高校化学 L01 第 78 講 ヘンリーの法則

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 一定温度で、気体の分圧と溶解量の比例関係を説明できる。
- ヘンリーの法則を用いて、気体の溶解物質量や質量を求められる。
- 水の量が異なる場合に、同じ条件での溶解量を比例計算できる。
- 混合気体では全圧ではなく対象気体の分圧を用いることを判断できる。
- ヘンリーの法則を適用できる条件を説明できる。

1. ヘンリーの法則

一定温度では分圧と溶解量が比例する

一定温度かつ一定量の液体について、指定した気体の分圧を保ち、十分時間を置いたとき、液体と反応しにくい気体が希薄に溶ける範囲では、液体に溶ける気体の物質量は、その気体の分圧に比例する。

本講では、水と反応しない仮想的な分子性気体 X について、20 ℃、X の分圧 25〜300 kPa の範囲でこの比例関係が成り立つものとする。

比例関係を式で表す

20 ℃の水 100 g について、X の分圧を 100 kPa に保ち、十分時間を置いたとき、X が 2.00 mmol 溶けるとする。$1\,\mathrm{mmol} = 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ であり、X のモル質量は $32.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ とする。

同じ温度・同じ水 100 g なら、溶解物質量 n と X の分圧 p の比は一定となる。

$$\frac{n}{p} = \text{一定}$$

したがって、分圧が基準値の何倍かを求めれば、溶解物質量も同じ倍率で求められる。

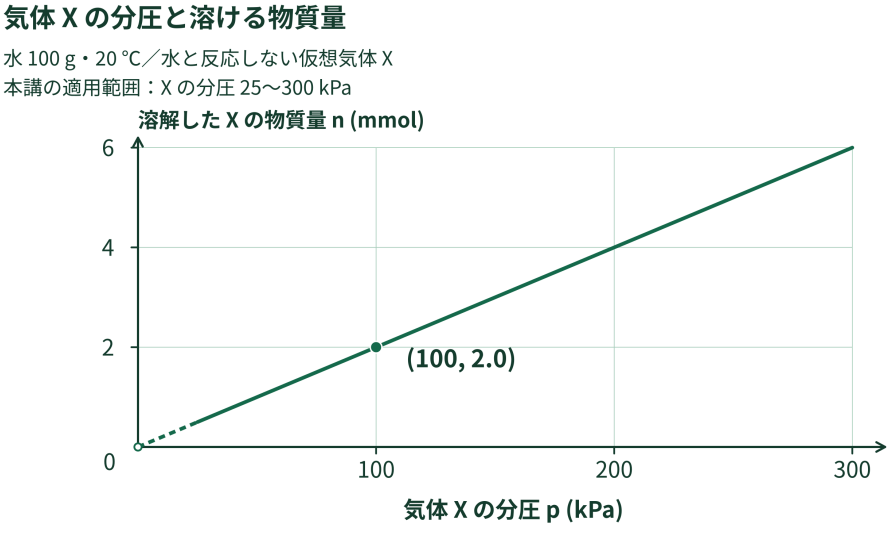


図 1　一定温度・一定水量での気体 X の分圧と溶解物質量の関係。

比例関係を使う条件

本講でヘンリーの法則を使うときは、次の条件を確認する。

- 気体の種類が同じである。
- 温度が同じである。
- 比較する水の量を確認する。
- 圧力には対象気体 X の絶対分圧を用いる。
- X と水が強く反応しない。
- 本講で指定した 25〜300 kPa の範囲で扱う。

比例直線をこの範囲の外まで無条件に延長して使うことはしない。

2. 水の量が変わる場合

同じ条件なら水が多いほど多く溶ける

同じ種類の水を用い、温度と X の分圧が同じで、希薄溶液として扱える範囲では、水の質量が多いほど溶ける X の量も比例して多くなる。

本講の共通データを用いると、水の質量を w g、X の分圧を p kPa としたときの溶解物質量は次の関係で求められる。

$$n = 2.00\,\mathrm{mmol} \times \frac{p}{100\,\mathrm{kPa}} \times \frac{w}{100\,\mathrm{g}}$$

この式では、温度を 20 ℃に保ち、同じ X・同じ種類の水について比較している。

3. 混合気体では分圧を使う

全圧ではなく X の分圧を見る

水が X と別の気体 Y を含む混合気体に接している場合、X の溶解量を決める圧力として使うのは X の分圧である。

Y が水に溶けず X の溶解へ影響しない条件なら、全圧が同じでも X のモル分率が変われば X の分圧が変わり、X の溶解量も変化する。

4. 溶けた気体を気体体積へ換算するときの注意

溶解量と換算気体体積は同じ意味ではない

ヘンリーの法則で分圧を大きくすると、一定温度・一定水量では溶ける物質量は比例して増える。

しかし、溶けた気体を気体として換算した体積は、どの温度・圧力へ換算するかによって変わる。溶解時の分圧そのものを換算圧力として使う場合と、共通の一定圧力へ換算する場合を区別する必要がある。

©ミライコーチング

例題

例題 1

本講の共通データを用いる。20 ℃の水 100 g に、X の分圧 100 kPa を保って十分な時間を置くと、X が 2.00 mmol 溶ける。X のモル質量は $32.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ とする。

水 100 g と温度 20 ℃を保ったまま、X の分圧を 250 kPa にして十分な時間を置く。

1. 最終的に溶ける X の物質量と質量を求めよ。
2. 100 kPa の状態から 250 kPa の状態へ変えたとき、追加で溶ける X の物質量を求めよ。最終的な溶解量との違いも説明せよ。

解答・解説

1.
温度と水量が同じなので、X の溶解物質量は分圧に比例する。250 kPa は 100 kPa の 2.50 倍なので、$2.00 \times 2.50 = 5.00\,\mathrm{mmol}$ となる。

$5.00\,\mathrm{mmol} = 5.00 \times 10^{-3}\,\mathrm{mol}$ だから、質量は $5.00 \times 10^{-3} \times 32.0 = 0.160\,\mathrm{g}$ である。答えは **5.00 mmol、0.160 g** である。

2.
100 kPa では 2.00 mmol、250 kPa では 5.00 mmol 溶けている。 したがって、追加で溶けた量は $5.00 - 2.00 = 3.00\,\mathrm{mmol}$ である。**5.00 mmol は最終的な全溶解量、3.00 mmol は分圧を上げたことで新たに増えた量**である。

例題 2

20 ℃で水 50.0 g を用いる。X の分圧 100 kPa のときと 200 kPa のときを比較し、いずれも十分な X を供給して指定分圧を保ち、十分な時間を置く。

気体として体積へ換算する場合も温度は同じとし、理想気体として近似する。

1. X の分圧 200 kPa のとき、水 50.0 g に溶ける X の物質量と質量を求めよ。
2.「100 kPa から 200 kPa へ分圧を 2 倍にすると、溶けた X をその溶解時と同じ分圧の気体として換算した体積も必ず 2 倍になる」という説明の誤りを説明せよ。また、100 kPa と 200 kPa の各状態での溶解物質量も示せ。

解答・解説

1.
水 50.0 g では、水 100 g の場合の半分だけ溶ける。さらに 200 kPa は 100 kPa の 2 倍なので、$2.00 \times \left(\frac{50.0}{100}\right) \times \left(\frac{200}{100}\right) = 2.00\,\mathrm{mmol}$ である。 質量は $2.00 \times 10^{-3} \times 32.0 = 0.0640\,\mathrm{g}$ となる。答えは **2.00 mmol、0.0640 g** である。

2.
水 50.0 g では、100 kPa で溶ける X は $2.00 \times 0.500 = 1.00\,\mathrm{mmol}$、200 kPa では 2.00 mmol である。

同じ温度で、各溶解時の X 分圧をそのまま換算圧力に用いると、気体体積は $V = nR\frac{T}{p}$ で考えられる。100 kPa から 200 kPa では n も p も 2 倍になるため、換算体積は同じとなり、「必ず 2 倍」は誤りである。

一方、両方を同じ共通圧力へ換算するなら、温度も同じなので体積は物質量に比例し、2.00 mmol の方が 1.00 mmol の 2 倍の体積になる。

例題 3

20 ℃の水 100 g を、X と Y からなる混合気体に接触させる。Y は水に溶けず、X の溶解にも影響しないものとする。水蒸気分圧は無視し、指定した気相条件は外部から供給・放出して一定に保つ。

初めの気相は全圧 200 kPa、X のモル分率 0.250 である。その後、水量と温度を変えず、X の分圧を 25.0 kPa に保った別の気相条件へ変更する。

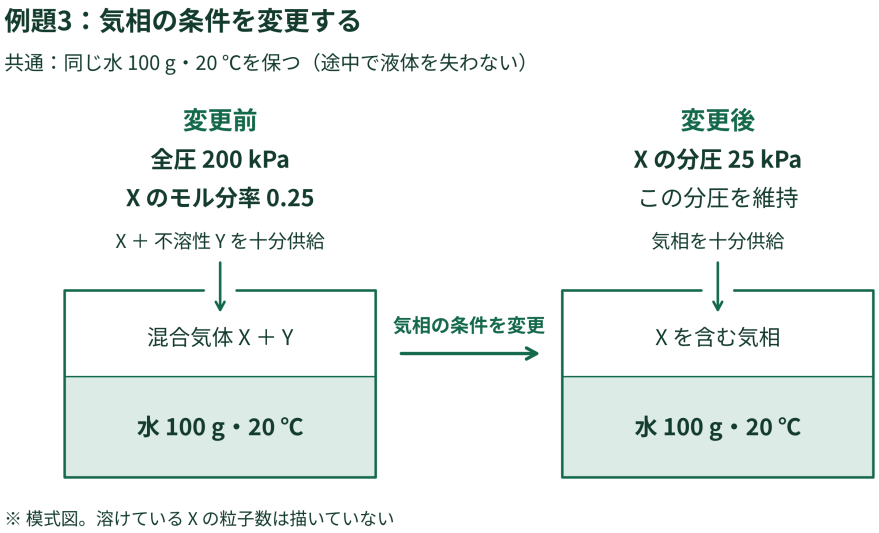


図 2　混合気体から気体 X の分圧を下げる操作の条件。

1. 初めの X の分圧と、水 100 g に溶ける X の物質量を求めよ。
2. X の分圧を 25.0 kPa へ変更して十分な時間を置いた後の溶解物質量と、液体から出ていく X の物質量を求めよ。

解答・解説

1.
X の分圧は、全圧とモル分率から $200 \times 0.250 = 50.0\,\mathrm{kPa}$ である。 50.0 kPa は基準 100 kPa の半分なので、溶解量は $2.00 \times 0.500 = 1.00\,\mathrm{mmol}$ となる。答えは **X 分圧 50.0 kPa、溶解量 1.00 mmol** である。

2.
25.0 kPa は 100 kPa の 0.250 倍なので、最終的な溶解量は $2.00 \times 0.250 = 0.500\,\mathrm{mmol}$ である。初めは 1.00 mmol 溶けていたため、液体から出ていく X は $1.00 - 0.500 = 0.500\,\mathrm{mmol}$ となる。答えは**最終 0.500 mmol、液体から出る量 0.500 mmol** である。

演習問題

以下の演習では、特に断らない限り次の共通条件を用いる。

- 気体 X は水と反応しない仮想的な分子性気体である。
- 温度は 20 ℃に保つ。
- 20 ℃の水 100 g に、X の分圧 100 kPa で X が 2.00 mmol 溶ける。
- X のモル質量は $32.0\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$ である。
- X の分圧は外部気相によって指定値に保ち、十分な時間を置く。
- 水の蒸発・飛散・液体損失はない。
- 25〜300 kPa の範囲でヘンリーの法則が成り立つ。

演習 1

水 100 g に X の分圧 150 kPa を保って十分な時間を置く。

1. 溶ける X の物質量と質量を求めよ。
2. その後、X の分圧を 300 kPa に保ったときの最終的な溶解物質量と、150 kPa の状態から追加で溶ける物質量を求めよ。

演習 2

X の分圧を 200 kPa に保って十分な時間を置く。

1. 水 25.0 g に溶ける X の物質量を求めよ。
2. 同じ 200 kPa で水 75.0 g を用いたときの溶解物質量を求め、水の量に比例して変化する理由を説明せよ。

演習 3

20 ℃の水 100 g を、X と Y からなる混合気体に接触させる。Y は水に溶けず X の溶解にも影響せず、水蒸気分圧は無視する。

初めの混合気体の全圧は 300 kPa、X のモル分率は 0.200 である。

1. X の分圧と、水に溶ける X の物質量を求めよ。
2. 全圧 300 kPa を保ったまま X のモル分率を 0.100 に変えたとき、X の溶解物質量を求めよ。また、全圧だけでは X の溶解量を決められない理由を説明せよ。

演習 4

20 ℃の水 100 g を X の分圧 250 kPa に接触させ、十分な時間を置いた。その後、水量と温度を変えずに X の分圧を 50.0 kPa に保ち、再び十分な時間を置く。

1. 初めと最後に水へ溶けている X の物質量をそれぞれ求めよ。
2. 分圧を下げたことで液体から出ていく X の物質量と質量を求めよ。

©ミライコーチング

演習 5

ヘンリーの法則の適用条件について説明せよ。

1.「20 ℃で X の分圧 100 kPa から、別の温度で 200 kPa へ変えれば、溶解量は必ず 2 倍になる」という説明が不適切な理由を述べよ。
2.「水と強く反応する気体でも、気体の分圧と水中に存在する気体由来物質の総量は、いつでも同じ単純な比例関係になる」という説明が不適切な理由を述べよ。

演習問題の解答・解説

解答 1

1.

150 kPa は基準の 100 kPa の 1.50 倍なので、溶解物質量は $2.00 \times 1.50 = 3.00\,\mathrm{mmol}$ である。 質量は $3.00 \times 10^{-3} \times 32.0 = 0.0960\,\mathrm{g}$ となる。答えは **3.00 mmol、0.0960 g** である。

2.

300 kPa は 100 kPa の 3.00 倍なので、最終的な溶解量は $2.00 \times 3.00 = 6.00\,\mathrm{mmol}$ である。 150 kPa では 3.00 mmol 溶けていたため、追加で溶ける量は $6.00 - 3.00 = 3.00\,\mathrm{mmol}$ となる。答えは**最終 6.00 mmol、追加 3.00 mmol** である。

解答 2

1.

200 kPa では水 100 g に $2.00 \times 2.00 = 4.00\,\mathrm{mmol}$ の X が溶ける。 水 25.0 g は 100 g の 1/4 なので、$4.00 \times 0.250 = 1.00\,\mathrm{mmol}$ となる。答えは **1.00 mmol** である。

2.

水 75.0 g は 100 g の 0.750 倍なので、$4.00 \times 0.750 = 3.00\,\mathrm{mmol}$ である。

同じ気体・同じ温度・同じ分圧で希薄溶液として扱えるなら、水の量が増えると同じ濃度で保持できる気体の総量も比例して増える。答えは **3.00 mmol** である。

解答 3

1.

X の分圧は $300 \times 0.200 = 60.0\,\mathrm{kPa}$ である。 60.0 kPa は 100 kPa の 0.600 倍なので、溶解量は $2.00 \times 0.600 = 1.20\,\mathrm{mmol}$ となる。答えは **X 分圧 60.0 kPa、溶解量 1.20 mmol** である。

2.

X の新しい分圧は $300 \times 0.100 = 30.0\,\mathrm{kPa}$ である。したがって、溶解量は $2.00 \times 0.300 = 0.600\,\mathrm{mmol}$ となる。

全圧が同じでも、X のモル分率が変われば X の分圧も変わる。ヘンリーの法則で X の溶解量に対応するのは全圧ではなく X 自身の分圧なので、答えは **0.600 mmol** である。

解答 4

1.

250 kPa では、溶解量は $2.00 \times 2.50 = 5.00\,\mathrm{mmol}$ である。 50.0 kPa では、溶解量は $2.00 \times 0.500 = 1.00\,\mathrm{mmol}$ である。答えは**初め 5.00 mmol、最後 1.00 mmol** となる。

2.

液体から出る量は、初めと最後の差なので $5.00 - 1.00 = 4.00\,\mathrm{mmol}$ である。 質量は $4.00 \times 10^{-3} \times 32.0 = 0.128\,\mathrm{g}$ となる。答えは **4.00 mmol、0.128 g** である。

解答 5

1.

ヘンリーの法則で「分圧に比例する」と比較できるのは、温度を一定にした条件である。

温度が変わると気体の溶けやすさ自体が変化し、分圧と溶解量を結ぶ比例係数も同じとは限らない。したがって、100 kPa から 200 kPa へ変わったことだけを理由に、別温度での溶解量を 2 倍とすることはできない。

2.

水と強く反応する気体では、溶けた気体が水中で別の化学種へ変化し、気体分子として溶けるだけの場合とは異なる関係になることがある。

したがって、本講で扱った単純な比例関係を、反応性の強い気体へ条件確認なしに適用してはいけない。気体と溶媒の反応や適用範囲を確認する必要がある。

©ミライコーチング