4．物質の三態・気体の法則

50．三態の変化と熱量

(2)

単位に注目すれば計算方法がわかる。

$-10\ ^\circ\mathrm{C}$ の氷→$0\ ^\circ\mathrm{C}$ の氷：$1.9\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{g}\cdot{}^\circ\mathrm{C}}\times 9.0\mathrm{g}\times(0-10)^\circ\mathrm{C}=171\mathrm{J}=0.171\mathrm{kJ}$

$0\ ^\circ\mathrm{C}$ の氷→$0\ ^\circ\mathrm{C}$ の水：$6.0\dfrac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\times\dfrac{9.0\mathrm{g}}{18\dfrac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}=3.0\mathrm{kJ}$

$0\ ^\circ\mathrm{C}$ の水→$100\ ^\circ\mathrm{C}$ の水：$4.2\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{g}\cdot{}^\circ\mathrm{C}}\times 9.0\mathrm{g}\times(100-0)^\circ\mathrm{C}=3.78\times10^3\,\mathrm{J}=3.78\mathrm{kJ}$

$100\ ^\circ\mathrm{C}$ の水→$100\ ^\circ\mathrm{C}$ の水蒸気：$40.7\dfrac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\times\dfrac{9.0\mathrm{g}}{18\dfrac{\mathrm{g}}{\mathrm{mol}}}=20.35\mathrm{kJ}$

$100\ ^\circ\mathrm{C}$ の水蒸気→$110\ ^\circ\mathrm{C}$ の水蒸気：$2.1\dfrac{\mathrm{J}}{\mathrm{g}\cdot{}^\circ\mathrm{C}}\times 9.0\mathrm{g}\times(110-100)^\circ\mathrm{C}=189\mathrm{J}=0.189\mathrm{kJ}$

より，

$0.171+3.0+3.78+20.35+0.189=27.49\,\mathrm{kJ}\quad\therefore 27.5\,\mathrm{kJ}$

52．気体のグラフ

ボイル・シャルルの法則

$\dfrac{PV}{T}=$一定（理想気体なら $\dfrac{PV}{T}=nR$）より，$\dfrac{PV}{T}=k$（k は正の定数）とおく。

数学の 2 変数の陰関数 $z=f(x,y)$ の問題を解くときのテクニックに，
x,y の一方を定数扱いし，1 変数関数として扱うというのがあるが，
科学においても，変数が 3 つある関係式の場合，1 つの変数を定数扱いし，
2 つの変数の関係について調べるのが常である。

補足

温度一定の条件下では，$PV=$一定がボイルの法則

圧力一定の条件下では，$\dfrac{V}{T}=$一定がシャルルの法則

注意

ボイルの法則の式とシャルルの法則の式について問う問題もあるので，
ボイル・シャルルの式さえ覚えればよいというわけではない。

（ｉ）P と V の関係（温度一定の条件下）のグラフ(a)，(b)，(f)の正誤について

(a)の正誤

$\dfrac{PV}{T}=k$ より，$P=kT\cdot\dfrac{1}{V}$

P は $\dfrac{1}{V}$ に比例するから，グラフの形は正しい。

しかし，$T_1>T_2$ より，比例定数は $kT_1>kT_2$ であるから，
直線の傾きは，温度 T_1 の方が急でなければならない。
よって，**(a)は誤**

補足：横軸を V にせず，$\dfrac{1}{V}$ にする理由

直線グラフの方が曲線グラフより読み取りやすいので，
グラフが直線になるよう，変数 x をそのまま x 軸とせず，
$\dfrac{1}{x}$ 軸，$\log x$ 軸，$\ln x$ 軸などにする場合がある。
たとえば，$y=k\log x$ ならば，縦軸を y，横軸を $\log x$ にすると，
y と $\log x$ の比例関係のグラフになるので，読み取りが楽である。

(b)の正誤

$V=\dfrac{kT}{P}$ より，V と P は反比例のグラフになる。よって，**(b)は誤**

(f)の正誤

$V=\dfrac{kT}{P}$ より，V と P は反比例のグラフになるから，グラフの形は正しい。

しかし，$T_1>T_2$ より，比例定数は $kT_1>kT_2$ となるから，

同じ P の値に対し $\dfrac{kT_1}{P}>\dfrac{kT_2}{P}$ とならなければならない。よって，**(f)は誤**

（ii）V と T の関係（温度一定の条件下）のグラフ(c)，(e)の正誤について

$\dfrac{PV}{T}=k$ より，$V=\dfrac{k}{P}\cdot T$

$P_1>P_2$ より，比例定数は $\dfrac{k}{P_1}<\dfrac{k}{P_2}$

よって，直線の傾きは P_2 のときの方が急である。ゆえに，**(c)が正　(e)が誤**

（iii）P，V，T の関係とグラフ(d)の正誤について

1mol の理想気体だから，その状態方程式は，$PV=RT$ （R は気体定数）

よって，$\dfrac{PV}{RT}=1$　ゆえに，**(d)は正**

（ｉ）～（ⅲ）より，正しい関係を表しているグラフは，**(c)**と**(d)**

補足

ボイルの法則（1662 年　ボイル　イギリス）

温度一定のとき，一定質量の気体の圧力とその体積は互いに反比例する。

ゲイ・リュサックの第一法則（シャルルの法則）

定圧条件下で，0℃および t ℃のときの気体の体積をそれぞれ V_0，V_t とすると，

$$V_t = V_0\left(1+\frac{t}{273}\right)$$

簡単にいえば，

「定圧条件下では，気体の体積の変化は温度変化に比例する」

ということ。

この法則は 1787 年にシャルルよって発見され，

1802 年にゲイ・リュサックによって精密に確立された。

尚，ゲイ・リュサックは「気体反応の法則」で有名

気体反応の法則（ゲイ・リュサックの第二法則）（1805 年　ゲイ・リュサック　フランス）

いくつかの気体が同温同圧条件で反応するとき，

反応物および生成物の体積は簡単な整数比になる。

たとえば，水素と酸素が反応し，水蒸気ができる反応では，

反応する水素と酸素，生成する水蒸気の体積は，

同温同圧で，2：1：2 という簡単な整数比になる。

これをもとにして「アボガドロの法則」が導かれたともいえる。

53．気体の体積・分子量・混合気体

(1)，(2)

R の値を使うと計算が面倒になるので，できるだけ R の値を使わずにすむようにする。

つまり，

ボイル・シャルルの法則 $\dfrac{PV}{T}=$ 一定

または，

理想気体の状態方程式の変形式 $\dfrac{PV}{nT}=$ 一定 $(=R)$，$\dfrac{nT}{PV}=$ 一定 $\left(=\dfrac{1}{R}\right)$

を利用する。

(3)

補足

分圧

混合気体の全体積（＝混合気体の入った容器の体積）を一定に保ったまま，
容器の中の気体を成分気体 i だけにしたときに，
その成分気体 i が示す圧力を気体 i の分圧という。
気体 i の分圧を p_i とすると，
p_1 ＝気体 i のモル分率×混合気体の圧力 P （全圧）

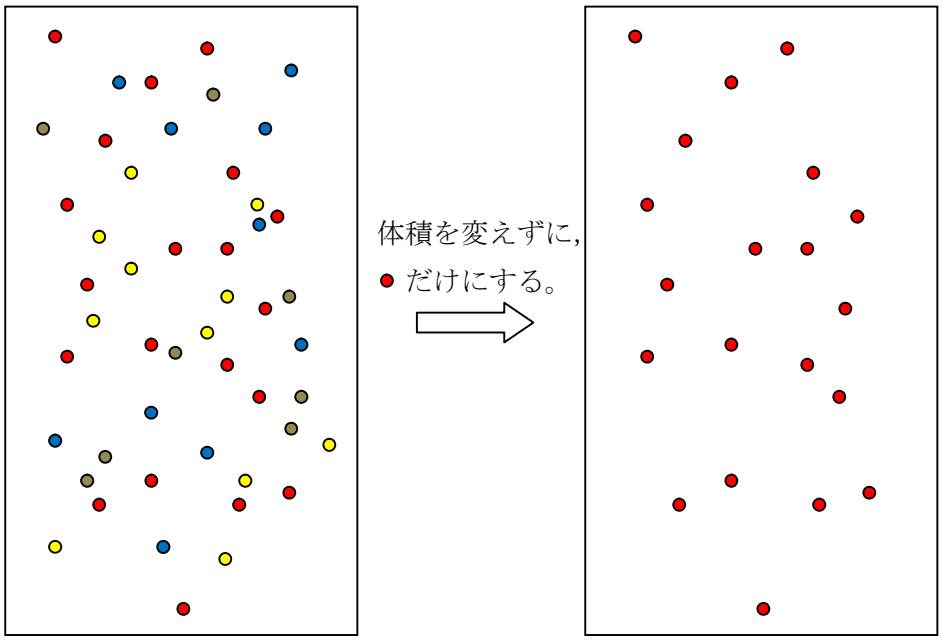
$$P = \sum p_i$$

$$\because PV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots)RT$$
$$= n_1RT + n_2RT + \cdots + n_iRT + \cdots$$
$$= p_1 + p_2 + \cdots + p_i + \cdots$$
$$= \sum_{i=1} p_i$$

また，

$$\frac{p_i}{P} = \frac{n_iRT}{(n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots)RT} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots} = \frac{n_i}{\sum_{i=1} n_i} = \text{気体 } i \text{ のモル分率}$$

より，
p_1 ＝気体 i のモル分率×混合気体の圧力 P （全圧）



混合気体　　● が示す圧力が ● の分圧

分体積（適当な用語が見つからなかったので，勝手に名付けた）

混合気体の圧力を一定に保ったまま，容器中の気体を成分気体 i だけにしたときに，その成分気体 i が示す体積を，成分気体 i の分体積という。

気体の分体積を v_i とすると，

v_i = 気体 i のモル分率×混合気体の体積 V

$$V = \sum v_i$$

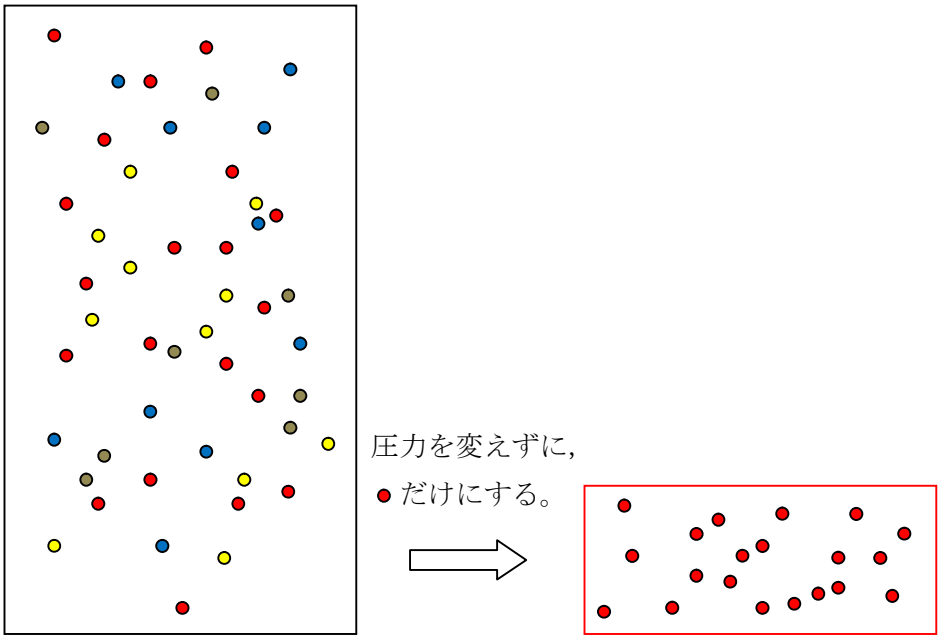
$$\because V = \frac{(n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots)RT}{P}$$
$$= \frac{n_1 RT}{P} + \frac{n_2 RT}{P} + \cdots + \frac{n_i RT}{P} + \cdots$$
$$= v_1 + v_2 + \cdots + v_i + \cdots$$
$$= \sum_{i=1} v_i$$

また，

$$\frac{v_i}{V} = \frac{\dfrac{n_i RT}{P}}{\dfrac{(n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots)RT}{P}} = \frac{n_i}{n_1 + n_2 + \cdots + n_i + \cdots} = \frac{n_i}{\sum_{i=1} n_i} = \text{気体 } i \text{ のモル分率}$$

より，

v_i = 気体 i のモル分率×混合気体の体積 V



混合気体　　赤色枠の体積が ● の分体積

54．混合気体の分圧

別解

$PV = nRT$ において，$RT =$ 一定 より，$\dfrac{VP}{n} =$ 一定

そこで，$\dfrac{2p_{\mathrm{Ar}}}{n_{\mathrm{Ar}}} = \dfrac{4p_{\mathrm{He}}}{n_{\mathrm{He}}} = \dfrac{3p_{\mathrm{O_2}}}{n_{\mathrm{O_2}}} = \dfrac{(2+3+4)P}{n_{\mathrm{Ar}} + n_{\mathrm{He}} + n_{\mathrm{O_2}}} = k$ とおく。

(1)

条件より，$4p_{\mathrm{He}} > 2p_{\mathrm{Ar}} > 3p_{\mathrm{O_2}}$

よって，$n_{\mathrm{He}} > n_{\mathrm{Ar}} > n_{\mathrm{O_2}}$

ゆえに，分圧が最も大きい気体はヘリウム，最も小さい気体は酸素

(2)

$2p_{\mathrm{Ar}} = kn_{\mathrm{Ar}}$，$4p_{\mathrm{He}} = kn_{He}$，$3p_{\mathrm{O_2}} = kn_{\mathrm{O_2}}$ より，

$2p_{\mathrm{Ar}} + 4p_{\mathrm{He}} + 3p_{\mathrm{O_2}} = k(n_{\mathrm{Ar}} + n_{\mathrm{He}} + n_{\mathrm{O_2}})$

また，$(2+3+4)P = k(n_{\mathrm{Ar}} + n_{\mathrm{He}} + n_{\mathrm{O_2}})$

よって，$P = \dfrac{2p_{\mathrm{Ar}} + 4p_{\mathrm{He}} + 3p_{\mathrm{O_2}}}{2+3+4} = 1.8 \times 10^5\ \mathrm{Pa}$

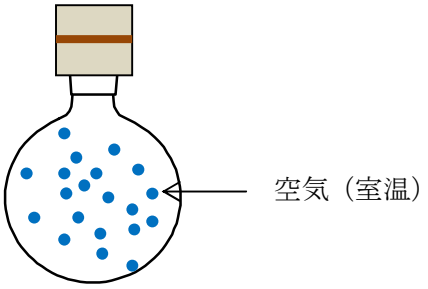
57．液体の分子量の測定

(1)

操作①

アルミ箔＋フラスコ＋輪ゴム＋フラスコの中の空気＝258.30g　・・・①

また，アルミ箔に穴が開いているので，「大気圧＝フラスコ内の空気圧」である。



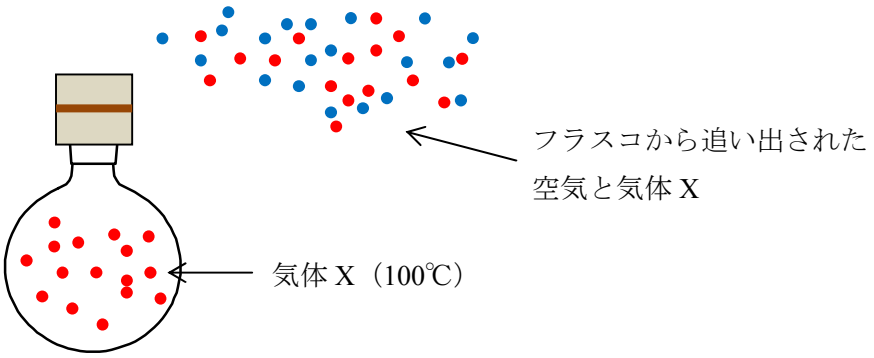
操作④

フラスコの中の空気が X の蒸気により追い出され，フラスコの中が X の蒸気で満たされる。

また，アルミ箔に穴が開いているので，「大気圧＝100℃の気体 X の圧力」である。

ただし，問題文には記されていないが，操作②でフラスコに入れた液体 X は，

操作④でフラスコ内の空気をすべて追い出すのに，十分量あったものとする。



操作⑤

気体 X が凝縮し液体になるとフラスコ内の気圧が小さくなるので，

フラスコ内の気圧が大気圧と等しくなるまで，外からフラスコ内に空気が入る。

したがって，フラスコ内は液体 X と飽和蒸気圧の気体 X と空気で満たされることになる。

よって，

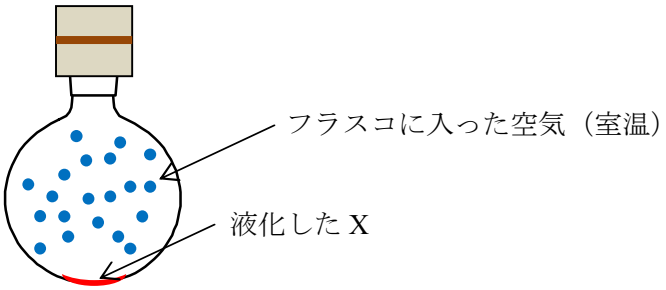
アルミ箔＋フラスコ＋輪ゴム＋フラスコの中の空気＋X（液体と気体）＝260.40g　・・・②

しかし，X の蒸気圧が与えられていないから，X の蒸気圧は無視できるものとする。

すると，式②の X はすべて液体，フラスコ内の空気の質量は操作①の空気の質量と等しい。

また，「大気圧＝フラスコ内の X の飽和蒸気圧＋フラスコ内の空気圧」であるが，

これも「大気圧＝フラスコ内の空気圧」となる。



操作⑥

フラスコ内の容積が 1.11L であることと「容器の体積＝容器内の気体の体積」より，
フラスコ内の気体の体積は 1.11L である。

(1)

操作④において，

温度＝373K

気体 X の質量＝②－①

＝260.40－258.30

＝2.10g

気体 X の体積＝1.11L

気体 X の圧力＝大気圧＝1.01×10^5 Pa

より，

液体 X の分子量を M とすると，理想気体 X の状態方程式は

$$1.01\times10^5\cdot1.11=\frac{2.10}{M}\cdot8.31\times10^3\cdot373$$

よって，$M=\dfrac{2.10\cdot8.31\times10^3\cdot373}{1.01\times10^5\cdot1.11}\approx58.06$　$\therefore M=58.1$

補足

試料 X の蒸気圧が与えられている場合の解き方

条件

大気圧 P_0 [Pa]

室温 T_1 [K]

ただし，操作④のみにおいてフラスコ内の温度が T_2 [K] となる。

試料 X の室温における蒸気圧 p_X [Pa]

フラスコ内の体積 V [L]

操作①の全質量 W_1 [g]

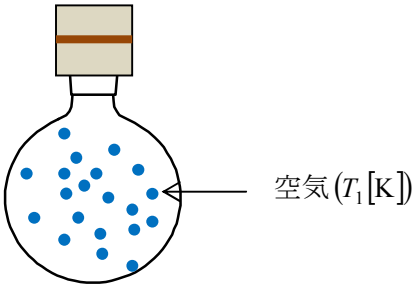
操作⑤の全質量 W_2 [g]

また，アルミ箔の栓には穴が開いており，空気は乾燥空気とする。

操作①

アルミ箔＋フラスコ＋輪ゴム＋フラスコの中の空気＝W_1 g　・・・①

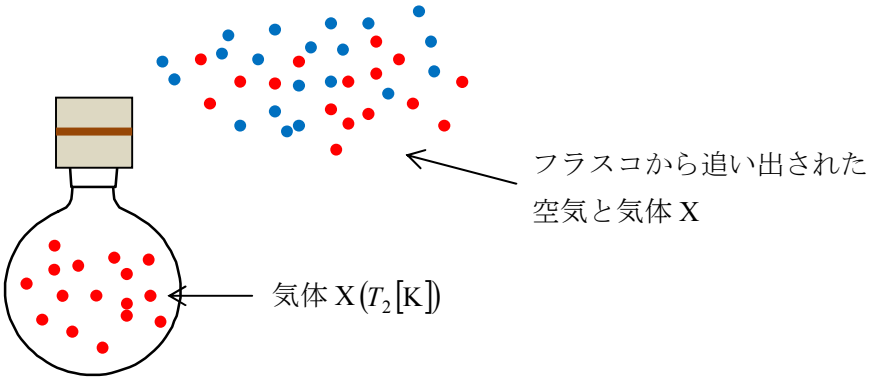
また，アルミ箔に穴が開いているので「大気圧＝フラスコ内の空気圧」である。



操作④

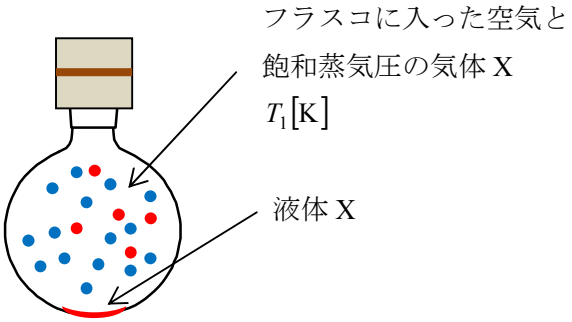
フラスコの中の空気が X の蒸気により追い出され, フラスコの中が X の蒸気で満たされる。

また，アルミ箔に穴が開いているので，「大気圧＝T_2 [K]の気体 X の圧力」である。



操作⑤

気体 X が凝縮し液体になるとフラスコ内の気圧が小さくなるので，
フラスコ内の気圧が大気圧と等しくなるまで，外からフラスコ内に空気が入る。
したがって，フラスコ内は，液体 X と飽和蒸気圧の気体 X と空気で満たされる。
よって，
アルミ箔＋フラスコ＋輪ゴム＋フラスコの中の空気＋X（液体と気体）＝W_2 g　・・・②
また，「大気圧＝X の飽和蒸気圧＋空気圧」である。



ここで，操作①のフラスコ内の空気の質量と操作⑤のフラスコ内の空気の質量を
それぞれ，w_1 [g]，w_2 [g] とすると，
式②－式①＝$W_2 - W_1$ ＝X（液体と気体）の質量＋$w_2 - w_1$
∴X（液体と気体）の質量＝$W_2 - W_1 + (w_1 - w_2)$　・・・③
したがって，$w_1 - w_2$ さえ得られれば，
操作④のフラスコ内の気体 X の状態方程式から，X の分子量が求められる。
つまり，式③で求めた X の質量を w_X，X の分子量を M_X とおくと，
アルミ箔に穴が開いているので「大気圧＝T_2 [K]の気体 X の圧力」より，

フラスコ内の気体 X の状態方程式は $P_0V = \dfrac{w_X}{M_X}RT_2$　$\therefore M_X = \dfrac{w_X RT_2}{P_0V}$

ゆえに，鍵となる値は，$w_1 - w_2$ である。
では，w_1 の求め方と $w_1 - w_2$ の求め方について，順に説明する。

w_1 の求め方について

w_1 の求め方 1

空気の分子量が与えられているまたは分子量が与えられた条件から求められるとき

与えられたまたは求めた空気の分子量を M とすると，

$P_0V = \dfrac{w_1}{M}RT_1$ より，$w_1 = \dfrac{M}{RT}P_0V$ [g]

w_1 の求め方 2

室温 T_1[K]における空気の密度 d [g/cm^3]が与えられているとき，

フラスコ内の体積 V [L]を単位 cm^3 で表すと、1000V[cm^3]だから， $w_1 = 1000Vd$ [g]

$w_1 - w_2$ の求め方について

$w_1 - w_2$ の求め方 1

式①と式②のフラスコ内の空気の物質量をそれぞれ n_1， n_2 とすると，

式①の空気の圧力＝大気圧＝ P_0

式②の空気の圧力＝ $P_0 - p_X$

$\dfrac{PV}{nT}$ ＝一定 $(= R)$ より， $\dfrac{P_0 V}{n_1 T_1} = \dfrac{(P_0 - p_X)V}{n_2 T_1}$ $\quad \therefore n_2 = n_1 - \dfrac{p_X}{P_0} n_1$

ここで，空気の分子量を M とすると， $n_2 = \dfrac{w_2}{M}$， $n_1 = \dfrac{w_1}{M}$ より， $\dfrac{w_2}{M} = \dfrac{w_1}{M} - \dfrac{p_X}{P_0}\dfrac{w_1}{M}$

よって， $w_2 = w_1 - \dfrac{p_X}{P_0} w_1$ $\quad \therefore w_1 - w_2 = \dfrac{p_X}{P_0} w_1$

$w_1 - w_2$ の求め方 2

空気のモル分率＝ $\dfrac{\text{空気の分圧}}{\text{全圧}}$

操作①の空気の物質量を n_1 とすると，

操作①の空気のモル分率は 1 だから，フラスコ内の全気体の物質量＝ n_1

よって，

操作⑤のフラスコ内の空気の物質量を n_2 とすると，

操作⑤の空気の分圧は $P_0 - p_X$ だから，モル分率＝ $\dfrac{n_2}{n_1} = \dfrac{P_0 - p_X}{P_0}$

ゆえに，操作⑤のフラスコ内の空気の物質量 $n_2 = \dfrac{P_0 - p_X}{P_0} n_1$

すなわち $n_2 = n_1 - \dfrac{p_X}{P_0} n_1$

これと，空気の分子量を M とすると， $n_2 = \dfrac{w_2}{M}$， $n_1 = \dfrac{w_1}{M}$ より，

$\dfrac{w_2}{M} = \dfrac{w_1}{M} - \dfrac{p_X}{P_0}\dfrac{w_1}{M}$

よって， $w_2 = w_1 - \dfrac{p_X}{P_0} w_1$ $\quad \therefore w_1 - w_2 = \dfrac{p_X}{P_0} w_1$

例題

以下の条件から X の分子量を有効数字 3 桁で求めると 156 であることを確かめよ。

条件

気体定数 $R = 8.30 \times 10^3\ [\mathrm{Pa \cdot L/(K \cdot mol)}]$，大気圧 1.00×10^5 Pa，室温 300K,

フラスコ内の体積 100mL，大気圧下の空気の密度 1.10g/L,

試料 X の室温における蒸気圧 1.20×10^4 Pa,

操作①の全質量 30.000g，操作⑤の全質量 30.494g

フラスコ内の温度が 370K であるのは操作④のときだけ

また，空気は乾燥しているものとする。

61．理想気体と実在気体

A．標準状態における気体 1mol の体積

標準状態における気体 1mol の体積は気体の種類に関係なく 22.4L のはずである。

しかし，実際には，その体積が 22.4L より明らかに小さい気体も存在する。

このような気体には，気体分子に，分子量が大きい，極性が大きいなどの特徴がある。

そのため，分子間力が大きく，体積が 22.4L より小さくなる。

22.4L とみなせる実在気体

H_2：22.449
CO：22.408
N_2：22.404
F_2：22.403
O_2：22.394
希ガス　He：22.424　Ne：22.428　Ar：22.397　Xe：22.444

22.4L からずれる実在気体

CO_2：22.262
C_2H_4：22.259
H_2S：22.152
NH_3：22.078
C_3H_6：21.976
SO_2：21.890
CH_3OCH_3：21.856

B．理想気体と実在気体

理想気体：理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ に厳密にしたがう気体（仮想の気体）

実在気体：現実の気体）

ファンデルワールスの状態方程式に近似的にしたがう。

ファンデルワールスの状態方程式とは，理想気体の状態方程式の圧力と体積のそれぞれに，実在気体の分子間力による効果と分子の大きさによる効果に対する補正を加えた状態方程式である。

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$ （a，b は気体の種類で決まる定数）

	分子の熱運動	分子間力	分子の大きさ	分子の質量	理想気体の状態方程式	状態変化
理想気体	ある	ない	ない	ある	使える	常に気体
実在気体	ある	ある	ある	ある	使えない	起こる

C．実在気体の理想気体からのズレの指標：圧縮率因子 Z

実在気体は十分圧力の低いところでは理想気体の状態方程式にほぼ従うが，
圧力が高くなるにつれて理想気体の状態方程式からのずれが大きくなる。

圧縮率因子 Z の定義

実在気体の理想気体からのズレを表す指標に圧縮率因子 Z がある。
これは，同温同圧下における理想気体の体積に対する実在気体の体積比のことで，

$$\text{圧縮率因子}Z=\frac{\text{実在気体の体積}}{\text{理想気体の体積}}\quad\text{（同温・同圧条件下）}$$

で表される。
ここで，圧力 P，温度 T の下での 1mol の理想気体および実在気体の体積を
それぞれ V_i，V_r とすると，

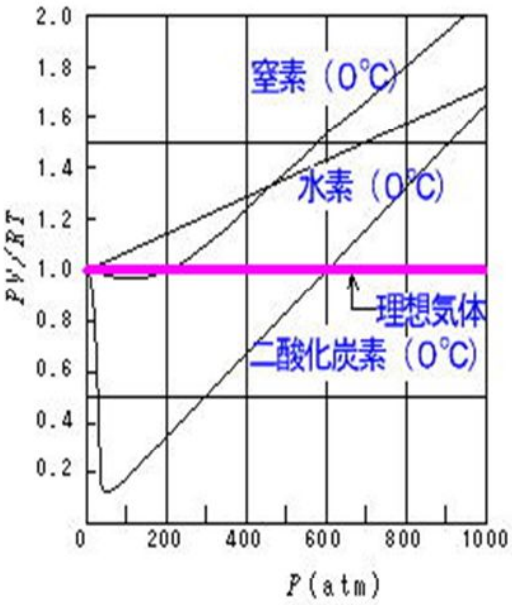
$$\text{圧縮率因子}Z=\frac{V_r}{V_i}\quad\cdots①$$

また，1mol の理想気体の状態方程式より $V_i=\dfrac{RT}{P}$　・・・②

①，②より，圧縮率因子 $Z=\dfrac{V_r}{V_i}=\dfrac{PV_r}{RT}$

$Z=\dfrac{PVr}{RT}$ を縦軸，圧力を横軸にとると下図のようなグラフになる。

グラフの $P=0$ における $\dfrac{PV_r}{RT}$ の P は $\lim\limits_{P\to 0}\dfrac{PV_r}{RT}$ の値である。

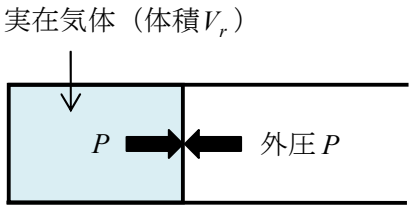


グラフの説明

1mol の実在気体に大きさ P の外圧を加えると，
実在気体の圧力＝外圧＝P となるまで
実在気体の体積が変化する。
このときの実在気体の体積 V_r を測定し，

外圧 P（横軸）と $\dfrac{P\text{（実在気体の圧力）}\times V_r}{R\times\text{実験条件における}T}$（縦軸）

の関係をグラフにする。



D．実在気体の理想気体からズレ（圧縮率因子 Z）に関与する 2 つの因子

実在気体の理想気体からのズレ，つまり，圧縮率因子 Z が 1 とならない要因に，
分子間力と分子の大きさがある。
分子間力は，
実在気体の体積を理想気体のそれより小さくする，すなわち $Z<1$ となる要因である。
分子の大きさは，
実在気体の体積を理想気体のそれより大きくする，すなわち $Z>1$ となる要因である。

1．分子間力の影響

実在気体の体積に対する分子間力の関与が分子の大きさより顕著な条件の下では，
実在気体の体積は同じ条件下の理想気体の体積より小さくなる。

すなわち $Z=\dfrac{V_r}{V_i}<1$ となる。

逆に，$Z<1$ ならば分子間力の影響が顕著であるといえる。

解説

分子間力は分子量が大きいほどまた極性が大きいほどで大きいので，
二酸化炭素やアンモニアは条件によっては分子間力の影響を顕著に受け $Z<1$ となる。
一方，水素は低分子であるため分子間力が非常に小さく，後述する分子の大きさの影響の方が常に顕著であるため $Z>1$ となる。

分子間力の影響をできるだけ排除するには？

1 つには，十分高温にすればよい。
高温にすると気体分子の熱運動が激しくなり，分子間力の影響が小さくなるからである。
もう 1 つには，気体分子のモル濃度を十分小さくすればよい。
分子間の平均距離が十分大きくなり，分子間力が無視できるからである。

2．分子の大きさの影響

実在気体の体積に対する分子の大きさの関与が分子間力より顕著な条件の下では，

$Z=\dfrac{V_r}{V_i}=\dfrac{PV_r}{RT}>1$ となる。

逆に，$Z>1$ ならば分子の大きさの影響が顕著であるといえる。

解説

気体分子が自由に動き回れる空間の体積を V とすると，
分子間力が無視できる場合，気体の物質量を n とすると，
$PV=nRT$ ・・・①
が成り立つ。

2-1. 理想気体の場合

「理想気体の入った容器の体積＝理想気体の体積」

理想気体分子には大きさがないから，①式において，「V＝理想気体の体積」

よって，容器の体積＝理想気体の体積＝$\dfrac{nRT}{P}$　・・・②

2-2. 実在気体の場合

「実在気体の入った容器の体積＝実在気体の体積」

実在気体分子には大きさがあるから，実在気体の入った容器には，

気体分子が自由に動き回れる空間と気体分子が入り込めない空間がある。

よって，

実在気体の入った容器の体積

＝実在気体の体積

＝気体分子が自由に動き回れる空間の体積＋気体分子が入り込めない空間の体積

となる。

また，①より，

気体分子が自由に動き回れる空間の体積については，$V=\dfrac{nRT}{P}$ が成り立つから，

容器の体積＝実在気体の体積＝$\dfrac{nRT}{P}$ ＋実在気体分子が入り込めない空間の体積　・・・③

2-3. 理想気体と実在気体の体積の比較

同温・同圧・同物質量の条件下では，②，③より，

$\dfrac{nRT}{P}$ ＝理想気体の体積＝実在気体の体積－実在気体分子が入り込めない空間の体積

よって，

実在気体の体積＝理想気体の体積＋実在気体分子が入り込めない空間の体積

ゆえに，実在気体の体積＞理想気体の体積

したがって，

実在気体の体積に対する分子の大きさの関与が分子間力より顕著な条件の下では，

$Z=\dfrac{V_r}{V_i}=\dfrac{PV_r}{RT}>1$ となる。

逆に，$Z>1$ ならば分子の大きさの影響が顕著であるといえる。

2-4. 分子の大きさの影響をできるだけ排除するには？

気体分子が入り込めない空間の体積を排除体積といい，

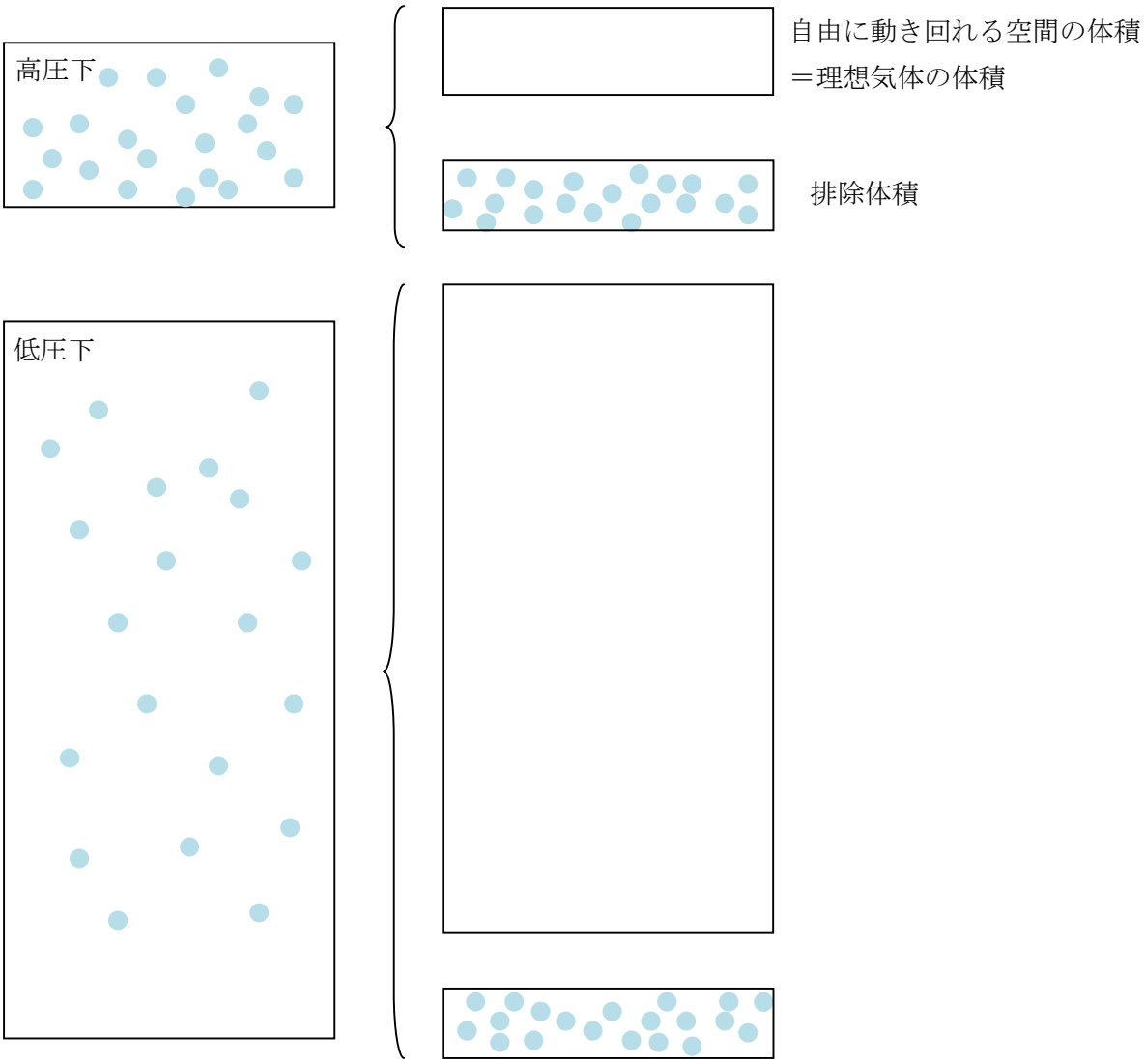
排除体積＝分子の体積×分子数×4 である。

これを a とすると，$Z=\dfrac{V_r}{V_i}=\dfrac{V_i+a}{V_i}=1+\dfrac{a}{V_i}>1$

V_i は圧力に反比例するから，高圧にすればするほど $\frac{a}{V_i}$ は大きくなっていく。

すなわち Z が 1 よりどんどん大きくなっていく。

逆に，低圧にすればするほど $\frac{a}{V_i}$ は 0 に近づいていく。すなわち Z が 1 に近づいていく。



まとめ

分子間力は $Z=\frac{V_r}{V_i}<1$ となる原因，分子の大きさは $Z=\frac{V_r}{V_i}>1$ となる原因となる。

分子間力の影響は，低温で顕著，分子の大きさの影響は高圧で顕著なので，
実在気体が理想気体に近い振る舞いをするには十分な高温と低圧が必要である。

補足

ファンデルワールスの状態方程式

実在気体の圧力と実在気体の体積を補正し，理想気体の状態方程式の形にしたのがファンデルワールスの状態方程式である。

実在気体の圧力と理想気体の圧力

気体の圧力は，気体分子が容器の壁に衝突する勢い（力積）に比例するが，
実在気体の場合，壁に衝突直前の分子は背後の分子から後ろ髪を引かれるように分子間力を受けるためその勢いが削がれる。
そのため，実在気体の圧力は同じ条件下の理想気体の圧力より小さくなる。

実在気体の体積と理想気体の体積

理想気体の状態方程式の体積は気体分子が自由に動き回れる空間の体積と同じである。
実在気体の体積は，その分子の大きさのため，実在気体が自由に動き回れる空間の体積より常に大きい。よって，同じ条件下の理想気体の体積より常に大きい。

1．理想気体の圧力を実在気体の圧力を使って表すとどうなるか？

圧力の大きさは「分子が容器の壁に衝突するときの衝撃力と衝突頻度の積」に比例する。
まずは，気体分子が壁に衝突するとき壁に及ぼす衝撃力と分子間力について，
1 つの分子が容器の壁に接近し，衝突しようとするまさにその瞬間について考えると，
このとき，他の気体分子はいままさに衝突せんとする気体分子より容器の内側にある。
そのため，衝突しようとする分子は，他の気体分子から受ける分子間力のため，壁への衝突の勢いがそがれてしまい，圧力が理想気体のそれより小さいものになってしまう。

分子間力の大きさは気体分子のモル濃度 $\frac{n}{V_r}$（mol/L）に比例する。

したがって，壁におよぼす衝撃力は $\frac{n}{V_r}$（mol/L）に比例して小さくなる。

続いて，分子の壁への衝突頻度と分子間力について，
衝突頻度は分子の速さに比例する。
分子は分子間力により運動が束縛されるので，その速度も小さくなる。

よって，衝突頻度も気体分子のモル濃度 $\frac{n}{V_r}$（mol/L）に比例して小さくなる。

以上より，実在気体の圧力は，$\frac{n^2}{V_r{}^2}$ に比例して小さくなる。

ここで，比例定数を a とすると，

実在気体の圧力 P_r は，理想気体の圧力 P_i より $\frac{n^2 a}{V_r{}^2}$ だけ小さい。

すなわち $P_r = P_i - \frac{n^2 a}{V_r{}^2}$ ・・・① となる。

2．理想気体の体積を実在気体の体積を使って表すとどうなるか？

実在気体には分子の大きさがあり，理想気体は分子に大きさがないから，

実在気体の体積V_r＝気体分子が自由に動き回れる空間の体積＋排除体積

理想気体の体積V_i＝気体分子が自由に動き回れる空間の体積

よって，

理想気体の体積V_i＝気体分子が自由に動き回れる空間の体積

＝実在気体の体積V_r－排除体積

1mol の実在気体分子が占める排除体積をbとすると，n mol の実在気体の排除体積はnb

したがって，理想気体の体積を同物質量の実在気体の体積を使って表すと，

$V_i = V_r - nb$　・・・②

3．ファンデルワールスの状態方程式

理想気体の状態方程式

$P_iV_i = nRT$ と①，②より，

$$\left(P_r + \frac{n^2 a}{V_r{}^2}\right)(V_r - nb) = nRT$$

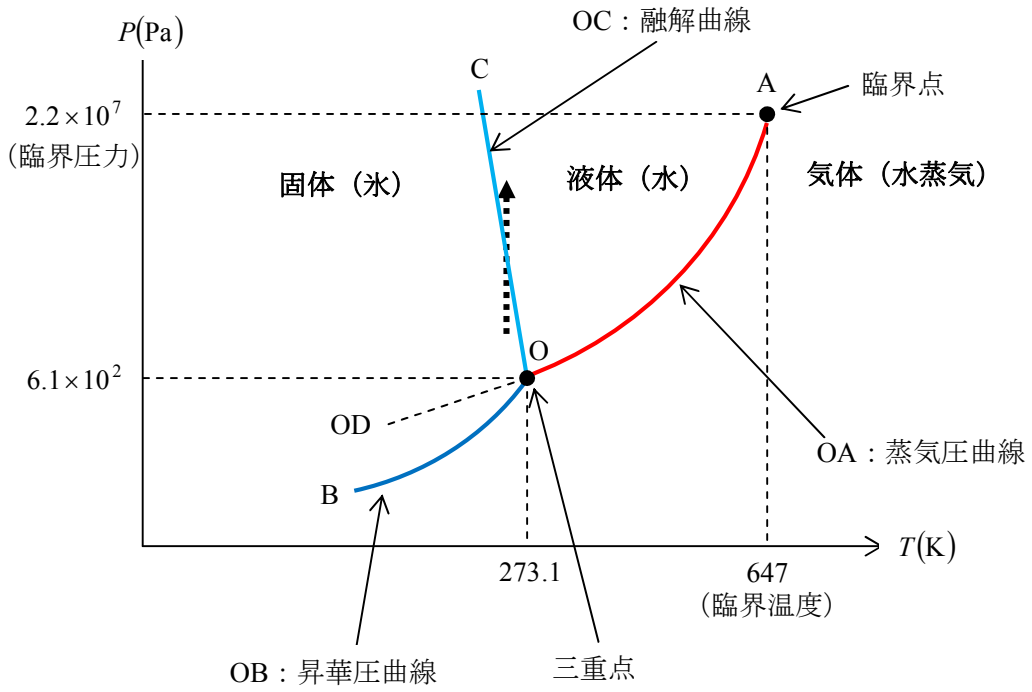
62．状態図

状態変化と状態図

水の状態図

融解曲線の傾きが負（右下がり）であるのは水だけである。

水以外の物質の融解曲線の傾きは正（右上がり）である。



曲線 OA 上では液相と気相，曲線 OB 上では固相と気相，曲線 OC 上では固相と液相が平衡状態で共存している。

曲線 OA について

液相の蒸気圧と温度の関係を表し，蒸気圧曲線または蒸発曲線と呼ばれる。

「気体 $\rightleftarrows$ 液体＋凝縮による発熱」だから，系の温度を上げると，

ルシャトリエの原理より，平衡が吸熱方向（左）に移動する。

その結果，気体の物質量が増加する。つまり，蒸気圧が大きくなる。

曲線 OB について

固相の蒸気圧の変化を表し，昇華圧曲線または昇華曲線と呼ばれる。

曲線 OC について

融点と圧力の関係を表し，融解曲線と呼ばれる。

傾きが負（右下がり）であることから，上図の破線矢印で示すように，

温度一定の下，氷に対する圧力を大きくしていくと，氷が融けて水になる。

氷上のスケーティングはこの現象を利用したものである。

つまり，スケート靴のブレードの圧力で氷が融かされブレードと氷の間に水ができると，

その水が潤滑油のように働きスケート靴を滑りやすくすることを利用したものである。
尚，図は傾きが負であることを強調する目的でおおげさに描いたが，
実際はほとんど直立している。

曲線 OD について

過冷却された水の蒸気圧曲線を表している。

点 O について

気相・液相・固相の三相が共存する点で，三重点と呼ばれる。

点 A について

蒸気圧曲線が点 A に近づくにつれ，液体の密度と気体の密度（蒸気圧）の差がどんどん小さくなっていき，やがて両者の密度の差がほとんどなくなる。
点 A は蒸気圧曲線の終点または液体と気体の区別（境界）がなくなる点または液体として存在しうる限界点で，臨界点と呼ばれる。

臨界点の温度，圧力をそれぞれ，臨界温度，臨界圧力と呼ぶ。

気体	臨界温度（℃）
He	−267.8
H_2	−239.9
N_2	−147.1
O_2	−118.8
CH_4	−82.5
CO_2	31.1

超臨界状態 http://www.youtube.com/watch?v=bE5l8c6PF9M

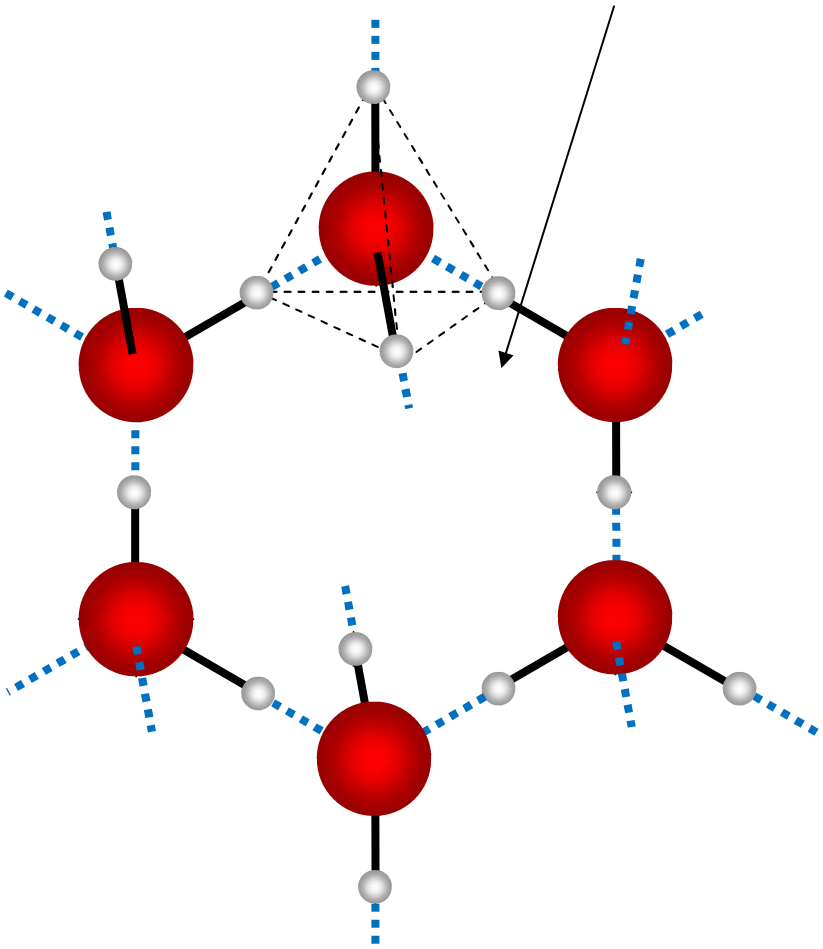
臨界点を超えた状態を超臨界状態という。
超臨界状態にある物質は，圧力または温度を変えることにより，液体のように分子間力による分子の集合体（クラスター）を形成したり，気体のようにバラバラの分子の状態になったりする。これを観察するには，物質に光を当てた時，物質が小さくなるにつれ波長の長い光から順に透過しやすくなることを利用すればよい。
超臨界状態の物質に白色光（紫～赤の光線の集合）を当て，
それを透過した光の色を観察すると，
クラスターが小さくなるに従って長波長（赤色光）の可視光から順に透過していく。
したがって，透過光の色が赤→オレンジ→白へと変化していく。

氷の結晶

水素結合により，水分子が規則正しく配列し，正六角形の繰り返し構造をつくるため，隙間領域が多い構造になる。

そのため，氷は単位体積あたりの質量（密度）が水より小さい。つまり，水に浮く。

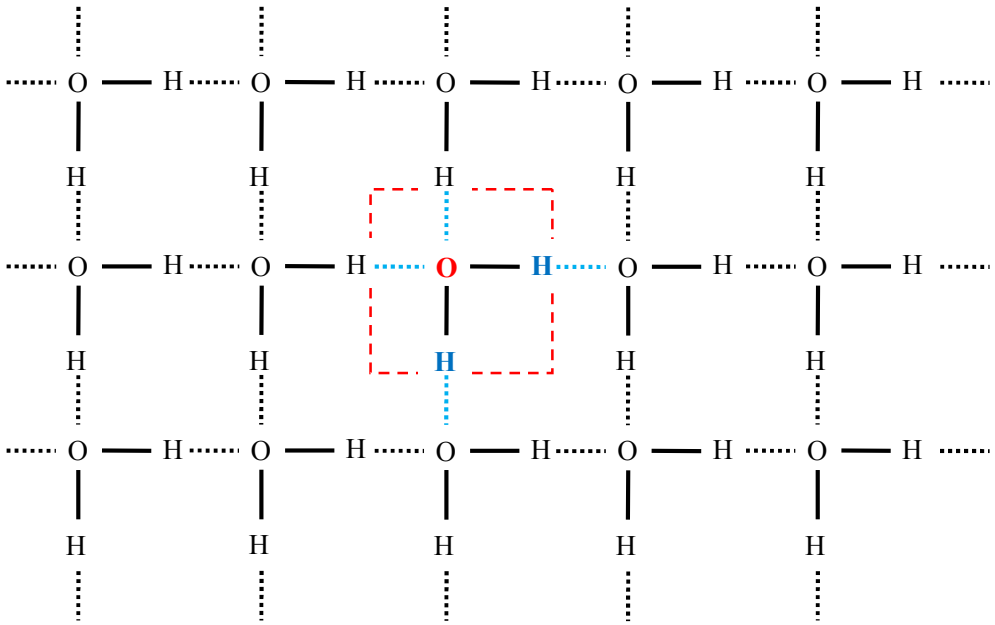
正六角形に配列した水分子がつくる隙間構造



水 1 分子あたり，4 本の水素結合ができる。

水素結合が 2 分子間にできるので，水 1 分子あたりの水素結合数は 2 である。

下図は，氷の結晶構造を平面上に投影した図である。破線は水素結合を表す。
これを使って，もっとわかりやすく説明する。
色つきで示した H_2O に注目すると，
水 1 分子あたり 4 本の水素結合（青色破線）があるのがわかる。
また，赤色破線の枠は，氷結晶構造の繰り返し単位である。
これより，水 1 分子あたりの水素結合数は 2 であることがわかる。



63．水柱と蒸気圧

大気圧＝水柱の圧力＝水銀柱の圧力

ここで，

水柱の圧力＝水柱の質量×重力加速度÷水柱の底面の面積

水銀柱の圧力＝水銀柱の質量×重力加速度÷水銀柱の底面の面積

より，

水柱の圧力＝水銀柱の圧力ならば，

水柱の質量÷水柱の底面の面積＝水銀柱の質量÷水銀柱の底面の面積

これと，

水柱の質量＝水柱の体積×水の密度＝水柱の高さ×水柱の底面積×水の密度

水銀柱の質量＝水銀柱の体積×水銀の密度＝水銀柱の高さ×水銀柱の底面積×水銀の密度

より，

水柱の圧力＝水銀柱の圧力ならば**「水柱の高さ×水の密度＝水銀柱の高さ×水銀の密度」**

説明をもっと簡略化すると，

水柱の圧力＝水銀柱の圧力ならば，

水柱の質量÷水柱の底面の面積＝水銀柱の質量÷水銀柱の底面の面積

であればよく，

質量÷面積の単位は $\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^2}$ であるから，これを単位とする数値が一致すればよい。

高さ(cm)×密度(g/cm^3)の計算結果の単位は，$\mathrm{cm}\times\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^3}=\frac{\mathrm{g}}{\mathrm{cm}^2}$ だから，

水柱の圧力＝水銀柱の圧力ならば**「水柱の高さ×水の密度＝水銀柱の高さ×水銀の密度」**

どんな計算をすればよいか迷ったら，単位から逆読みするという手がある。

また，

圧力の比＝真空管中の液柱の高さの比

補足：物理選択者向け

単位変換すると，$\mathrm{Pa}=\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{m}^2}=\frac{\mathrm{kg}\cdot\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}}{\mathrm{m}^2}=\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^2}=\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}\cdot\mathrm{m}\cdot\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}$

ここで，$\frac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ は密度を表し，ここでは液体の密度

m は長さを表し，ここでは液柱の高さ

$\frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}$ は加速度を表し，ここでは重力加速度 g

よって，圧力 Pa ＝液体の密度 kg/m^3×液柱の高さ m×重力加速度 g

ゆえに，「圧力 Pa」と「液体の密度×液柱の高さ」は比例関係にある。

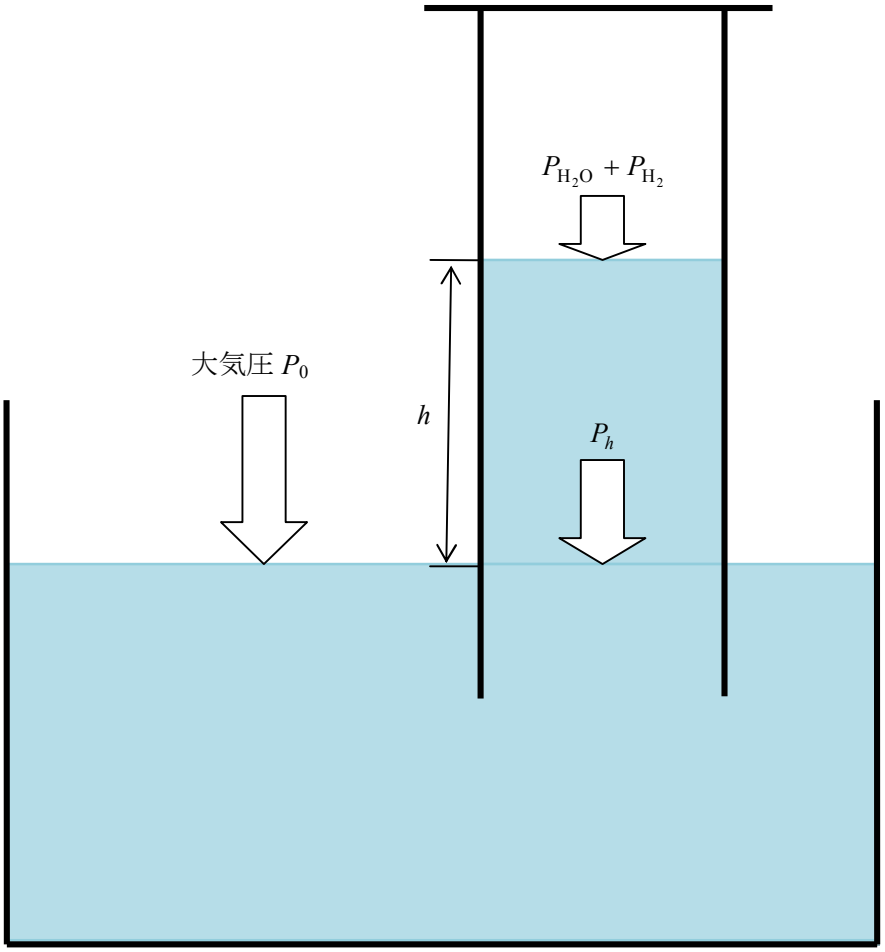
水上置換やトリチェリの真空でよく見かける図について

たとえば，水素を水上置換し，下図のようになったとき，

$P_0 = P_h + P_{H_2O} + P_{H_2}$ の関係が成り立つ。

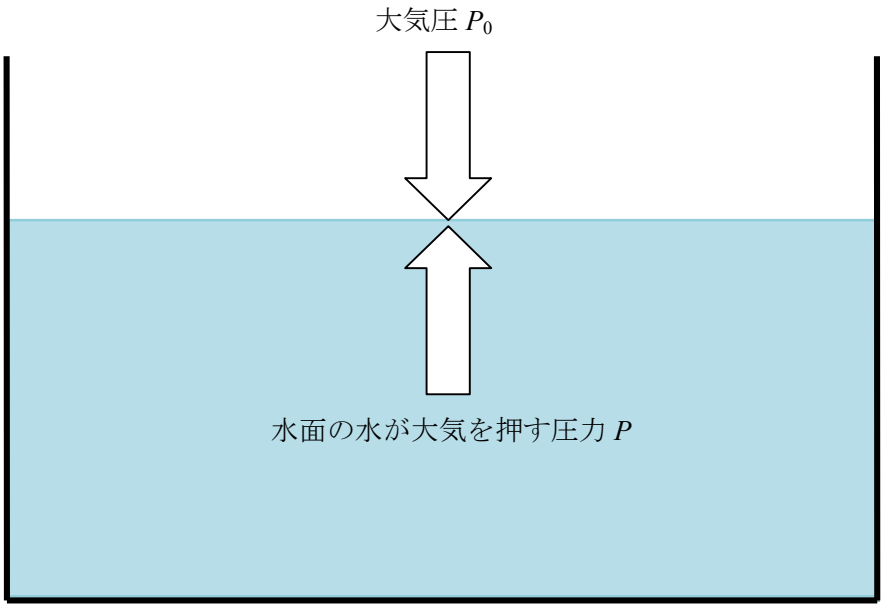
（水素分圧を P_{H_2}，飽和蒸気圧を P_{H_2O}，高さ h の水柱の水圧を P_h とする）

どうして，この関係が成り立つのか考えてみよう。

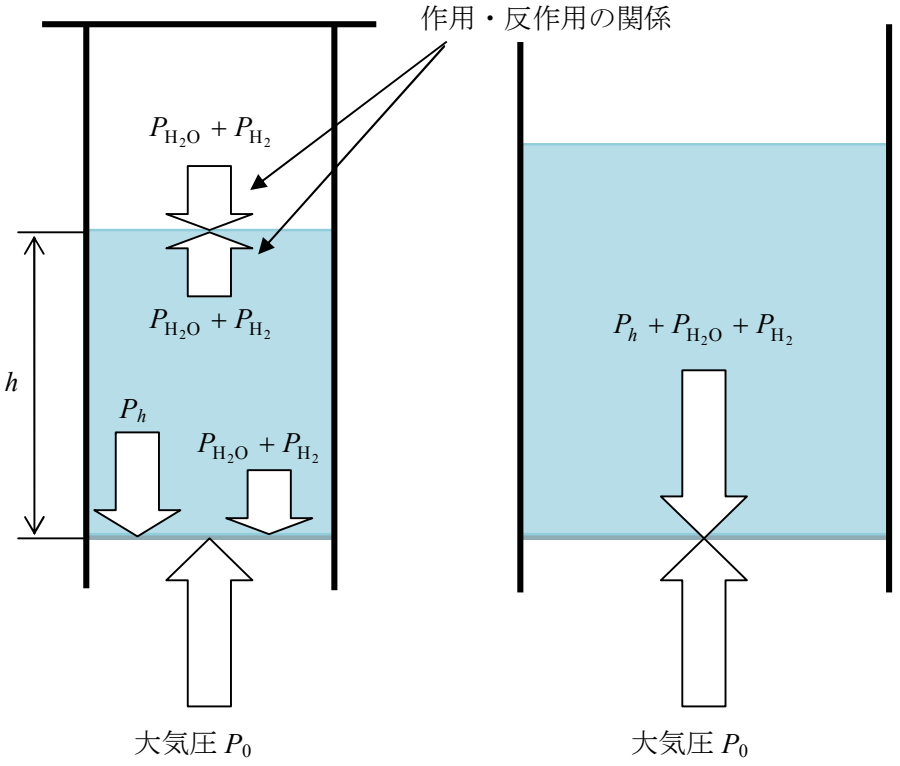


状況 1：静止水面での力のつり合い

作用と反作用の関係より，「大気が水面に押す力＝水面の水が大気を押す力」だから，
水面の面積を S，大気圧を P_0，水面の水が大気を押す圧力を P とすると，$P_0S=PS$
よって，水面の水が大気を押す圧力 $P=P_0$



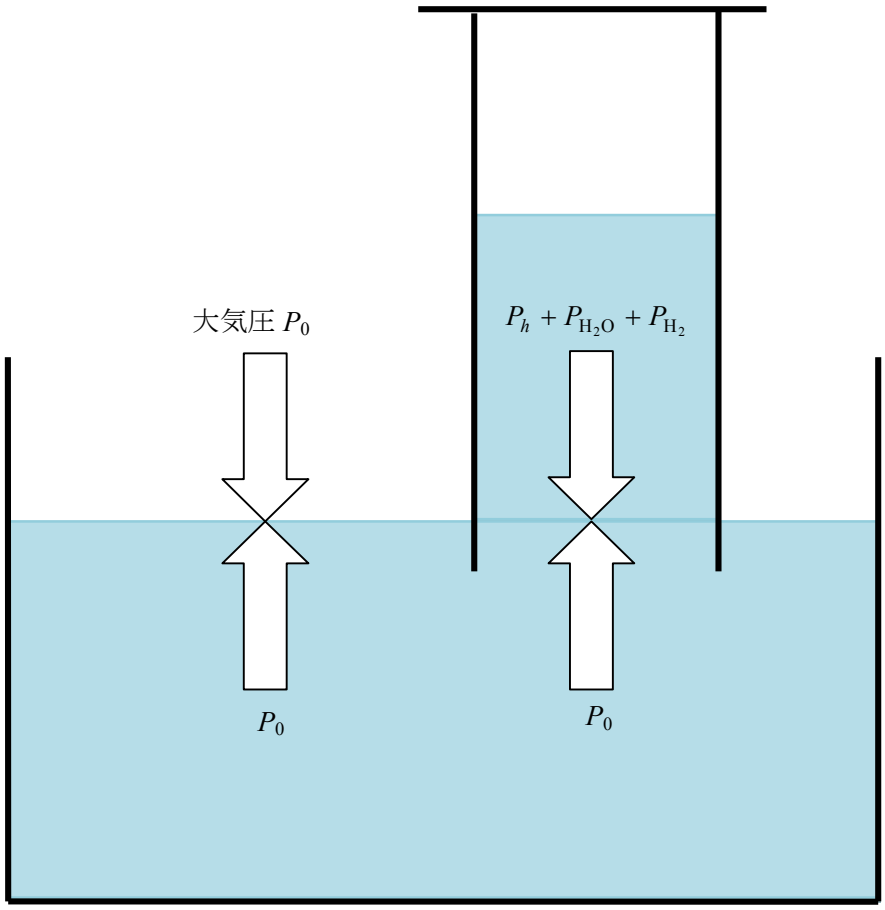
状況 2：シリンダーを逆さまにしたときの下部静止水面に働く力のつり合い



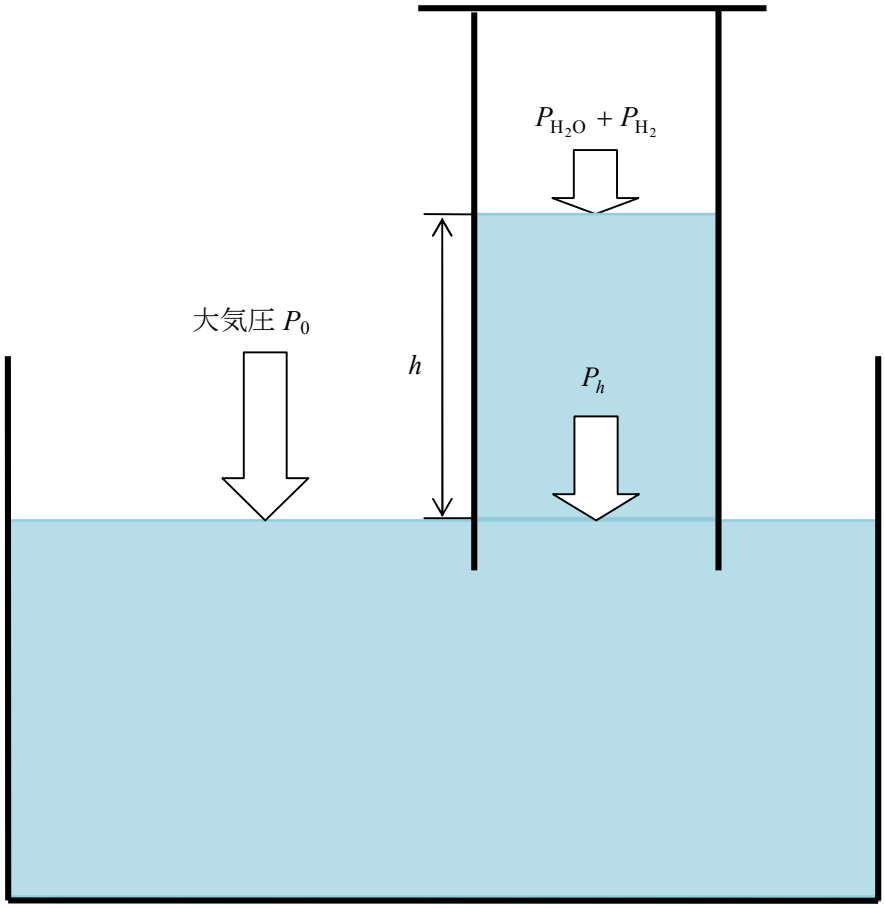
右図は左図を拡大して示してある。

水柱の深さ h の位置の水圧を P_h，シリンダーの気相の飽和蒸気圧と水素分圧をそれぞれ P_{H_2O}，P_{H_2} とすると，水柱の上下の水面での力のつり合いは左図のようになる。
下部水面にも $P_{H_2O} + P_{H_2}$ が働いているのは,「圧力伝達の法則（パスカルの原理）」による。
下部水面のみに注目したのが右図であり，
力のつり合いより，「大気が下部水面を押す力＝下部水面が大気を押す力」だから，
下部水面の面積を S' とすると，$P_0 S' = (P_h + P_{H_2O} + P_{H_2})S'$ となる。
よって，$P_0 = P_h + P_{H_2O} + P_{H_2}$

状況 1 と状況 2 を合わせると，



さらに，P_0，P_{H_2}，P_{H_2O}，P_h をその源となる位置に移動すると，
問題集や参考書でよく見かける図が完成する。



64．気体の燃焼と圧力

(2)

水以外の物質の状態は，すべて気体のみだから，

それらの各物質量 n は， p をその物質の分圧とすると， $n=\dfrac{V_{\mathrm{B}}}{RT}\cdot p$ と表せる。

$\dfrac{V_{\mathrm{B}}}{RT}$ は一定だから， n と p は比例関係にある。

したがって，水以外の物質については分圧 p を化学量論的に扱ってよい。

	C_3H_8	+ $5O_2$	→ $3CO_2$	+ $4H_2O$
反応前の分圧	x	y	0	/
変化	$-x$	$-5x$	$+3x$	/
反応後の分圧	0	$y-5x$	$3x$	3.6×10^3

よって，反応後の容器内の圧力は，

$(y-5x)+3x+3.6\times10^3=y-2x+3.6\times10^3\,\mathrm{Pa}$ ・・・(答)

(5)

別解

生成した水がすべて水蒸気と仮定すると，その分圧は $4x$ となる。

これと， $x=0.3\times10^4\,\mathrm{Pa}$ より， $4x=1.2\times10^4\,\mathrm{Pa}$

ところが，水蒸気圧は $3.6\times10^3\,\mathrm{Pa}$ だから，

実際に水蒸気として存在する水の物質量は，

生成した水の物質量の $\dfrac{3.6\times10^3}{1.2\times10^4}$ ・・・①

また， $x=0.3\times10^4\,\mathrm{Pa}$ は，物質量に換算すると，(4)より， $2.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ だから，

生成した水の物質量は， $4\times2.0\times10^{-2}=8.0\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ ・・・②

①，②より，

水蒸気として存在する水の物質量は，

$\dfrac{3.6\times10^3}{1.2\times10^4}\times8.0\times10^{-2}=2.4\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ ・・・(答)

66．気体の温度，体積の関係

(1)

ピストン移動前後の A 室の圧力

コック a と b が開いているから，移動前の圧力は，

大気圧＝A 室の圧力＝B 室の圧力＝1.0×10^5 Pa

移動後も，コック b は開いているから，

A 室の圧力＝B 室の圧力＝大気圧＝1.0×10^5 Pa

よって，A 室の圧力は，1.0×10^5 Pa で一定である。

ピストン移動前後の A 室の気体の物質量

コック a が閉じられると，A 室が閉鎖されるから，物質量は一定である。

よって，A 室について，$\dfrac{PV}{nT}$＝一定を適用すると，$\dfrac{V}{T}$＝一定となる。

そこで，移動前の A 室の体積を V_0，A 室の体積変化を ΔV とすると，

移動前後において，$\dfrac{V_0}{273+27}=\dfrac{V_0+\Delta V}{273+57}$

$\therefore \Delta V=\dfrac{1}{10}V_0=\dfrac{1}{10}\times50\times20=100\text{cm}^3$　・・・①

移動距離を x cm とすると，$\Delta V=20x\ \text{cm}^3$　・・・②

①，②より，$20x=100$　$\therefore x=5.0$

よって，ピストンは，右へ 5.0cm 移動した。　・・・(答)

(2)

コック a と b は閉じられたままだから，

移動後も，A 室の気体の物質量＝B 室の気体の物質量

また，圧力がつり合っているから，A 室の圧力＝B 室の圧力

よって，A 室と B 室について，$\dfrac{PV}{nT}$＝一定を適用すると，$\dfrac{V}{T}$＝一定となる。

そこで，移動前の A 室の体積＝B 室の体積＝V_0，A 室の体積変化を ΔV とすると，

B 室の体積変化は $-\Delta V$ だから，

$\dfrac{V_0+\Delta V}{273+57}=\dfrac{V_0-\Delta V}{273+27}$　$\therefore \Delta V=\dfrac{1}{21}V_0=\dfrac{1000}{21}\text{cm}^3$

移動距離を y cm とすると，$\Delta V=20y\ \text{cm}^3$ より，

$20y=\dfrac{1000}{21}$　$\therefore y\approx2.38$

よって，ピストンは，右へ 2.4cm 移動した。　・・・(答)

67．密閉容器内の圧力と水蒸気圧

(1)

グラフより

	P	V	PV
A	0.48×10^5	1.0	0.48×10^5
B	0.30×10^5	2.8	0.84×10^5
C	0.21×10^5	4.0	0.84×10^5

水がすべて水蒸気になると，気体の物質量が一定になるから，

$PV = nRT =$ 一定になる。

よって，B 点と C 点では，水はすべて水蒸気になっている。

このとき，水蒸気の物質量と窒素の物質量の比は 2：1 だから，

B 点の水蒸気の分圧 $= 0.30\times10^5 \times \dfrac{2}{2+1} = 0.20\times10^5$ Pa

C 点の水蒸気の分圧 $= 0.21\times10^5 \times \dfrac{2}{2+1} = 0.14\times10^5$ Pa

また，B 点は水がすべて水蒸気になる点だから，

B 点の水蒸気圧は飽和水蒸気圧と等しい。

A 点の水蒸気圧は飽和水蒸気圧だから，A 点の水蒸気圧 $= 0.20\times10^5$ Pa

定性的には，

水蒸気と液体の水が共存するとき，水蒸気圧は飽和水蒸気圧になっている。

圧力を下げると水蒸気圧が一時的に飽和水蒸気圧より小さくなる。

すると，飽和水蒸気圧を回復しようと水が蒸発する。

圧力を下げることを繰り返すうちに水はすべて水蒸気になる。

よって，圧力が小さい範囲の曲線 BC の水はすべて水蒸気である。

68. 水銀柱の高さと蒸気圧

(1)

単位変換すると，$\dfrac{\mathrm{kg}\cdot\dfrac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}}{\mathrm{m}^2}=\dfrac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^2}=\dfrac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}\cdot\mathrm{m}\cdot\dfrac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}$

ここで，$\dfrac{\mathrm{kg}}{\mathrm{m}^3}$ は密度を表し，ここでは水銀の密度

m は長さを表し，ここでは水銀柱の高さ

$\dfrac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}^2}$ は加速度を表し，ここでは重力加速度 g

よって，水銀の密度を $d\ \mathrm{kg/m^3}$ とすると，

$1.013\times10^5\ \mathrm{kg}/(\mathrm{m}\cdot\mathrm{s}^2)=d\ \mathrm{kg/m^3}\cdot760.0\times10^{-3}\ \mathrm{m}\cdot9.800\mathrm{m/s^2}$ より，

$d=1.3600\times10^4\ \mathrm{kg/m^3}$

これと $\dfrac{kg}{m^3}=\dfrac{10^3\ \mathrm{g}}{(10^2\ \mathrm{cm})^3}=10^{-3}\ \mathrm{g/cm^3}$ より，

求める水銀の密度は $13.6\mathrm{g/cm^3}$

(3)

$PV=nRT$ において，V （真空部分の体積）は一定でないので，

P と n の間に比例関係が成り立たない。

したがって，

「燃焼前の水素 $3n$ mol の分圧が 60.0hPa より，気体 n mol の圧力は 20.0hPa」とはできない。