°Cより低い温度ではすべて気体と考えたときの圧力が飽和蒸気圧の値を超えるので、すべて気体として存在できず一部液体になっており、飽和蒸気圧を示すことがわかる。飽和蒸気圧とは、気体として存在できる限界の圧力と考えるとよい。

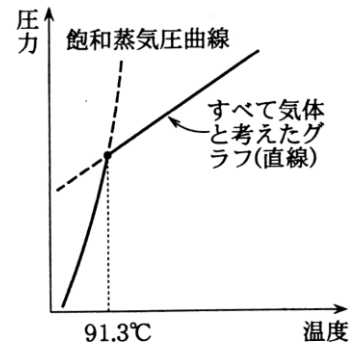


図 A

問5 100°Cで 4.10 L のときはすべて気体となっている。
 4.10 L から 2.00 L に圧縮していくと、気体の間は、
 ボイルの法則にしたがって圧力が増加するが、
 圧力が 100°Cでの水の飽和蒸気圧 1 atm になると
 一部液体になり始め、さらに圧縮すると液体が増え、
 圧力は 1 atm のままである。

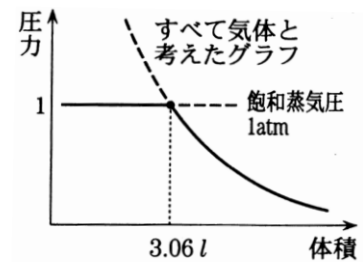


図 B

$$PV = 0.746 \times 4.10 \approx 3.06 \text{ より,}$$

$$P = 1.00 \text{ [atm] のとき} \quad V \approx 3.06 \text{ [L]}$$

なので、これより小さい体積では、1.00 atm に保たれる (図 B)。

問6 気体の状態方程式に厳密にしたがう気体を理想気体といい、分子間力が存在せず
 分子自身の体積が 0 であると仮定した気体である。実在気体では、高温・低圧である
 ほど、気体の体積に及ぼす分子自身の体積の影響も分子運動に及ぼす分子間力の影響
 も小さくなり、気体の状態方程式が適用できる。