

## 気体の法則 09 混合気体と蒸気圧

まず用語の説明です。

### 気液平衡

気体と液体が共存しているとき、

単位時間に液体が蒸発する分子数と気体が凝縮する分子数が等しい状態

※気液平衡状態にある物質の分圧はその蒸気圧と等しい。

### 蒸気圧 (平衡蒸気圧)

任意の温度において、ある物質の気体が、その液体状態あるいは固体状態と平衡にあるとき、その気体が示す圧力 (飽和蒸気圧)

※蒸気圧は物質の種類と温度で定まる。

※一般には温度の上昇とともに増加する。

※ある温度における気体の圧力はその蒸気圧を越えることはない。

※物質が固体のときの蒸気圧を昇華圧ともいう。

※同じ物質でも液体状態での蒸気圧の大きさと固体状態での蒸気圧 (昇華圧) の大きさは異なる。したがって、液体状態での蒸気圧の方が昇華圧より大きいような温度では、液体は蒸発し気体になり、気体は昇華し固体になるため、状態変化を全体的に見ると、液体から固体への状態変化、すなわち凝固が起こる。

逆の場合は、固体は昇華し気体になり、気体は凝縮し液体になるため、状態変化を全体的に見ると固体から液体への状態変化、すなわち融解が起こる。

また、両蒸気圧が等しい温度では、液体と固体の間で平衡が成り立ち、この温度を融点という。

では本題

### 例

27°Cの条件下、エタノールが体積 83L の密閉された容器に入っているとしましょう。

ちなみに、エタノールの 27°Cでの蒸気圧は 63mmHg です。

では、次の 2つのケースについて考えてみましょう。

#### ケース 1 : 容器内に 0.10mol のエタノールが入っている場合

仮にエタノールがすべて蒸発して気体になるとすると、

気体の状態方程式からその分圧を求めることができますね。  
分圧を  $P_1$  とすると、

$$P_1 = \frac{0.10 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)}{83} = 0.030 \times 10^5 [\text{Pa}] \approx 23 [\text{mmHg}]$$

となり、27°Cにおけるエタノールの蒸気圧 63mmHg より低いので、

「0.10mol のエタノールはすべて蒸発」して気体になります。

ケース 2 : 容器内に 0.50mol のエタノールが入っている場合

この場合もエタノールがすべて蒸発して気体になると仮定し、その分圧を  $P_2$  とすると、

$$P_2 = \frac{0.50 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)}{83} = 0.15 \times 10^5 [\text{Pa}] \approx 114 [\text{mmHg}]$$

となり、27°Cにおけるエタノールの蒸気圧 63mmHg より高いので、

「0.50mol のエタノールはすべて蒸発できず」一部液体として残ることになります。

つまり、ケース 2 では、エタノールが気液平衡の状態になり、

「エタノールの蒸気圧=エタノールの分圧」となるわけです。

まとめ：液体の蒸発と混合気体に関する問題の解法

1. 液体がすべて気体になると仮定し、その分圧  $P_s$  を求める。

2.  $P_s$  とその液体の蒸気圧  $P$  を比較する。

$P_s \leq P$  ならば「すべて気体」、分圧は  $P_s$

$P_s > P$  ならば「一部が液体」、分圧は  $P$

例題

0°C,  $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ , 1.12L の窒素と 0.10mol のエタノールをピストン付きの容器に入れ、57°Cで容積を 2.46L にした。

このとき気体として存在するエタノールの分圧は窒素の分圧の何倍になるか。

ただし、 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  は 760mmHg に相当し、57°Cにおけるエタノールの蒸気圧は 300mmHg, 気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  とする。

解答と解説

窒素の分圧

窒素の分圧を  $P_N$  とすると、ボイル・シャルルの法則より、

$$\frac{P_N \times 2.46}{273 + 57} = \frac{760 \times 1.12}{273} \quad \therefore P_N = 418 \text{ mmHg}$$

エタノールの分圧

エタノールがすべて気体になると仮定し、その分圧を  $P_s$  とすると、

$$P_s = \frac{0.10 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 57)}{2.46} = 1.1 \times 10^5 \text{ Pa} \quad \therefore P_s = 836 \text{ mmHg}$$

$P_s > 300 \text{ mmHg}$  より、エタノールの分圧は蒸気圧と等しい。

よって、エタノールの分圧は 300mmHg

以上より、

エタノールの分圧は窒素の分圧の  $\frac{300}{418} \approx 0.718$  倍

**確認問題**

27°Cで密閉された容器内に 0.20mol の酸素と 1.0mol の水が入っている。

容器内の気体部分の容積は 4.0L である。

酸素の分圧，水蒸気の分圧を求めよ。

ただし， $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$  は 760mmHg に相当し，27°Cでの水の蒸気圧を 27mmHg，気体定数  $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  とする。

### 解答と解説

酸素の分圧

$$\text{分圧を } P_o \text{ とすると, } P_o = \frac{0.20 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)}{4.0} = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

水蒸気分圧

水がすべて水蒸気になると仮定し, その分圧を  $P_s$  とすると,

$$P_s = \frac{1.0 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27)}{4.0} = 6.2 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$6.2 \times 10^5 \text{ Pa}$  は  $6.2 \times 760 = 4712 \text{ mmHg}$  に相当するから,  $P_s > 27 \text{ mmHg}$

よって, 水蒸気分圧は  $\frac{27}{760} \times 1.0 \times 10^5 = 3.6 \times 10^3 \text{ Pa}$

### ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>  
バックナンバー中の記載「このメルマガは, 転載・複写自由です。」に甘え,  
内容を保ったまま, 整理・加筆し, 転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>