



2020. 11. 28

化学の肝

「化学」編

二酸化炭素の状態図の読み取り・ヘンリーの法則 東大の化学⑩

今回は、2015年度の東京大学「化学」の第1問Iの問題を扱いながら、状態図やヘンリーの法則等について考えていきましょう。

第1問

次のI、IIの各問に答えよ。

I 次の文章を読み、問ア～オに答えよ。必要があれば以下の値を用いよ。

元 素	H	C	O
原子量	1.0	12.0	16.0

気体定数 $R = 8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

二酸化炭素 (CO_2) は人間の生活において身近な気体であり、炭酸飲料や入浴剤など多くの場面で登場する。これらには、 CO_2 気体の水に対する高い溶解度が活かされている。また、ドライアイス (CO_2 固体) も冷却材として広く利用されている。これは、ドライアイスが低温であるだけでなく、液体になることなく空気中に拡散する (昇華する) という便利な性質によるところが大きい。

CO_2 など大気圧下で昇華する固体の多くは分子性結晶であり、その分子間力のうちの主な引力は 力である。 CO_2 分子の C と O の間は 重結合で結ばれており、OCO 結合角は 度である。ドライアイスの蒸気圧が一酸化炭素 (CO) 固体の蒸気圧よりはるかに低い主な理由は、CO の極性が小さいことに加え、 力は が大きいほど大きくなるからである。

CO_2 の性質を調べるため、図1-1に示す実験装置を考えよう。温度 -196°C 、容積 0.50 L の容器 A には質量 2.7 g のドライアイスのみが、温度 0°C 、容積 0.50 L の容器 B には 0.25 L の水のみが入っている。2つの容器は細い管でつながれており、その間にはバルブがある。最初の状態では、バルブは閉じている。バルブ、圧力計および管内部の体積は無視できるものとする。

図1-2は CO_2 の状態図である。なお、以下の問では、気体は全て理想気体とし、気体の圧力と液体への溶解度の関係については、ヘンリーの法則が成り立つものとする。

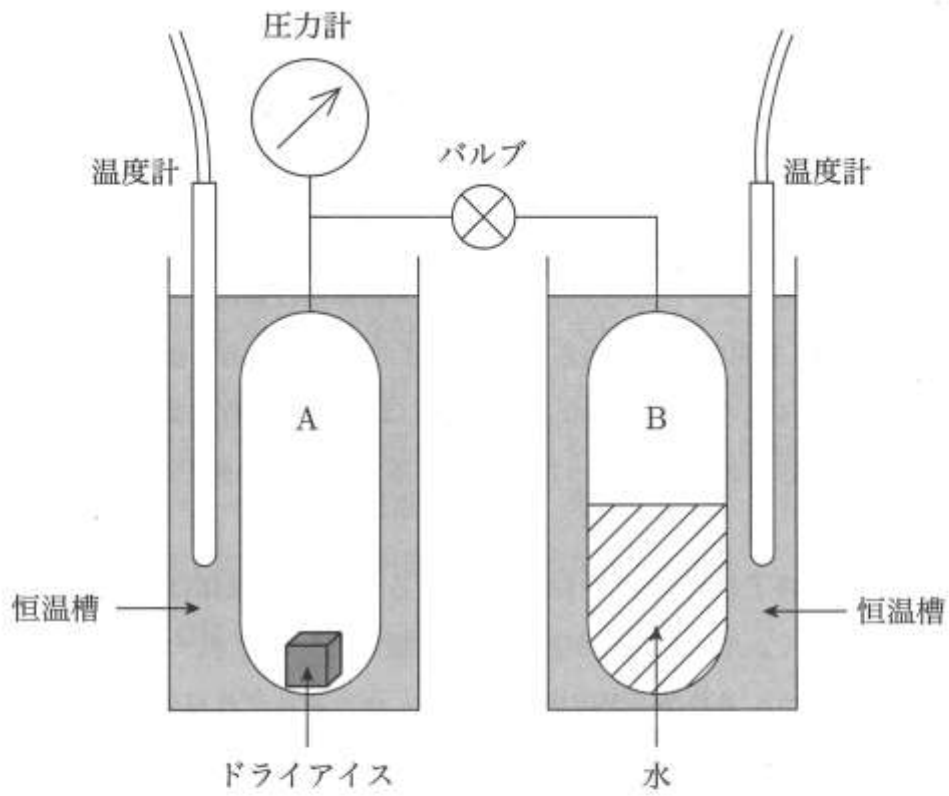


図1-1 実験装置

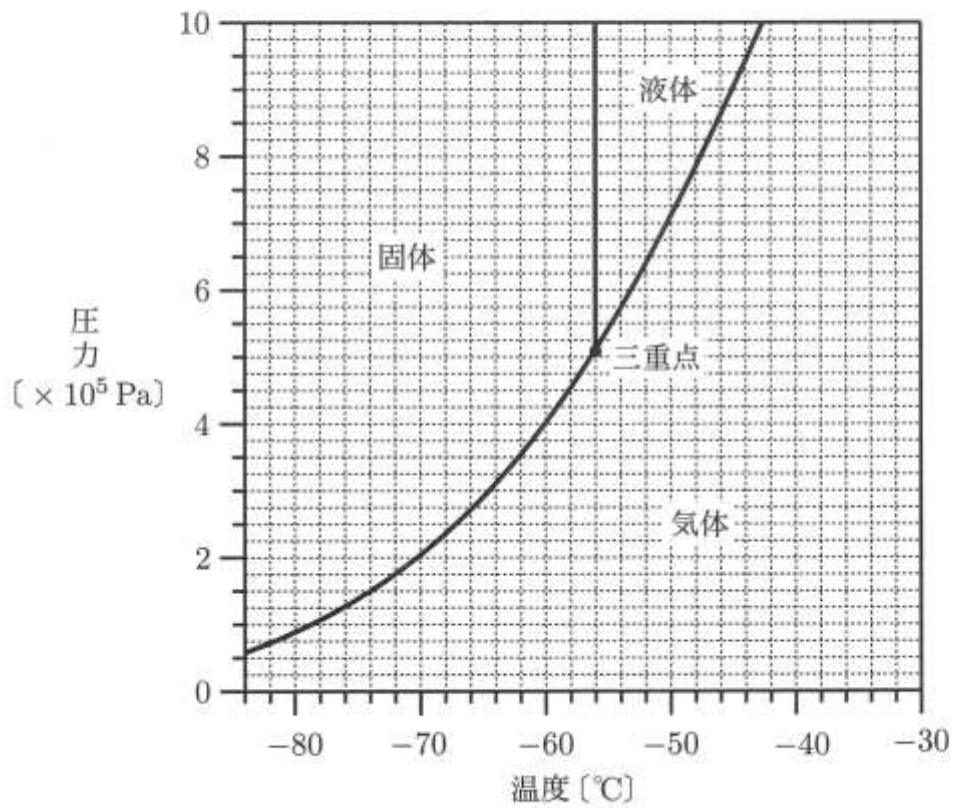


図1-2 CO₂ の状態図

〔問〕

- ア 空欄 a ~ d に当てはまる言葉や数字を答えよ。
- イ 図1-2において、圧力 1.0×10^5 Pa でドライアイスが昇華する温度は何℃か、また、 CO_2 の液体が生成する最低の圧力は何 Pa か、それぞれ有効数字2桁で答えよ。
- ウ 容器Aを問イの昇華温度に上げたとき、容器A内のドライアイスの質量は何 g か、有効数字2桁で答えよ。ただし、ドライアイスの体積は無視してよい。
- エ 容器Aの温度を問ウの温度からさらに上げていくと、ある温度でドライアイスがすべて昇華して気体になった。そのときの温度は何℃か、有効数字2桁で答えよ。さらに温度を上げ、容器が 0°C になったとき、容器内の圧力は何 Pa か、有効数字2桁で答えよ。
- オ 問エの操作が終了した状態でバルブを開けると、 CO_2 気体は容器Bに流れ込み、水に溶け込んでいく。十分に時間が経ち平衡状態に達したとき、水に溶け込んだ CO_2 の物質質量は何 mol か、また容器内の圧力は何 Pa か、それぞれ有効数字2桁で答えよ。答えに至る過程も記せ。ただし、 0°C における 1.0×10^5 Pa の CO_2 気体の水に対する溶解度は $0.080 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ とする。また、 0°C における水の蒸気圧は無視してよい。

【正答例及び解説】

状態図の読み取りやヘンリーの法則等に関する問題です。どちらかというと苦手な分野の問題ですので、苦手意識を持っている人はこの機会に理解を深めてください。

今回の大問は、難易度で言うと「やや易」に分類されていますが、先の理由から易しいと感じない人が多いのではないかと思います。

ここで、東大化学を攻略する際に大切な点を確認しておきます。

- ① 高校化学の内容がほぼ完璧に身に付いている。
※教科書傍用問題集の問題を（応用問題を含め）解ける力が身に付いている。
- ② 設問で与えられた文章を読み解く力（読解力）が身に付いている。
※初見でみる説明を論理的に読み解く力、実験操作による条件の変化を的確に処理する力など
- ③ 計算力を含め、問題を処理するスピードが身に付いている。

以上のことは、ほかの難関大学と呼ばれる大学でも同様ですが、東大理科の場合には、次の点も大切です。

- ④ 途中過程をどの程度記すかなどを含め、論理的な表現力を踏まえた答案のつくり方が身に付いている。（解答用紙がレポート用紙のような様式なので。（設問毎の解答欄がない。））

ア 【基本】「化学結合」に関する問題です。

a : ファンデルワールス b : 二 c : 180 d : 分子量 … (答)

※補足 分子間力についてまとめてみます。

- 1 ファンデルワールス力（共有結合やイオン結合に比べて極めて弱い）
 - (1) すべての分子に働く弱い引力（分散力、分子量が大きいほど強い）
 - (2) 極性分子間に働く静電的な引力
- 2 水素結合：N、O、Fを含む一部の分子（ NH_3 、 HF 、 H_2O 、アルコール、カルボン酸等）間に働く、H原子を仲立ちとした結合。ファンデルワールス力に比べると強い結合であるため、「分子量に比べて沸点が高くなる」など、化学的な性質に大きく影響する。

イ 【基本】「状態図」に関する問題です。

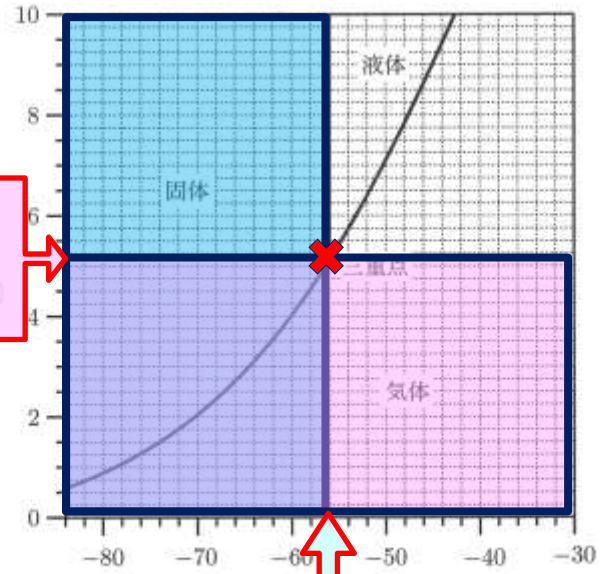
- ・昇華する温度： 1.0×10^5 [Pa]の温度を読み取ると、 -79 [°C] … (答)
- ・CO₂の液体が生成する最低の圧力は、縦軸の圧力の値を下からたどり、液体がはじめて生成する圧力を読み取れば求めることができます。(三重点での圧力) 5.1×10^5 [Pa] … (答)

※補足

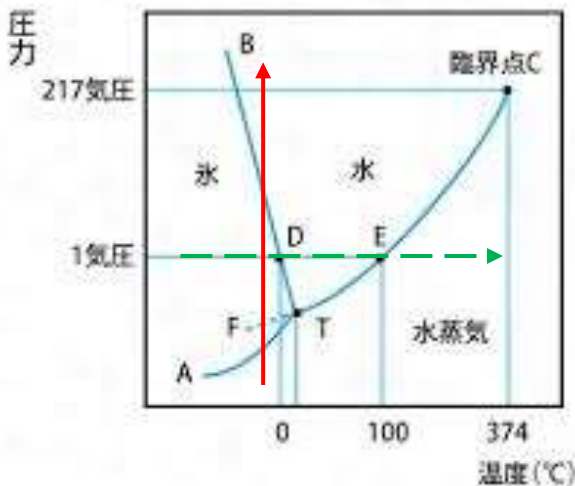
CO₂の状態図からわかる具体的なこととして、今回の問題に関連したところでは、次のようなことがあります。

それは「 -56 [°C]より低い温度、または、 5.1×10^5 [Pa]より低い圧力では、CO₂は液体として存在することができない」ということです。(状態図を見て読み取れるか、自分で確認してみてください。右図参照)

CO₂が液体として存在できる限界の圧力：
 5.1×10^5 [Pa]



CO₂が液体として存在できる限界の温度：
 -56 [°C]



【状態図の基本】

水の状態図を例に、状態図の見方の基本を確認します。

- ・状態図を読み取る際に留意すべき点は、横軸の温度と縦軸の圧力のうちどちらかを一定にして値の変化を読み取るということです。
- ・「 \rightarrow 」の矢印で示している変化はどのような変化であるか、わかるでしょうか。
- 「圧力1気圧で一定のもと、温度を上昇させた」と考えれば・・・日常的に、私たちが目にしている、H₂Oが、氷から水になり、さらに水蒸気になっていく状態変化です。
- ・それでは、「 \rightarrow 」の矢印で示している変化はどうでしょうか。

「温度を一定にして、圧力を大きくした」ときの変化です。なかなか日常的に目にすることはありませんが、温度を一定にして、**低压⇒高压**に変化させていくと、状態は「**水蒸気⇒氷⇒水 (気体⇒固体⇒液体)**」となります。この変化は、ほかの物質には見られない特別な変化です。普通の物質であれば、「**気体⇒液体⇒固体**」になるはずだからです。

つまり、H₂Oは、固体である氷よりも液体である水の方が、密度が大きいのです。(氷よりも水の方が密に詰まっている状態。これも、水素結合の影響。)だから、氷(固体)は水(液体)に浮かぶのですね。

それでは、ここで質問です。

「普通の物質の状態図は、どこがどのように水の状態図と異なっているでしょうか」

正答例は、上の図の「TBの線が、水では左に傾いているが、普通の物質では右に傾いている」です。TBの線が、右に傾いている状態図で確かめてみてください。温度一定で、**低压⇒高压**に変化させると、「**気体⇒液体⇒固体**」にちゃんと？変化するはずですよ。

確認します。「**水は特別な物質である**」と言われる要因の一つは「**水の密度は氷の密度よりも大きい**」です。

ウ 【基本】「気体」の状態方程式や昇華圧等の理解を問う問題です。

極めて基本的なことですが、この問題のポイントの一つには「ドライアイスの質量は・・・」と尋ねている出題の意図を理解できるかどうか、があります。それは、「ドライアイス＝固体状態の二酸化炭素」である。つまり、「容器A内の固体の二酸化炭素の質量を求めなさい。」という意図の問題だということをきちんと読み取れなければ解法の方針が立ちません。

それができていれば、気体の状態方程式を活用すればよいという方針は容易に思いつくでしょう。

《解法》

イより、 1.0×10^5 [Pa]で昇華する温度は、 -79 [°C]なので、
容器A内で気体として存在している CO_2 の質量を w [g]とすると、 $pV = w/M \cdot RT$ 、 $\text{CO}_2 = 44.0$ より

$$1.0 \times 10^5 \times 0.5 = w/44.0 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 - 79) \quad \text{よって、} w = 1.36 \text{ [g]}$$

したがって、求めるドライアイスの質量は、 $2.7 - 1.36 = 1.34 = \underline{1.3}$ [g] … (答)

エ 【思考】思考のプロセスを辿ると次のようになります。

問題文の「すべて昇華して気体になった」より

⇒ すべて気体だから、 CO_2 は「気体の状態方程式」 $pV = nRT$ または $pV = w/M \cdot RT$ に従う

⇒ よって、 $pV = w/M \cdot RT$ に数値を代入して

$$p \text{ [Pa]} \times 0.5 = 2.7/44.0 \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + t \text{ [°C]})$$

これを整理すると次の式が求められます。

$$p \doteq 1018 (273 + t \text{ [°C]}) \quad \dots (z)$$

ここで、この直線のグラフを状態図に書き加えると、下のグラフのようになります。この直線と昇華圧曲線との交点が求める温度と圧力になります。

したがって、求める温度は $t = -70 = \underline{-7.0 \times 10}$ [°C] … (答)

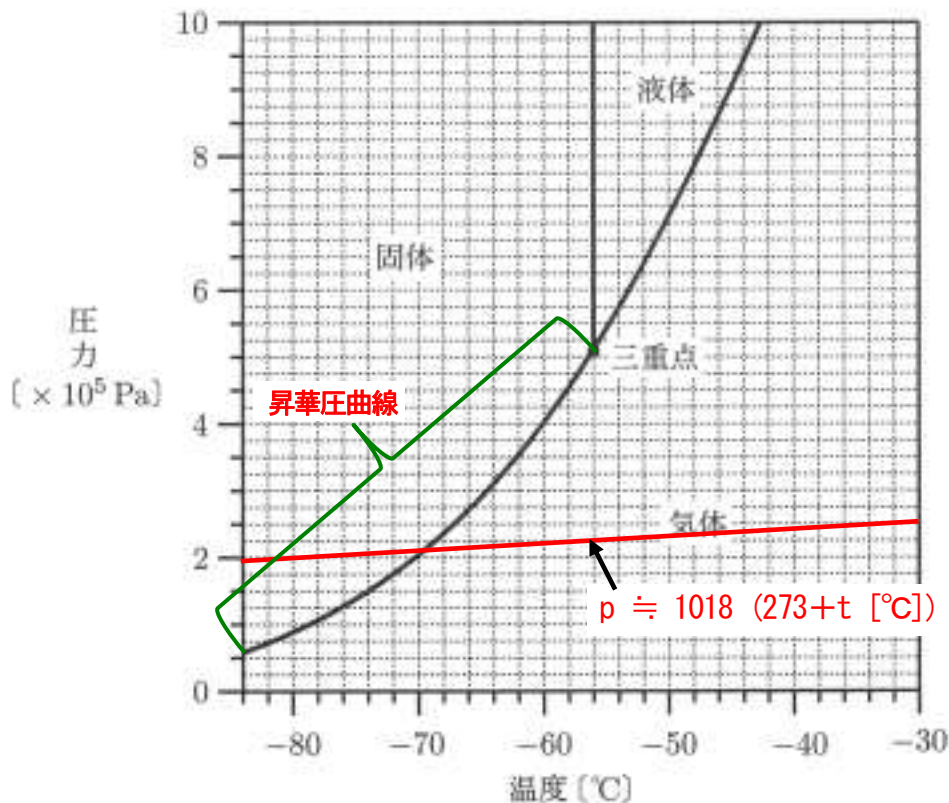


図1-2 CO_2 の状態図

※ 直線のグラフを状態図に書き加えて交点を読み取ろうとした場合、果たして正確に読み取れるのだろうかと不安になるかもしれません。

ここで、この問題では有効数字2桁で答えることになっていることに注目しましょう。すると、交点の温度は $-71\text{ [}^\circ\text{C]}$ でも、 $-69\text{ [}^\circ\text{C]}$ でもなく、 $-70\text{ [}^\circ\text{C]}$ であることが、グラフから明らかですので、有効数字2桁で十分答えられることが確認できます。

また、 $t = 0\text{ [}^\circ\text{C]}$ では、(z)式より $p = 1018 \times (273 + 0\text{ [}^\circ\text{C]}) = 2.77 \times 10^5 = \underline{2.8 \times 10^5\text{ [Pa]}}$ … (答)

《別解》 (z) 式を求めるところまでは同じです。

$$p \doteq 1018 (273 + t\text{ [}^\circ\text{C]}) \quad \dots (z)$$

この式の t にそれらしい任意の値を代入して p の値を計算し、それらの値と状態図の「昇華圧曲線」から読み取れる値を比較し、適するかどうかを検証しながら最適な値をさがしていきます。

$$t = -71\text{ [}^\circ\text{C]} \text{ のとき、 } p = 2.056 \times 10^5\text{ [Pa]}$$

$$t = -70\text{ [}^\circ\text{C]} \text{ のとき、 } p = 2.066 \times 10^5\text{ [Pa]}$$

$$t = -69\text{ [}^\circ\text{C]} \text{ のとき、 } p = 2.076 \times 10^5\text{ [Pa]}$$

例えば上のように値を求めると、 $t = -70\text{ [}^\circ\text{C]}$ のときに、昇華圧曲線の値と最も一致することがわかります。したがって、求める温度は $t = -70 = \underline{-7.0 \times 10\text{ [}^\circ\text{C]}}$ … (答)

《解説》

- 1 物質がすべて気体として存在している場合に適用できる p 、 v 、 T に関する法則等は「気体の状態方程式」と「ボイル・シャルルの法則」です。今回の問題では、気体の質量が与えられているので、 $pv = w/M \cdot RT$ を用いることとなります。
- 2 今回の問題は「(z)式と昇華圧曲線の交点における温度 $[\text{ }^\circ\text{C}]$ を求めなさい。」という内容の問題です。つまり、2つの数式(関数)がわかれば、連立させて交点の値を求めることができます。しかし、「昇華圧曲線」については、数式が与えられておらず、その代わりにグラフの横軸と縦軸の値を読み取ることはできるという状況です。そこで、次の2つのやり方が考えられるわけです。

- (1) (z)式の直線を状態図に書き加えて、直線と昇華圧曲線の交点から、求める温度の値を読み取る。
- (2) 横軸 ($^\circ\text{C}$) に任意の値を代入して圧力の数値を求め、「昇華圧曲線」から縦軸 (Pa) の値を読み取って、値が一致するかどうかを検証する。

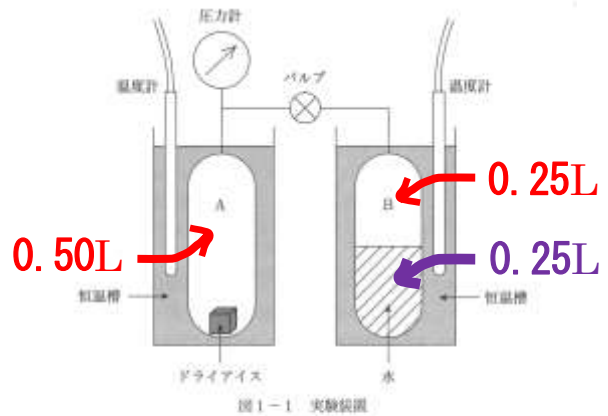
オ 【標準・思考】「ヘンリーの法則」に関する問題です。

気体（今回はCO₂）に関する問題ですから、CO₂の圧力、体積、温度を考える必要があります。前提となる条件を次に整理してみます。

温度 ⇒ 0 [°C]

体積 ⇒ 気体 : 0.50+0.25 [L]
 (∵バルブを開いた)
 水 : 0.25 [L]

圧力 ⇒ これが問題です。次で考えていきましょう。定温・定積ですから、圧力はCO₂のmolによって決まります。



思考のプロセスを辿ると次のようになります。

1 CO₂が示す圧力について

- CO₂が水に溶解することによって、CO₂が示す圧力は小さくなる。
- ヘンリーの法則に適用すべき圧力は、CO₂が水に溶解したあとのCO₂が示す圧力である。
- ⇒ CO₂が水に溶解したあとのCO₂が示す圧力を求めるには、水に溶解したCO₂のmolが必要である。
- ⇒ 水に溶解したCO₂のmolを求めるためには、CO₂が水に溶解したあとのCO₂が示す圧力が必要である。

以上のように、話が堂々巡りになって解が出てきません。

※ ポイントは、CO₂が何mol水に溶解するのか。それにより、CO₂（気体）の圧力がどのようになるのかです。

そこで、水に溶解するCO₂の物質量をA[mol]、CO₂が溶解したあとのCO₂が示す圧力をp [Pa]とおいて次のように考えていきます。

2 気体の状態方程式の活用

ここで、0.25 [L]の水に溶解するCO₂の物質量をA[mol]、CO₂の溶解後にCO₂が示す圧力をp [Pa]とすると、状態方程式 $pV = w/M \cdot RT$ について、次の式が成立します。

$$p \times (0.50 + 0.25) = (2.7/44.0 - A) \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 0) \quad \dots \textcircled{1}$$

3 ヘンリーの法則の活用

与えられた気体の溶解度から、次の比例関係があることがわかります。

基準 (溶解度)	溶媒 (水)	その気体(CO ₂)の圧力	溶解するCO ₂ の量
1 [L]	:	1.0 × 10 ⁵ [Pa]	: 0.080 [mol]
0.25 [L]	:	p [Pa]	: A [mol]

p [Pa] のもとで、0.25[L]の水に溶解するCO₂の物質量A[mol]としたので、

$$A [\text{mol}] = 0.080 [\text{mol}] \times 0.25/1 \times p/1.0 \times 10^5 \quad \dots \textcircled{2}$$

①、②式より、求める物質量は、 $A = \underline{2.3 \times 10^{-2} [\text{mol}]}$ … (答)
 圧力は、 $p = \underline{1.2 \times 10^5 [\text{Pa}]}$ … (答)

※補足 気体の溶解についてまとめてみます。

【気体の溶解について必要な知識】

- 1 極めて水に溶けやすい気体がある
 HCl 塩化水素 (水溶液を塩酸と呼ぶ) NH₃ アンモニア (水素結合するため水に溶けやすい) 他
- 2 気体の溶解と温度との関係：温度が高くなると気体は溶媒に溶けにくくなる
 (温度が高くなると、溶液中の分子の熱運動が激しくなり、外に飛び出す気体分子が多くなるから)
 ・身近な応用例：水道水のカルキ (塩素) を抜くために、水道水を沸騰させる
- 3 《ヘンリーの法則》
 ・溶解度の小さい気体では、一定温度で、一定量の溶媒に溶ける気体の物質量 (mol) や質量は、その気体の圧力 (混合気体の場合は、それぞれの分圧) に比例する