

ヘンリーの法則問題の解き方

A. ヘンリーの法則とは

溶解度が小さいある気体（溶媒分子との結合力が無視できる気体）が、
同温・同体積の溶媒に溶けるとき、

溶解可能な気体の物質質量または標準状態換算体積はその気体の分圧に比例する。

つまり、気体の分圧が P のとき、

ある温度・ある体積の溶媒に n mol または標準状態に換算して V L 溶けるとすると、
分圧が kP のとき、その溶媒に kn mol または標準状態に換算して kV L 溶ける。

B. ヘンリーの法則問題を解くコツ

気体の物質質量または標準状態換算体積と気体の分圧を使って立式する。

- ・溶解する気体の物質質量は分圧に比例する。
- ・溶解する気体の標準状態換算体積は、溶解する気体の物質質量 $\times 22.4$ L とするのが無難。
ただし、「標準状態における気体 1mol の体積を 22.4L とする」という条件が
与えられている場合に限る。
- ・気相中の気体についても物質質量または標準状態換算体積を使って立式する。

連立方程式を立てないと解けない問題への対処

- ・物質質量または標準状態換算体積を使って方程式を立てる。
- ・ヘンリーの法則問題の連立方程式の式の多くは、

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{気体 X の総物質質量（あるいは標準状態換算総体積）保存則の式} \\ \text{気相中の気体 X の状態方程式} \end{array} \right.$$

の構成である。

例題 1

表は、分圧 $1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ 、温度 0°C および 20°C において、水 1.00L に溶解する二酸化炭素と窒素の物質を表している。

	二酸化炭素	窒素
0°C	$7.7 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$
20°C	$3.9 \times 10^{-2} \text{ mol}$	$6.8 \times 10^{-4} \text{ mol}$

温度、圧力、体積を変えられる容器を用意し、

次の操作 (ア) ~ (ウ) を順に続けて行った。

以下では、ヘンリーの法則が成り立つとし、

水の体積変化および蒸気圧は無視できるとする。

$C=12$, $N=14$, $O=16$, $R=8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa}/(\text{K} \cdot \text{mol})$

操作 (ア)

この容器に水 1.00L を入れ、圧力 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ の二酸化炭素と 20°C において平衡状態にした後、密閉した。このとき、容器中の気体の二酸化炭素の体積は 0.20L であった。

操作 (イ)

次に、密閉状態を保ち、体積一定のまま、全体の温度を 0°C に冷却し、平衡状態にした。

操作 (ウ)

さらに、容器の体積を変えずに、温度を 0°C に保ちながら、二酸化炭素を逃がさないように容器に気体の窒素を注入し、全圧 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa}$ において平衡状態にした。

- (1) 操作 (ア) の後、水に溶けている二酸化炭素の質量を有効数字 2 桁で求めよ。
- (2) 操作 (イ) を行った後の、気体の圧力および水に溶けている二酸化炭素の質量を有効数字 2 桁で求めよ。ただし、水は液体の状態を保っていたとする。
- (3) 操作 (ウ) の後、水に溶けている二酸化炭素の質量を有効数字 2 桁で、水に溶けている窒素の質量を有効数字 1 桁で求めよ。

(2007 千葉大学)

解答と解説

(1)

ヘンリーの法則より，溶解する気体の物質量または標準状態換算体積は分圧に比例する。
ここでは，溶解する気体の物質量が分圧に比例することを使えばよい。

表より，分圧が 1.0×10^5 Pa の CO_2 の水 1.00L に対する溶解度は， 3.9×10^{-2} mol だから，
分圧が 2.0×10^5 Pa の CO_2 の水 1.00L に対する溶解物質量は，

$$3.9 \times 10^{-2} \times \frac{2.0 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} = 7.8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって，求める質量 = $7.8 \times 10^{-2} \times 44 = 3.432 \approx 3.4$ g ……(答)

(2)

ヘンリーの法則の典型問題

総物質量保存則の式と気体の状態方程式を立式して解けばよい。

操作 (ア) と操作 (イ) における CO_2 の総物質量保存則の式

- CO_2 の総物質量は操作 (ア) と操作 (イ) で保存される。
- CO_2 の総物質量は，溶解している CO_2 の物質量と気体の CO_2 の物質量の和である。

操作 (ア) の結果から求めた CO_2 の総物質量

溶解している CO_2 の物質量は，(1)より， 7.8×10^{-2} mol

気体の CO_2 の物質量は，状態方程式より，

$$\frac{2.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 0.2 \text{ L}}{8.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{Pa} / (\text{K} \cdot \text{mol}) \times (273 + 20) \text{ K}} \approx 1.64 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

よって，

$$\text{CO}_2 \text{ の総物質量は， } 7.8 \times 10^{-2} + 1.64 \times 10^{-2} = 9.44 \times 10^{-2} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{1}$$

操作 (イ) の結果から求めた CO_2 の総物質量

平衡状態での CO_2 の圧力を p Pa，気体の CO_2 の物質量を x mol とすると，

$$\text{溶解している } \text{CO}_2 \text{ の物質量は，(1)と同様にして， } 7.7 \times 10^{-2} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5} \text{ mol}$$

これと気体の CO_2 の物質量 x mol より，

$$\text{CO}_2 \text{ の総物質量は， } 7.7 \times 10^{-2} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5} + x \text{ mol} \quad \dots \textcircled{2}$$

①=②より，

$$7.7p \times 10^{-7} + x = 9.44 \times 10^{-2} \quad \dots \textcircled{3}$$

操作 (ア) と操作 (イ) における気体の CO₂ の状態方程式の関係

理想気体の状態方程式の使い方

計算の煩雑さを避けたいので、できることなら気体定数 R は使いたくない。
 そこで R が定数、すなわち一定であることを活かして、 $PV = nRT$ を変形し、
 比例式： $\frac{PV}{nT} = \text{一定}$ または $\frac{nT}{PV} = \text{一定}$ にし、これを利用すればよい。

気相の体積 0.2L は変化しないから、

理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ において、 V も定数扱いとなる。

よって、 $\frac{P}{nT} = \frac{R}{V}$ より、 $\frac{P}{nT} = \text{一定}$

よって、操作 (ア) と操作 (イ) の気相中の二酸化炭素について、

関係式 $\frac{2.0 \times 10^5}{1.64 \times 10^{-2} \times 273} = \frac{p}{x \times (273 + 20)}$ が成り立つ。

よって、 $1.64 \times 10^{-2} \times 273 p = 2.0 \times 10^5 \times 293 x$

$$\therefore x = \frac{1.64 \times 273}{2.0 \times 293} p \times 10^{-7} \quad \dots \textcircled{4}$$

④を③に代入することにより、

$$7.7 p \times 10^{-7} + \frac{1.64 \times 273}{2.0 \times 293} p \times 10^{-7} = 9.44 \times 10^{-2}$$

$$\therefore p \approx 1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$$

水は液体の状態を保っているから、これが気体の圧力となる。

よって、 $1.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ \dots (答)

また、水に溶けている CO₂ の物質量は、

$$7.7 \times 10^{-2} \times \frac{p}{1.0 \times 10^5} = 7.7 p \times 10^{-7} \text{ mol だから、}$$

その質量は、 $7.7 p \times 10^{-7} \times 44 = 7.7 \times 1.1 \times 10^5 \times 10^{-7} \times 44 \approx 3.7 \text{ g}$ \dots (答)

(3)

容器の体積を変えないから、CO₂ の分圧は変化しない。

よって、ヘンリーの法則より、水に溶けている二酸化炭素の質量も(2)から変化しない。

よって、水に溶けている二酸化炭素の質量は、 3.7 g \dots (答)

全圧 $2.0 \times 10^5 \text{ Pa} = \text{CO}_2$ の分圧 $1.1 \times 10^5 \text{ Pa} + \text{N}_2$ の分圧より、 N_2 の分圧 $= 0.90 \times 10^5 \text{ Pa}$

これとヘンリーの法則および N_2 のモル質量 $= 28 \text{ g}$ より、

$$\text{水に溶けている } \text{N}_2 \text{ の質量} = 1.0 \times 10^{-3} \times \frac{0.90 \times 10^5}{1.0 \times 10^5} \times 28 = 2.52 \times 10^{-2} \approx 3 \times 10^{-2} \text{ g} \quad \dots \text{(答)}$$

確認問題

ピストン付きシリンダー内で 1.0L の液体の水と 1.0L の空気（窒素 80%，酸素 20%）が標準状態で平衡状態にある。

これをピストンで圧縮し、シリンダー内を 2.0atm, 0°C の平衡状態にしたところ、気相の空気の体積が 0.47L になった。

尚、1.0L の水への溶解度は、標準状態で窒素 0.023L, 酸素 0.049L であり、

これらの水への溶解はヘンリーの法則に従うものとする。

また、液体の水の体積変化および水蒸気圧は無視する。

ただし、気体は理想気体とし、標準状態における気体 1mol の体積を 22.4L とする。

- (1) 平衡状態におけるシリンダー内の空気（気体部分の窒素と酸素の和）は何 mol か。
- (2) 平衡状態におけるシリンダー内の気体部分の酸素は何 mol か。

解答と解説

(1)

平衡状態における気相中の気体の物質量および温度が一定だから、
理想気体の状態方程式 $PV = nRT$ において、 $nRT = \text{一定}$ より、 $PV = \text{一定}$
(あるいはボイルの法則より $PV = \text{一定}$)

よって、シリンダー内の空気の標準状態換算体積を V_0 [L] とすると、
 $1\text{atm} \times V_0[\text{L}] = 2\text{atm} \times 0.47[\text{L}]$ より、 V_0 [L] = 0.94 [L]

よって、 $\frac{0.94[\text{L}]}{22.4[\text{L}/\text{mol}]} \approx 0.0419[\text{mol}] \quad \therefore 4.2 \times 10^{-2}[\text{mol}] \quad \dots \text{(答)}$

(2)

解法 1：酸素の標準状態換算体積で解く

求める物質量、すなわち平衡状態における気相中の酸素の物質量を x mol とする。

気相中の酸素の標準状態換算体積

$$22.4x \text{ L} \quad \dots \text{①}$$

溶解している酸素の標準状態換算体積

溶解している酸素の標準状態換算体積

= 酸素の分圧 \times 水の体積 \times 酸素の水 1.0L への溶解体積 (標準状態)

$$\text{ここで気相中の酸素のモル分率} = \frac{x}{0.0419} \text{ より気相中の酸素の分圧} = 2 \times \frac{x}{0.0419} \text{ atm}$$

また、溶媒 (水) の体積 1.0L

よって、溶解している酸素の標準状態換算体積 = $2 \times \frac{x}{0.0419} \times 1.0 \times 0.049 \text{ L}$ より、

$$\frac{0.098x}{0.0419} \text{ L} \quad \dots \text{②}$$

シリンダー内の酸素の標準状態換算体積

実験に使ったのは、標準状態 1.0L の空気 (酸素 20%) だから、

$$\text{全酸素の標準状態換算体積は、} 1.0 \times \frac{20}{100} = 0.2 \text{ L} \quad \dots \text{③}$$

まとめ

気相中の酸素の標準状態換算体積 + 溶解している酸素の標準状態換算体積
= シリンダー内の酸素の標準状態換算体積

$$\text{すなわち} \text{①} + \text{②} = \text{③} \text{ より、} 22.4x + \frac{0.098x}{0.0419} = 0.2 \quad \therefore x \approx 0.00808 \text{ mol}$$

よって、 $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \quad \dots \text{(答)}$

解法 2：酸素の物質質量で解く

求める物質質量，すなわち平衡状態における気相中の酸素の物質質量を x mol とする。

気体部分の酸素の物質質量

$$x \text{ mol} \quad \dots \textcircled{1}$$

溶解している酸素の物質質量

溶解している酸素の物質質量

$$= \text{酸素の分圧} \times \text{水の体積} \times \text{酸素の水 1.0L への溶解物質質量 (標準状態)}$$

$$\text{ここで気相中の酸素のモル分率} = \frac{x}{0.0419} \text{ より気相中の酸素の分圧} = 2 \times \frac{x}{0.0419} \text{ atm}$$

また，溶媒（水）の体積 1.0L

$$\text{酸素の水 1.0L への溶解物質質量 (標準状態) は, } \frac{0.049}{22.4} \text{ mol}$$

$$\text{よって, 溶解している酸素の物質質量} = 2 \times \frac{x}{0.0419} \times 1.0 \times \frac{0.049}{22.4} \text{ より,}$$

$$\frac{0.098x}{0.0419 \times 22.4} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{2}$$

シリンダー内の酸素の全物質質量

$$\frac{0.2}{22.4} \text{ mol} \quad \dots \textcircled{3}$$

まとめ

気相中の酸素の物質質量 + 溶解している酸素の物質質量 = シリンダー内の酸素の物質質量

すなわち $\textcircled{1} + \textcircled{2} = \textcircled{3}$ より,

$$x + \frac{0.098x}{0.0419 \times 22.4} = \frac{0.2}{22.4} \quad \therefore 22.4x + \frac{0.098x}{0.0419} = 0.2 \quad \therefore x \approx 0.00808 \text{ mol}$$

よって, $8.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$ \dots (答)