

発展例題 2-1

【問題文】

次の文章を読み、(1)~(5)に答えよ。ただし気体はすべて理想気体と考える。気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とし、 0°C は 273 K とする。また、液体の水の体積は、気体の体積に比べて無視できるほど小さいものとし、気体の水への溶解量は無視できるものとする。Hの原子量は1.00とせよ。

図1のように質量を無視できる可動式のふたをもつ気密性の容器と容積100 mLの水素ボンベが接続されている。接続部分の体積は無視することができる。容器内部の圧力は常に大気圧 ($1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$) と等しく、気体の体積の増減に伴いふたが上下に動く。室温 (27°C) において容器に酸素 2.00 Lが入っていた。①容器と水素ボンベ間のコックを開いて水素ボンベから容器へ適当量の水素ガスを送り込んだ。コックを閉じたときに水素ボンベ内部の圧力は $2.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ まで低下していた。また容器内の体積は 8.00 L となった。容器へ水素ガスを送り込む前後で水素ボンベ内部と容器内部の温度は共に 27°C のままであった。

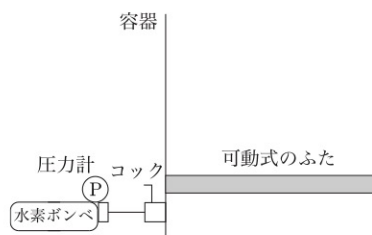


図1

次に容器内で混合気体を完全に燃焼させた。反応後、②十分長時間放置すると、容器内部の温度は 27°C になった。その後、容器を徐々に加熱したところ、③容器内部の温度が 97°C になった。このとき、容器内に水滴は存在しなかった。

- (1) 下線部①において、水素を容器に送り込む前後で水素ボンベの総質量は減少した。その減少量 [g] を、有効数字2桁で求めよ。
- (2) 下線部①において、水素を送り込む前の水素ボンベ内部の圧力 [Pa] を、有効数字2桁で求めよ。
- (3) 下線部②における容器の体積 [L] を、有効数字3桁で求めよ。ただし、 27°C での飽和水蒸気圧を $4.00 \times 10^3 \text{ Pa}$ とする。
- (4) 下線部③における水蒸気分圧 [Pa] を、有効数字2桁で求めよ。
- (5) 下線部③における容器の体積 [L] を、有効数字2桁で求めよ。

☆気体問題のポイント

- ・とにかく図を描け! (定積・体積可変の意識)
- ・図に書くもの: 物質と P, V, n, T

(1) H_2 送る前

H_2 送った後

左の O_2 : $10^5 \cdot 2 = n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot (27 + 273)$
 右の H_2 と O_2 : $10^5 \cdot 8 = (n_{\text{H}_2} + n_{\text{O}_2}) \cdot R \cdot (27 + 273)$
 $\therefore n_{\text{H}_2} = \frac{8 \times 10^5}{300R} - \frac{2 \times 10^5}{300R} = \frac{6 \times 10^5}{300R}$
 7. 質量は $\frac{6 \times 10^5}{300R} \times 2.00 \div 0.49 \text{ g}$

☆計算の工夫

分母の R はできるだけ残す! 最後に計算

☆答案の書き方

- 4要素を意識。「文中設定の説明」「立式の根拠」
 - 立式、答え
- 「分圧を P_a とする」「E.O.S あり」

今回であれば...

実験状況は下図の通り。

H_2 送る前

H_2 送った後

① 「はじめの O_2 , 送りこんだ H_2 をそれぞれ $n_{\text{O}_2} [\text{mol}]$, $n_{\text{H}_2} [\text{mol}]$ とする。左, 右, それぞれについて E.O.S あり」
 ② 左: $1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 2.00 \text{ L} = n_{\text{O}_2} \cdot R \cdot 300 \text{ K}$
 右: $1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 8.00 \text{ L} = (n_{\text{O}_2} + n_{\text{H}_2}) \cdot R \cdot 300 \text{ K}$
 よて $n_{\text{H}_2} = \frac{6 \times 10^5}{300R}$, 求める質量は。
 $n_{\text{H}_2} [\text{mol}] \times 2.00 [\text{g/mol}] = 0.491 \div 4.9 \times 10^{-1} \text{ g}$
 途中計算が99% NG! ④ 1桁99%取らぬ

☆分圧と分体積

分体積禁止! どうしても使ったら実際に仕切りを入れるよ

H_2 送る前

H_2 送った後

よて E.O.S あり $1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 6.00 \text{ L} = n_{\text{H}_2} \cdot R \cdot 300 \text{ K}$
 (以下同じ)

(2)

H_2 送った後

ボンベに残った H_2 を $n'_{\text{H}_2} [\text{mol}]$ とする。E.O.S あり
 $2.00 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 0.10 \text{ L} = n'_{\text{H}_2} \cdot R \cdot 300 \text{ K}$
 $\therefore n'_{\text{H}_2} = \frac{0.2 \times 10^5}{300R}$
 よて、はじめに存在していた水素は $(n_{\text{H}_2} + n'_{\text{H}_2}) [\text{mol}]$
 なんで、求める圧力を $P_2 [\text{Pa}]$ とし E.O.S あり
 $P_2 \cdot 0.1 \text{ L} = (n_{\text{H}_2} + n'_{\text{H}_2}) \cdot R \cdot 300 \text{ K}$
 $\therefore P_2 = 6.2 \times 10^6 [\text{Pa}]$

(3) ☆反応は反応表で整理

mol で書くのが基本。10⁻¹ mol など基準にしてもOK

☆気体反応での水の扱い

・ all 液体 / all 気体 / -部 液体 の判定

☆分圧の求め方

定積では E.O.S

定圧では ① 全圧 × モル分率, ② 分圧の和が全圧

反応表は以下のように書ける。

	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	$\left[\times \frac{10^5}{300R} \text{ mol} \right]$
前	6	2
Δ	-4	-2
後	2	0
		4

単位

生じた水が全て気体と仮定すると、状況は下図。

H_2 2, H_2O 4

($\times \frac{10^5}{300R} \text{ mol}$)

よて、仮定は誤りで、液体の水が存在。蒸気圧

水素の分圧は、全圧 - 蒸気圧 あり。 $9.6 \times 10^6 \text{ Pa}$
 ゆえ、求める体積を $V [\text{L}]$ として、 H_2 について E.O.S あり
 $9.6 \times 10^6 \text{ Pa} \cdot V = \frac{2 \times 10^5}{300R} \text{ mol} \cdot R \cdot 300 \text{ K}$
 $\therefore V = 2.08 \text{ L}$

(4) 状況は下図。

今回は水は全て気体

H_2 2, H_2O 4

($\times \frac{10^5}{300R} \text{ mol}$)

よて、水 1 分圧: $1.00 \times 10^5 \times \frac{4}{4+2} = 6.66 \times 10^6$
 $\div 6.7 \times 10^6 \text{ Pa}$

(5) 求める体積を $V' [\text{L}]$

全体について、E.O.S あり

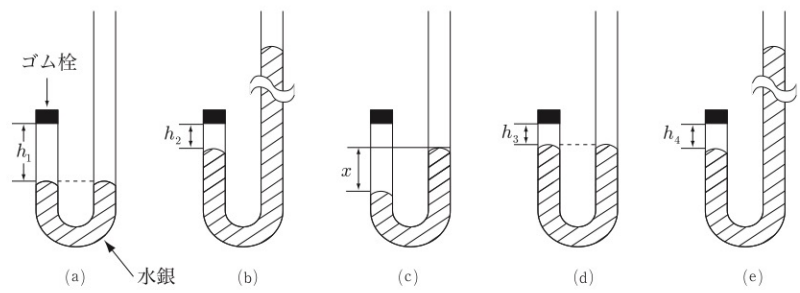
$$1.00 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot V' = \frac{6 \times 10^5}{300R} \cdot R \cdot 370 \text{ K}$$

$$\therefore V' = 7.4 \text{ L}$$

発展例題 2-2

【問題文】

(1)~(5)の問いに答えよ。なお、気体はすべて理想気体として振る舞うものとする。また、気体定数は $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とし、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$ とする。



- (1) 断面積が 1.0 cm^2 の U 字管の左側に窒素を入れ、水銀で閉じ込めた。温度が 25°C のとき、(a)に示すように $h_1 = 12.4 \text{ cm}$ であった。大気圧が $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるとして、閉じ込められている窒素の物質量を有効数字 2 桁で記せ。
- (2) (1)の系で U 字管の右側から水銀を加え、温度 25°C で(b)に示すように $h_2 = \frac{h_1}{2} = 6.2 \text{ cm}$ にするには、水銀は何 mL 必要か。小数第 1 位まで求めよ。
- (3) (1)の系で温度を 80°C にしたところ、(c)に示すように水銀柱の高さに $x \text{ cm}$ の差ができた。水銀の密度は温度が変わっても変化しないものとする。
- 1) このときの気体の占める体積 [mL] を x を用いて表せ。
- 2) 気体に加わる圧力 [Pa] を x を用いて表せ。
- 3) 1) および 2) の結果を用いて、 x を得るための関係式を記せ。
- (4) U 字管に、窒素の代わりに、 25°C 、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の NO 12.4 mL と酸素 6.2 mL を注入し、 25°C でしばらく放置した。このとき、大気圧下で(d)に示すように $h_3 = 7.5 \text{ cm}$ となった。生成した気体が NO_2 と N_2O_4 との平衡混合物であるとして、各気体の物質量を有効数字 2 桁で記せ。計算過程も示せ。
- (5) (4)の系で U 字管の右側に水銀を加え、気体にかかる圧力が $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ になるようにした。このとき、(e)に示す h_4 はどうか。以下の(ア)~(イ)より選び、その理由を簡潔に述べよ。
- (ア) $\frac{h_3}{2}$ より小さくなる (イ) $\frac{h_3}{2}$ になる (ウ) $\frac{h_3}{2}$ より大きくなる

★ 水銀柱から圧力を見る

- ・ 同じ高さは 同じ圧力
- ・ 圧力は 液面の 高さ に 比例

★ U 字管の扱い ← 半透膜が 5 分と もと 面倒 28

- ・ 液面差, 半分にするか否か 図で 判断

(1) 25°C $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ N_2 の 体積 は

$1.0 \text{ cm}^2 \cdot 12.4 \text{ cm} = 12.4 \text{ cm}^3 = 1.24 \times 10^{-2} \text{ L}$

圧力は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ より、求める物質量 $n_1 [\text{mol}]$

として N_2 について E.O.S より、

$1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 1.24 \times 10^{-2} \text{ L} = n_1 \cdot R \cdot 298 \text{ K}$

$\therefore n_1 = 5.01 \times 10^{-4} \approx 5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}$

(2) ★ 変化は 図に ま と め る !!

25°C $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

体積が 半分 になったので、 N_2 の 圧力 は

$2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。大気圧は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ であるので、

Hg による 圧力 は $1.0 \times 10^5 \text{ Pa} = 76 \text{ cm Hg}$ 。

よって 左 図 より 88.4 cm の Hg を 加 え ね ば な ら ず、

$88.4 \text{ cm} \cdot 1 \text{ cm}^2 = 88.4 \text{ cm}^3 = 88.4 \text{ mL}$

(3) $25^\circ\text{C} \rightarrow 80^\circ\text{C}$ $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

左 図 より、 半分?

1): $(h_1 + \frac{1}{2}x) \text{ cm} \times 1 \text{ cm}^2 = (12.4 + \frac{1}{2}x) \text{ mL}$

2): $(1 + \frac{x}{76}) \times 10^5 \text{ Pa}$ ← E.O.S と 単位 違 っ て も OK?

3): ★ 物質 量 - 定 め る と き に は 求 め る 値 入 れ る も 活 用

$\frac{1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \cdot 12.4 \text{ mL}}{298 \text{ K}} = \frac{(1 + \frac{x}{76}) \times 10^5 \text{ Pa} \cdot (12.4 + \frac{1}{2}x) \text{ mL}}{353 \text{ K}}$

(4) ★ 気体 の 体積 \rightarrow 即 mol \wedge

★ 標準状態は $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、 0°C ← 今 日 は OK

25°C $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$

h_1 と 温度、圧力 等 し い の で、気体 の 物質 量 は

$5.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \frac{7.5}{12.4} = 3.03 \times 10^{-4} \text{ mol}$

(149.99%)

また、(1) と 比較 し て

$\begin{cases} \text{NO} : 5.01 \times 10^{-4} \text{ mol} \\ \text{O}_2 : 2.505 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{cases}$

これは $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2$ の 反 応 を 起 こ し た 後

以下 の 平 衡 に 至 る。

$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4 \quad [\times 10^{-4} \text{ mol}]$

前	5.01	0	
Δ	-2y	+y	
後	5.01-2y	+y	total

この total が $3.03 \times 10^{-4} \text{ mol}$ と 等 し く、 $y = 1.98$

以上より

$\begin{cases} \text{NO}_2 : \{5.01 - (1.98 \times 2)\} \times 10^{-4} = 1.05 \times 10^{-4} \approx 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \\ \text{N}_2\text{O}_4 : 1.98 \times 10^{-4} \approx 2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \end{cases}$

(5) ★ 平衡 の 移動: 「濃度」(全体/個別) と 「温度」変化 に 帰 着

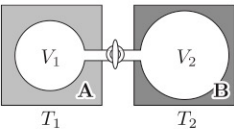
(3), 加 圧 により 気体 全体 の 濃度 が 上 が る の で、

気体 の 総 粒 子 数 を 減 ら す 方 へ 平 衡 が 移 動 す る か ら、

発展例題 2-3

【問題文】

右図のように、温度 T_1 [K] の恒温槽に浸された体積 V_1 の容器 **A** と、温度 T_2 [K] の恒温槽に浸された体積 V_2 の容器 **B** とが、コックで仕切られた容器で接続されている ($T_1 < T_2$)。はじめ、両容器内は真空であり、コックは閉じられている。気体定数を R [Pa・L/(K・mol)] として、以下の問いに答えよ。計算過程も記せ。



- (1) 容器 **A** に窒素を、容器 **B** に酸素を、それぞれ圧力 P_A [Pa]、 P_B [Pa] になるまで封入した。その後コックを開けて十分長時間放置したときの、容器内の圧力 P [Pa] を求めよ。
- (2) (1)とは別に、容器 **A** は真空のまま、容器 **B** 内に N [mol] の水を封入し、コックを開けて十分長時間放置した。コックを開けて十分長時間放置した後の、容器内の水蒸気の圧力を求めよ。ただし、温度 T_1 [K]、 T_2 [K] における水の飽和蒸気圧はそれぞれ P_1 [Pa]、 P_2 [Pa] ($P_1 < P_2$) とする。また、解答には集合の最小値を表す記号 $\min\{x, y\}$ を用いてよい。

☆ 2つの部屋がっなが、ているワス..?

全圧は同じ. 分圧も (物量) 同じ

☆ 温度の異なる部屋がっなが、ている

物質保存の式を立てる

(1) ・コック開閉前後で mol 保存.

コック開閉前: N_1, O_2 をそれぞれ N_1 [mol]、 N_2 [mol] として

E.O.Sより、
$$\begin{cases} P_A \cdot V_1 = N_1 \cdot R \cdot T_1 \\ P_B \cdot V_2 = N_2 \cdot R \cdot T_2 \end{cases} \therefore \begin{cases} N_1 = \frac{P_A V_1}{R T_1} \\ N_2 = \frac{P_B V_2}{R T_2} \end{cases}$$

コック開放後の A, B 内の物質量を x, y [mol] として

E.O.Sより、
$$\begin{cases} P V_1 = x R T_1 \\ P V_2 = y R T_2 \end{cases} \therefore \begin{cases} x = \frac{P V_1}{R T_1} \\ y = \frac{P V_2}{R T_2} \end{cases}$$

物質保存より、 $N_1 + N_2 = x + y$

$$\therefore P = \frac{P_A V_1 T_2 + P_B V_2 T_1}{V_1 T_2 + V_2 T_1}$$

(2) ☆ 気体反応での水の扱い

・ all 液体 / all 気体 / -部液体. の判定

水が全て気体と仮定する. A, B 内の水蒸気を x, y [mol] とする。

E.O.Sより
$$\begin{cases} P \cdot V_1 = x \cdot R \cdot T_1 \\ P \cdot V_2 = y \cdot R \cdot T_2 \end{cases} \therefore \begin{cases} x = \frac{P V_1}{R T_1} \\ y = \frac{P V_2}{R T_2} \end{cases}$$

物質保存より、

$$N = x + y \quad \therefore P = \frac{N R T_1 T_2}{V_1 T_2 + V_2 T_1}$$

これが P_1 超えと、A で凝縮するんで、

$$\min \left\{ \frac{N R T_1 T_2}{V_1 T_2 + V_2 T_1}, P_1 \right\}$$